



HAL
open science

Poudres et films à base d'oxyde de tungstène WO₃ pour applications photoniques : photochromisme et électrochromisme

Marie Bourdin

► To cite this version:

Marie Bourdin. Poudres et films à base d'oxyde de tungstène WO₃ pour applications photoniques : photochromisme et électrochromisme. Matériaux. Université de Bordeaux; Université Laval (Québec, Canada), 2020. Français. NNT : 2020BORD0013 . tel-03571426

HAL Id: tel-03571426

<https://theses.hal.science/tel-03571426v1>

Submitted on 14 Feb 2022

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 EN COTUTELLE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
ET DE L'UNIVERSITÉ LAVAL**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES DE L'UNIVERSITÉ DE
BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE DE L'UNIVERSITÉ LAVAL

SPÉCIALITÉ : Chimie et Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Marie BOURDIN

**Poudres et films à base d'oxyde de tungstène WO_3 pour
des applications photoniques : Photochromisme et
électrochromisme**

Sous la direction de Manuel GAUDON, Younès MESSADDEQ
et Thierry CARDINAL

Soutenue le 13 Février 2020

Membres du jury :

Mme. PEYRATOUT, Claire
M. GACOIN, Thierry
M. NALIN, Marcelo
Mme. RITCEY, Anna
M. GAUDON, Manuel
M. MESSADDEQ, Younès
M. CARDINAL, Thierry

Professeure des Universités – Université de Limoges
Directeur de recherche – Polytechnique Paris
Professeur Universidade Estadual Paulista
Professeure – Université Laval
Maître de Conférences – Université de Bordeaux
Professeur – Université Laval
Directeur de recherche – ICMCB

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Examineur
Examineur
Invité

Résumé

Dans cette étude, la synthèse en milieu polyol est utilisée afin d'obtenir des oxydes de tungstène nanostructurés et présentant une légère sous-stœchiométrie en oxygène (WO_{3-x}). Cette sous-stœchiométrie associée à la présence d'ions W^{5+} donne lieu à une coloration bleue soutenue de la poudre. Les traitements thermiques des particules à différentes températures ou sous différentes atmosphères permettent de contrôler « à façon » la sous-stœchiométrie en oxygène et donc leurs propriétés optiques (et leur couleur) ; leur teinte allant du jaune pâle pour les composés recuits sous une atmosphère oxydante et ne possédant plus que des ions W^{6+} , au noir pour des particules recuites sous une atmosphère réductrice conduisant à la présence d'électrons libres. Les propriétés électrochromes et photochromes ont été caractérisées après dépôt de films épais ou minces. Les films épais de particules bleues, noires et jaunes montrent des électroactivités différentes lors de l'application d'un courant électrique. Les films issus des particules bleues sous-stœchiométriques en oxygène, présentent une forte variation de couleur allant du blanchâtre au bleu foncé lors de l'insertion d'ions Li^+ , et la formation d'ions W^{5+} , lors de l'application du courant électrique. L'étude des films minces obtenus à partir des mêmes particules de WO_{3-x} révèle quant à elle une étonnante capacité de nos films à absorber dans le domaine du visible (forte coloration bleue du film) et du proche infrarouge lors de la photoréduction des ions W^{6+} en ions W^{5+} sous irradiation UV. Un traitement des courbes de transmission permet de montrer que, dans ce type de film, le photochromisme est associé à trois phénomènes d'absorption, d'énergies différentes, provenant à la fois de deux énergies liées à l'intervalence entre W^{6+} et W^{5+} (phénomène « polaronique ») et de la formation d'un gaz électronique sous irradiation (phénomène plasmonique). L'étude sur la réversibilité du phénomène a de plus montré une très bonne aptitude de nos films à se réoxyder (se décolorer) à l'air ambiant sans avoir recours à un traitement thermique ou chimique. Enfin, la réalisation de films « sandwich » obtenus en superposant des couches de WO_{3-x} et une couche de matrice amorphe de Ta_2O_5 a permis de mettre en avant une variation de l'absorbance uniquement dans le proche infrarouge sous irradiation UV. Dans ce cas, le traitement des données de spectroscopie optique révèle que le photochromisme se décompose uniquement en deux phénomènes polaroniques, le phénomène plasmonique, associé à la formation d'un gaz électronique avec l'irradiation étant supprimé par la présence de Ta_2O_5 .

Abstract

In this study, polyol synthesis is used in order to obtain nanostructured tungsten oxides with a slight oxygen sub-stoichiometry (WO_{3-x}). Due to the presence of W^{5+} ions to compensate the sub-stoichiometry of oxygen, the particles powder exhibit a characteristic blue color. The heat treatments of these particles at different temperatures or under different atmospheres allow the modification of their chemical composition and so their optical properties, therefore their color; their hue is ranging from pale yellow for compounds annealed under an oxidizing atmosphere and having only W^{6+} ions, to black for particles annealed under a reducing atmosphere creating free electrons. Electrochromic and photochromic properties have been characterized on thick or thin films. Thus, the thick films obtained from blue, black and yellow particles show different electroactivities when an electric current is applied. Films from blue particles show a strong variation in color from whitish to dark blue during the insertion of Li^+ ions, associated with W^{5+} ions creation for charge compensation, while the electric current is applied. The study of the thin films obtained using the same WO_{3-x} nanoparticle reveals an astonishing capacity of our films to absorb in the visible range (strong blue coloration of the film) and the near infrared during the photoreduction of the W^{6+} ions into W^{5+} ions under irradiation UV. The absorption curves show that, in this type of film, photochromism is associated with three phenomena with different absorption energies combining two intervalence mechanism between W^{6+} and W^{5+} (polaron) and the formation of an electronic gas under irradiation (plasmon). The study on the reversibility of the phenomenon has also shown a very good ability of our films to reoxidize (discolour) under an ambient air atmosphere without any thermal or chemical treatment. Finally, the elaboration of “sandwich” films obtained by superimposing layers of WO_{3-x} and a layer of amorphous Ta_2O_5 highlighted the possibility to obtain a photochromic behavior limited to the near infrared under UV irradiation. In this case, the optical spectroscopic studies reveal that photochromism is composed of only two phenomena, the phenomenon associated with the formation of an electronic gas with irradiation being suppressed by the presence of Ta_2O_5 .

Sommaire

Résumé	iii
Abstract.....	iii
Sommaire.....	ivv
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux	xivv
Remerciements	xv
Introduction générale	1
Chapitre I : Introduction bibliographique.....	5
I.1. Contexte	5
I.2. Le trioxyde de tungstène	8
I.2.1. Structure	8
I.2.2. Voies de synthèse	13
I.2.3. Propriétés et applications	19
I.3. Mise en forme : des poudres aux films composites	23
I.3.1. Réalisation de films de WO ₃	23
I.3.2. Incorporation de particules de WO ₃ au sein de matrices amorphes.....	28
I.4. Contexte des laboratoires liés à l'étude.....	37
Bilan du chapitre.....	38
Références	39
Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de WO _{3-x} ...	51
II.1. Elaboration et caractérisation des nanoparticules de WO _{3-x} issues de la voie polyol	51
II.1.1. Synthèse	51
II.1.2. Caractérisations structurales, morphologique et chimiques	53

II.1.3. Propriétés optiques.....	77
II.2. Modulation de la sous-stœchiométrie des nanoparticules	79
II.2.1. Influence de la température de traitement thermique à atmosphère fixe	79
II.2.2. Influence de l'atmosphère de traitement thermique à température fixe	83
II.2.3. Conclusion sur les expériences de modulation de la stœchiométrie W/O des composés	87
II.3. Propriétés photochromes des poudres.....	88
Conclusion du chapitre	93
Références	94
Chapitre III : Des films électrochromes et photochromes.....	98
III.1. Elaboration des films	98
III.1.1. Films épais.....	98
III.1.2. Films minces.....	103
III.1.3. Films composites	118
III.2. Electrochromisme	130
III.2.1. Voltampérométrie.....	130
III.2.2. Chronoampérométrie	132
III.2.3. Mesures optiques	135
III.2.4. Conclusion sur l'électrochromisme	139
III.3. Photochromisme	141
III.3.1. Irradiation des films à 254 nm.....	141
III.3.2. Irradiation des films à haute fluence à 325 nm.....	156
III.3.3. Conclusion sur le photochromisme	168
Conclusion du chapitre	171
Références	173
Conclusion générale et perspectives	175

Annexes.....	180
Annexe 1 : Diffraction des rayons X.....	180
Annexe 2 : Analyse thermogravimétrique.....	181
Annexe 3 : Microscopie électronique en transmission.....	181
Annexe 4 : Microscopie électronique à balayage.....	183
Annexe 5 : Résonance paramagnétique électronique.....	184
Annexe 6 : Spectrométrie photoélectronique X.....	185
Annexe 7 : Mesures magnétiques par SQUID.....	186
Annexe 8 : Spectrophotomètre UV-visible-PIR.....	187
Annexe 9 : Profilométrie.....	189
Annexe 10 : Potentiel Zêta.....	191
Annexe 11 : Diffusion quasi élastique de la lumière.....	192

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1 : Exemples d'applications des matériaux « X chromes », poudre piézochrome [1], fenêtres électrochromes [2], tasse thermosensible [3], encre de sécurité ou verres photosensibles.....	5
Figure I.2 : Représentation de la structure WO ₃ . a) Structure cubique idéale. b) Octaèdre de WO ₆ . [29].....	8
Figure I.3 : Représentation des différentes phases hydratées de WO ₃ . a) WO ₃ .2H ₂ O b) WO ₃ .H ₂ O c) WO ₃ .0,5H ₂ O d) WO ₃ .0,33H ₂ O	10
Figure I.4 : Représentation d'un motif de sites octaédriques en projection selon les axes a, b et c dans la structure monoclinique de WO ₃ (i, ii et iii, respectivement) et représentation moyenne équivalente en structure pseudo-cubique (iv).....	11
Figure I.5 : Structure électronique de WO ₃ monoclinique obtenue par DFT.....	12
Figure I.6 : Clichés de microscopie électronique à balayage de particules de WO ₃ obtenues par voie hydrothermale en utilisant différents surfactants. a) nanoparticules, b) plaquettes, c) aiguilles, d) « roses des sables » [56].	14
Figure I.7 : Clichés de microscopie électronique à balayage de particules d'Ag synthétisées dans l'éthylène glycol. a) en présence d'eau, b) en absence d'eau [66]. ...	16
Figure I.8 : Clichés de microscopie électronique à balayage de différentes morphologies de ZnO obtenues en voie polyol avec comme solvant : a) l'éthylène glycol, b) le glycérol, c) le diéthylène glycol [67].	16
Figure I.9 : Schéma du montage expérimental d'une synthèse polyol.....	17
Figure I.10 : Morphologie des particules de ZnO élaborées dans du DEG à 160°C : a) cliché MEB, b) cliché MET, c) schéma descriptif d'un agrégat, et d) d'une cristallite [70].	18
Figure I.11 : Clichés MET de poudres de a et b) V ₂ O ₅ , c et d) VO ₂ , e et f) V ₂ O ₃ [71]. .	19
Figure I.12 : Schéma illustrant les différents niveaux électroniques, bande de conduction (BC) et bande de valence (BV), des films d'oxyde de tungstène à l'état incolore (à gauche) et coloré (à droite).....	21
Figure I.13 : Stabilisation d'une particule a) par voie électrostatique. b) par voie stérique.	25

Figure I.14 : a) Schéma des étapes du dip-coating [106]. b) Schéma illustrant l'écoulement gravitationnel du sol et l'évaporation du solvant au cours de l'étape du retrait du substrat [105].	27
Figure I.15 : Schéma explicatif de la méthode de dépôt par doctor blade	28
Figure I.16 : a) Diffusion isotrope de Rayleigh et b) diffusion de Mie vers l'avant	30
Figure I.17 : Evolution de l'intensité totale diffusée en fonction de m et schéma de particules dispersées dans une matrice.	31
Figure I.18 : Réactions d'hydrolyse et de condensation d'un alcoxyde métallique par alcoxylation ou oxalation.	32
Figure I.19 : Schéma des différents produits pouvant être obtenus par sol-gel.	33

Chapitre II :

Figure II.20 : Schéma du montage expérimental de la synthèse polyol.	52
Figure II.21 : Photo des trois produits WO _{3-x} -brut, WO _{3-x} -argon et WO ₃ -air	52
Figure II.22 : Diffractogrammes des poudres a) WO _{3-x} -brut, b) WO _{3-x} -argon et c) WO ₃ -air.	53
Figure II.23 : Affinements Le Bail de a) WO ₃ -air et b) WO _{3-x} -brut avec un seul paramètre de maille et c) avec trois paramètres de mailles.	54
Figure II.24 : ATG de WO _{3-x} -brut a) sous argon et b) sous air	57
Figure II.25 : Diffractogramme sur le produit issu de l'analyse ATG après traitement thermique réducteur (sous argon).	59
Figure II.26 : ATG de WO _{3-x} -argon sous air	61
Figure II.27 : Clichés MET des poudres à différents grandissements. a) WO ₃ -air, b) WO _{3-x} -argon et c) WO _{3-x} -brut.	62
Figure II.28 : Images MET de WO _{3-x} -argon juste au début de l'observation (images de gauche) et après quelques minutes d'irradiation électronique (images de droite).	63
Figure II.29 : Images MET haute résolution de certaines cristallites en forme de bâtonnets de WO _{3-x} -argon après quelques minutes d'irradiation électronique.	64
Figure II.30 : Spectre RPE à basse température (5 K) des poudres WO ₃ -air, WO _{3-x} -brut et WO _{3-x} -argon.	66
Figure II.31 : Représentation schématique des échantillons WO _{3-x} -brut et WO _{3-x} -argon, avec représentation cristallographique simplifiée et diagrammes de bande d'énergie associés.	68

Figure II.32 : Spectres XPS haute résolution de W4f (a, b, c) et de O1s (a', b', c') dans des poudres de WO ₃ . a) WO ₃ -air, b) WO _{3-x} -argon, c) WO _{3-x} -brut.....	70
Figure II.33 : Mesures magnétiques par SQUID pour a) WO _{3-x} -brut et b) WO _{3-x} -argon	73
Figure II.34 : Réflexion diffuse et paramètres colorimétriques L* a* b* des poudres. a) WO ₃ -air, b) WO _{3-x} -brut, et c) WO _{3-x} -argon.....	78
Figure II.35 : Diffractogrammes des particules synthétisées et recuites sous air à différentes températures : a) WO _{3-x} -brut, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400°C, f) 600°C.....	80
Figure II.36 : Spectres RPE à température ambiante des poudres recuites sous air à différentes températures.	81
Figure II.37 : Réflexion diffuse et paramètres colorimétriques L* a* b* des poudres recuites à différentes températures. a) WO _{3-x} -brut, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400°C et f) 600°C.	82
Figure II.38 : Diffractogrammes des poudres recuites à 600°C avec différentes PO ₂ . a) air, b) 10 ⁻² bar, c) 10 ⁻³ bar, d) 10 ⁻⁴ bar et e) argon	84
Figure II.39 : Spectres RPE à basse température des échantillons obtenus après un traitement thermique à 600°C sous différentes atmosphères.	85
Figure II.40 : Réflexion diffuse et paramètres colorimétriques L* a* b* des poudres recuites sous différentes atmosphères. a) air, b) 10 ⁻² bar, c) 10 ⁻³ bar, d) 10 ⁻⁴ bar, et e) argon.	87
Figure II.41 : Comportement photochromique des échantillons WO ₃ -air, WO _{3-x} -brut et WO _{3-x} -argon, après différents temps d'irradiation UV (254 nm). a) Comparaison des trois échantillons avant et après 90 min d'irradiation. b) Etude cinétique du comportement photochromique de WO _{3-x} -brut.	88
Figure II.42 : Comportement photochromique de deux poudres. a) poudre recuite à 10 ⁻³ bar et b) poudre WO _{3-x} -brut.....	90
Figure II.43 : Evolution de la réflexion normalisée à 500 nm a) pour la poudre recuite à 10 ⁻³ bar, b) pour WO _{3-x} -brut.....	91
Figure II.44 : Réversibilité du comportement photochromique de WO _{3-x} -brut après 15 min d'irradiation à 254 nm : a) spectres de réflexion diffuse pour différents temps après l'irradiation ; b) évolution de la réflexion normalisée à 500 nm après arrêt de l'irradiation	92

Chapitre III :

Figure III.45 : Schéma représentatif de la technique de dépôt par doctor blade.	99
Figure III.46 : Photographies des films obtenus par doctor blade. a) WO _{3-x} -brut, b) WO _{3-x} -argon, c) WO _{3-x} -air.....	99
Figure III.47 : Diffractogramme d'un film et de la poudre de WO _{3-x} -brut	100
Figure III.48 : Images MEB de la surface d'un film de de WO _{3-x} -brut obtenu par doctor blade.	101
Figure III.49 : Rugosité d'un film de de WO _{3-x} -brut obtenu par doctor blade	101
Figure III.50 : Epaisseur d'un film de de WO _{3-x} -brut.	102
Figure III.51 : Suspension de de WO _{3-x} dans l'éthanol. a) juste après agitation, b) après 8h sans agitation.	103
Figure III.52 : Courbe représentant l'évolution du potentiel des particules de WO _{3-x} -brut en fonction du pH de la solution de suspension.	104
Figure III.53 : Distributions en taille des suspensions d'oxydes de tungstène avec ou sans pré-protonation des surfaces de particules.....	106
Figure III.54 : Schéma illustratif du procédé de dépôt par dip coating [3]	107
Figure III.55 : a) Spectres de transmission et photographies des films de WO _{3-x} issus de la suspension à 86 g/L b) sur fond noir et ,c) sur texte.....	108
Figure III.56 : Images MEB des films de WO _{3-x} issus de la suspension à 86 g/L.	109
Figure III.57 :a) Spectres de transmission et photographies des films de WO _{3-x} issus de la suspension protonée à 86 g/L b) sur fond noir et c) sur texte.....	110
Figure III.58 : Images MEB des films de WO _{3-x} issus de la suspension protonée à 86 g/L.	111
Figure III.59 : Epaisseurs des films de WO _{3-x} issus d'une suspension protonée à 86g/L.	112
Figure III.60 : a) Spectres de transmission et photographies des films de WO _{3-x} issus de la suspension modifiée à 180 g/L b) sur fond noir et c) sur texte.....	113
Figure III.61 : Images MEB des films de WO _{3-x} issus de la suspension modifiée à 180 g/L.....	114
Figure III.62 : a) Spectres de transmission et photographies des films de WO _{3-x} issus de la suspension modifiée à 134 g/L b) sur fond noir et c) sur texte.....	115
Figure III.63 : Images MEB des films de WO _{3-x} issus de la suspension modifiée à 134 g/L.....	116

Figure III.64 : a) Spectres de transmission et b) photographies des films de WO_{3-x} séchés par différentes méthodes.....	117
Figure III.65: Images MEB des films de WO_{3-x} séchés par différentes méthodes.....	117
Figure III.66 : Evolution du comportement d'un sol selon le pH du milieu.	119
Figure III.67 : Spectres de transmission des films de Ta_2O_5	120
Figure III.68 : Courbe de transmittance et enveloppes supérieure (T_M) et inférieure (t_m)[7].	121
Figure III.69 : Images MEB du film de Ta_2O_5 à une couche.	122
Figure III.70 : Evolution de l'épaisseur des films de Ta_2O_5	123
Figure III.71 : Chélation de l'alcoxyde de titane par l'acide acétique.....	124
Figure III.72 : Chélation de l'alcoxyde de titane par l'acétylacétone. a) chélation simple, b) chélation double.	125
Figure III.73 : a) Spectres de transmission et photographies des films composites de WO_{3-x}/Ta_2O_5 à 85 g/L b) sur fond noir et c) sur texte.	126
Figure III.74 : Images MEB des films composites de WO_{3-x}/Ta_2O_5 à 85 g/L.....	127
Figure III.75 : a) Spectres de transmission et photographies des films sandwich de $WO_{3-x} + Ta_2O_5$ b) sur fond noir et c) sur texte.	128
Figure III.76 : Images MEB des films sandwich de $WO_{3-x} + Ta_2O_5$	129
Figure III.77 : a) Tension appliquée au cours d'un cycle : signal triangulaire et b) voltampérogramme associé pour un matériau quelconque.....	130
Figure III.78 :a) Voltampérogrammes du cinquième cycle pour les trois films. b) Evolution du voltampérogramme de WO_{3-x} -brut au cours des 30 premiers cycles.....	131
Figure III.79 : a) Exemple de signal carré pour la tension appliquée et b) chronoampérogramme associé.	133
Figure III.80 : a)Chronoampérogrammes du cinquième cycle pour les trois films. b) Evolution du chronoampérogramme de WO_{3-x} -brut au cours des premiers cycles.....	134
Figure III.81 : Film de WO_{3-x} -brut a) oxydé (décoloré) et b) réduit (coloré).....	135
Figure III.82 : Transmittance in situ du film WO_{3-x} -brut/LiTFSI dans EMITFSI/Pt vs SCE enregistrée à 550 nm avec une plage cyclique de -1 V à +1 V: a) sur les 60 premiers cycles, b) focus sur un cycle unique.	136
Figure III.83 : Transmittance in situ du film WO_{3-x} -brut/LiTFSI dans EMITFSI/Pt vs SCE enregistrée à 1000 nm avec une plage cyclique de -1 V à +1 V : a) sur les 60 premiers cycles, b) focus sur un cycle unique.	137

Figure III.84 : a) Réflexion diffuse sur film WO _{3-x} -brut, à l'état coloré et blanchi, réalisée sur un fond noir et un fond blanc. Schéma des différents phénomènes optiques pour le film b) sur un fond noir et c) sur un fond blanc.....	138
Figure III.85 : a) Evolution des spectres de transmission du film au cours de l'irradiation. b) couleur du film avant irradiation, c) couleur du film après 1h d'irradiation.....	142
Figure III.86 : Simulation par une gaussienne des spectres après a) 10 secondes d'irradiation et b) 2h30 d'irradiation.	143
Figure III.87 : Dé-sommation par deux gaussiennes des spectres après a) 10 secondes d'irradiation et b) 2h30 d'irradiation. Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.....	144
Figure III.88 : Dé-sommation par trois gaussiennes des spectres après a) 10 secondes d'irradiation et b) 2h30 d'irradiation. Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.....	145
Figure III.89 : Evolution de l'absorbance du film de WO _{3-x} seul au cours du temps d'irradiation.	147
Figure III.90 : Evolution de l'absorbance au cours du temps d'irradiation. a) à 1 eV (1200 nm) en échelle logarithmique, et c) en échelle linéaire b) à 2 eV (600 nm) en échelle logarithmique et d) en échelle linéaire. Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.....	148
Figure III.91 : Illustration de la photo-réduction de surface dans le premiers temps d'irradiation suivie, dans un second temps, de la diffusion électronique vers le volume du matériau.	149
Figure III.92 : Evolution des spectres de transmission au cours de l'irradiation dans a) une atmosphère séchée, b) à l'atmosphère ambiante, c) atmosphère sèche et ambiante avant et après irradiation.	150
Figure III.93 : Evolution de l'absorbance à 1200nm au cours du temps d'irradiation pour des films irradiés sous une atmosphère séchée ou ambiante.	151
Figure III.94 : Evolution de l'absorbance à 1200 nm après plusieurs heures sans irradiation sur 3 cycles d'irradiation.....	152
Figure III.95 : Evolution des spectres de transmission du film sandwich au cours de l'irradiation par une lampe UV à 254 nm.....	153
Figure III.96 : Dé-sommation par deux gaussiennes des spectres après a) 10 secondes d'irradiation et b) 2h d'irradiation. Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.....	154

Figure III.97 : Evolution de l'absorbance du film de type « sandwich » au cours du temps d'irradiation par la lampe à 254 nm.....	155
Figure III.98 : Evolution de l'absorbance du film sandwich à 1 eV (1200 nm) au cours du temps d'irradiation.....	156
Figure III.99 : Evolution des spectres de transmission du film au cours de l'irradiation par un laser à 325 nm.....	157
Figure III.100 : Evolution de l'absorbance au cours du temps d'irradiation d'un film de WO _{3-x} seul irradié à 325 nm.	158
Figure III.101 : Evolution de l'absorbance au cours du temps d'irradiation. a) à 1 eV (1200 nm), b) à 2 eV (600 nm).....	159
Figure III.102 : Evolution des spectres de transmission du film préalablement irradié à 325 nm après plusieurs heures sans irradiation.	160
Figure III.103 : Evolution de l'absorbance du film de WO _{3-x} seul après 2h d'irradiation à l'aide du laser à 325 nm.....	161
Figure III.104 : Evolution de l'absorbance au cours du temps après plusieurs heures sans irradiation à 325 nm. a) à 1 eV (1200 nm), b) à 2 eV (600 nm). Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.	162
Figure III.105 : Evolution des spectres de transmission du film sandwich au cours de l'irradiation par un laser à 325 nm.....	163
Figure III.106 : Evolution de l'absorbance du film de type « sandwich » au cours de l'irradiation par le laser 325 nm.	164
Figure III.107 : Evolution de l'absorbance du film sandwich à 1 eV (1200 nm).au cours de l'irradiation à 325 nm.	165
Figure III.108 : Evolution des spectres de transmission du film sandwich préalablement irradié à 325 nm après plusieurs heures sans irradiation.	166
Figure III.109 : Evolution de l'absorbance du film type « sandwich » au cours de la relaxation après 1h30 d'irradiation par le laser 325 nm.	167
Figure III.110 : Evolution de l'absorbance du film sandwich à 1 eV (1200 nm) au cours du temps après plusieurs heures sans irradiation à 325 nm. Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.	167

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les différentes structures de WO_3	9
Tableau I.2 : Comparaison des différentes méthodes de mise en forme des films.....	24
Tableau I.3 : Comparaison des différents alcoxydes métalliques pouvant servir dans l'étude.....	35
Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des constantes de Weiss et de Curie de WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon.....	74
Tableau III.1 : Taux d'insertion/désinsertion de l'ion Li^+ (x) dans les films WO_{3-x} -brut, WO_{3-x} -argon et WO_3 -air.....	132

Remerciements

Ce travail a été réalisé en cotutelle au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) de l'Université de Bordeaux en France et du Centre d'Optique, Photonique et Laser (COPL) de l'Université Laval, à Québec Canada. Je tiens donc à remercier Messieurs Mario Maglione et Réal Vallée, tous deux directeurs respectivement de l'ICMCB et du COPL de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je remercie grandement Claire Peyratout de l'Université de Limoges et Thierry Gacoin de Polytechnique Paris, tous deux rapporteurs d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je remercie également Anna Ritcey et Marcelo Nalin d'avoir examiné mes travaux. Bien entendu, ces travaux n'auraient pu avoir lieu sans l'encadrement de mes Directeurs de thèse, Manuel Gaudon et Thierry Cardinal de l'Université de Bordeaux et Younès Messaddeq de l'Université Laval, qui m'ont accompagnée et guidée au cours de ces années, à travers les réunions (fréquemment sur Skype) et qui m'ont permis d'être autonome dans mes travaux.

Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de ces années, tant à l'ICMCB grâce à Eric Lebraud pour la DRX, Mathieu Duttine pour la RPE, Sonia Buffière et François Weill pour les mesures TEM et TEMHR, Christine Labrugère pour la XPS, Aline Rougier et Issam Mjejri pour les mesures électrochimiques, Alexandre Fargues pour la spectroscopie, Nicolas Penin et Sébastien Fourcade pour les traitements thermiques sous atmosphères spéciales, Etienne Durand pour les ATG ; qu'au COPL grâce au soutien de toute l'équipe technique composée de Nicolas Grégoire, Steeve Morency, Stéphane Gagnon, Patrick Larochelle ainsi que Guillaume Salek et Sandra Messaddeq pour leurs conseils et encadrements.

Une petite note spéciale pour Simon Lachance, responsable de la propreté des laboratoires du COPL avec qui j'ai souvent discuté et rigolé lors de mes longues journées en salle blanche.

Je remercie aussi mes stagiaires Arnaud Dandre, Emmanuel Dos Santos et Tristan Marguerez qui m'ont bien aidée dans mon travail de recherche.

Je remercie bien évidemment mes deux groupes de recherche qui m'ont accueillie à tour de rôle, le groupe 3 de l'ICMCB : Tea Skopak, Clément Strutynski, Inès Andron, Tiphaine Bazin, Théo Guérineau, Simon Guene-Girard, Florian Calzavara, Evelyne

Fargin, Julia Courtois, Benoît Glorieux, Sylvain Danto, Alexandre Fargues, Brice Mutelet, Béatrice Serment, Etienne Durand, Alain Demourgues, Sandrine Quillateau, Carole Malburet, Yannick Petit, Alain Garcia, Véronique Jubera.

Et le groupe de Younès Messaddeq à Québec : Brice Bellanger, Emeline Baudet, Wagner Correr, Nathaly Colmenares, Thomas Meyneng, Mohamed El Amraoui, Matthieu Chazot, Nicolas Grégoire, Annie-Kim Landry, Simon Dubuis, Olivier Boily, Goeffrey Louvet, Yannick Ledemi, Mourad Roudjane, Julie Fréchette, Michelle Bernier.

Je remercie enfin mes amis et ma famille qui m'ont encouragée et soutenue pendant les moments difficiles qui peuvent arriver au cours d'une thèse.

Pour finir je remercie Gaëtan qui a supporté mes périples entre France et Canada et qui m'aide à garder le cap depuis l'école.

Je dédie ce travail à mon grand-père Claude Giroux qui m'a toujours poussé à devenir Docteur en Médecine mais qui aurait été très fier de me savoir Docteur en Sciences des Matériaux.

Introduction générale

Les oxydes de tungstène sont connus et étudiés depuis de nombreuses années et trouvent leurs applications dans les capteurs à gaz ou bien les dispositifs électrochromes. Leur utilisation dans les dispositifs électrochromes reste toutefois majoritaire et on les retrouve de nos jours de plus en plus dans les bâtiments, l'automobile ou encore l'aviation pour confectionner des vitrages dits « intelligents ».

Ces oxydes sont également connus pour leur propriété photochrome, mais cette dernière étant de cinétique de coloration lente et avec une réversibilité vers l'état incolore extrêmement lente, par rapport à l'électrochromisme, est peu utilisée. Pourtant, si l'on arrivait à optimiser les contrastes et les cinétiques de transformation entre état coloré et décoloré de tels oxydes, cela permettrait l'élaboration de panneaux photochromiques de coût plus que concurrentiel par rapport aux panneaux électrochromes. Pour le moment les verres photochromiques sont encore cantonnés aux petites surfaces, très principalement les verres de lunettes.

Dans cette étude, nous avons donc fait le choix :

- d'étudier plus en détails la propriété photochromique de l'oxyde de tungstène en passant par l'élaboration de nanoparticules à partir de la méthode polyol développée à l'ICMCB pour les oxydes de métaux de transition,
- de mettre à profit le savoir-faire des équipes du COPL, notamment autour de la synthèse par voie sol-gel de matrices amorphes, pour élaborer des composites matrices vitreuses - nanoparticules métalliques, avec une mise en forme qui permette une application directe de tels composites en tant que films photochromes.

Le manuscrit comporte trois chapitres :

Le premier chapitre présente un état de l'art se rapportant au trioxyde de tungstène, à sa structure, aux différentes méthodes de synthèse répertoriées dans la littérature et en abordant ses différentes propriétés et applications comme ses propriétés « X-chromes » que sont l'électrochromisme et le photochromisme. Ce chapitre aborde également les différentes méthodes connues pour obtenir des films épais ou minces de WO_3 . Enfin, dans une dernière partie, une rapide revue de la littérature concernant la mise en forme de films

composites par le procédé sol-gel est réalisée, en insistant sur les critères nous ayant permis de choisir Ta₂O₅ comme matrice hôte pour nos composites.

Le second chapitre porte sur la synthèse de particules par la méthode polyol ainsi que sur la caractérisation des poudres obtenues. La synthèse polyol permettant l'obtention de particules nanométriques et sous-stœchiométriques en oxygène, une première partie de l'étude est concentrée sur l'évaluation de cette sous-stœchiométrie en comparant notamment un composé issu directement de la synthèse (précipitation suivie d'un simple séchage) et de deux composés recuits dans des atmosphères riches en oxygène et pauvre en oxygène, respectivement. Dans un second temps, une attention particulière est apportée à la température de recuit puis à l'atmosphère de recuit afin de déterminer quels paramètres influencent la sous-stœchiométrie et donc les propriétés optiques des matériaux. Enfin, des premiers tests d'irradiation des poudres permettent d'évaluer les propriétés photochromes de nos matériaux, encore sous leur forme pulvérulente.

Pour finir, le dernier chapitre traite de la réalisation de films épais et minces puis de la caractérisation détaillée de leurs propriétés électrochromes et photochromes. Les films épais obtenus par la méthode « doctor blade » à partir des poudres de référence remises en suspension dans l'éthanol permettent d'évaluer les propriétés électrochromes des échantillons dont la stœchiométrie en oxygène varie. La technique de « dip-coating » est employée pour élaborer des films minces après stabilisation d'une suspension de nanoparticules de tungstène dans l'éthanol et des films « composites » obtenus par superposition de film de WO₃ et de Ta₂O₅. Les propriétés photochromes de ces films « composites » sont comparées à celles de films minces d'oxyde de tungstène seul.

Chapitre I :

Introduction bibliographique

Chapitre I : Introduction bibliographique

I.1. Contexte	5
I.2. Le trioxyde de tungstène	8
I.2.1. Structure	8
I.2.2. Voies de synthèse	13
I.2.3. Propriétés et applications	19
I.2.3.1. Electrochromisme.....	20
I.2.3.2. Photochromisme.....	21
I.3. Mise en forme : des poudres aux films composites	23
I.3.1. Réalisation de films de WO ₃	23
I.3.1.1. Suspensions	24
I.3.1.2. Dépôt par dip-coating.....	26
I.3.1.3. Dépôt par doctor-blade.....	28
I.3.2. Incorporation de particules de WO ₃ au sein de matrices amorphes	28
I.3.2.1. Procédé sol-gel	31
I.3.2.2. Choix de la matrice inorganique pour l'incorporation des particules	34
I.4. Contexte des laboratoires liés à l'étude.....	37
Bilan du chapitre.....	38
Références	39

Chapitre I : Introduction bibliographique

I.1. Contexte

Les composés dit « X-chromes » sont des matériaux qui voient leur couleur varier sous une stimulation « X » qui peut être thermique (thermochromisme), par pression (piézochromisme), lumineuse (photochromisme) ou électrique (électrochromisme) (Figure I.1). Les matériaux « X-chromes » sont nombreux, et se classent généralement en deux grands groupes : organiques ou inorganiques. Parmi toutes les propriétés, l'électrochromisme et le photochromisme offrent de nombreuses applications pratiques et sont amenés à se développer de manière importante dans les prochaines années.

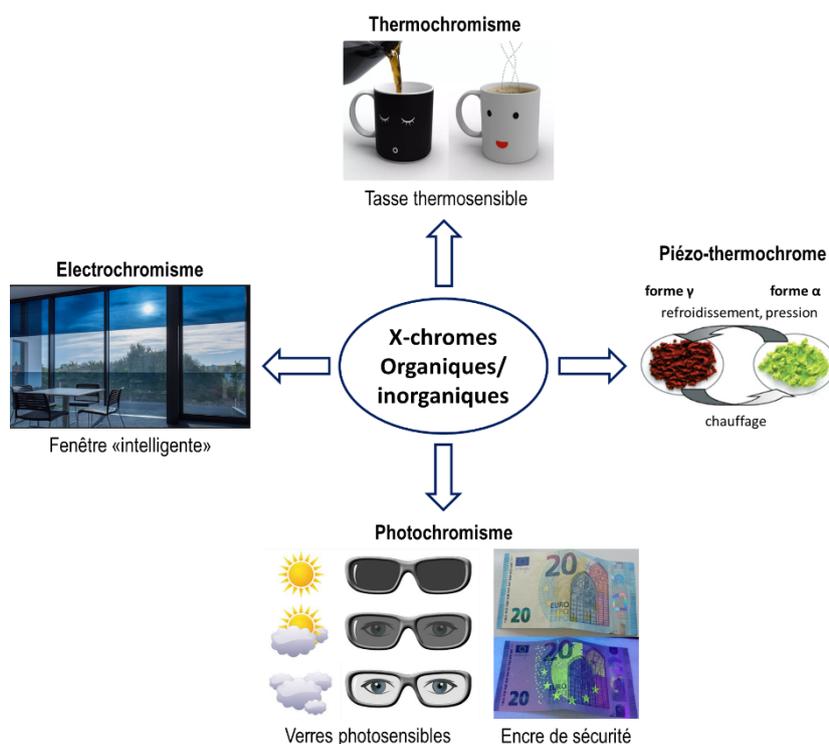


Figure I.1 : Exemples d'applications des matériaux « X chromes », poudre piézochrome [1], fenêtres électrochromes [2], tasse thermosensible [3], encre de sécurité ou verres photosensibles.

Les matériaux thermo et piézochromes sont notamment utilisés comme détecteurs de chocs ou « traceurs » d'histoire thermique, par exemple de turbines [4]. Mais nous nous intéresseront plus particulièrement ici aux matériaux électro et photochromes.

Les matériaux électrochromes inorganiques sont étudiés depuis de nombreuses années. La première étude qui rapporte un changement de couleur par électrochromisme de WO_3

date de 1815. Berzelius est le premier à constater ce phénomène lorsqu'il chauffe le matériau et le soumet ensuite à un flux d'hydrogène. Dans les années 1960, Platt définit l'électrochromisme comme la capacité d'un matériau à modifier ses propriétés optiques par l'application d'une tension électrique [5]. En 1969, Deb découvre les propriétés de coloration du WO_3 en couches minces, obtenues par irradiation UV (photochromisme) ou par application d'un champ électrique (électrochromisme) [6]. Dans la même période, le domaine des électrochromes connaît l'essor des matériaux organiques électrochromes [7]–[9]. Quelques entreprises, telles que Philips ou encore IBM tentent d'exploiter commercialement les électrochromes à base de viologène. La recherche reste cependant très active concernant les matériaux inorganiques, dans les années 1980, les propriétés électrochromes d'oxyde de nickel sont par exemple explorées [10]. WO_3 reste toutefois le matériau électrochrome le plus étudié et celui qui a conduit à l'essor des dispositifs électrochromes sous forme de couches avec des applications grand public comme les fenêtres intelligentes (Figure I.1).

Les propriétés photochromiques des matériaux ont également largement été étudiées et les matériaux peuvent être divisés en deux principaux groupes comme dans le cas des composés électrochromes : les matériaux organiques, comme les spiropyranes, les azobenzènes ou bien les diaryléthènes [11]–[14], et les matériaux inorganiques comme les oxydes de métaux de transition, les halogénures métalliques ou les complexes de terres rares [15]–[18]. Les processus chimiques mis en jeu au cours de l'irradiation, conduisant au changement de couleur du composé, sont nombreux. Les phénomènes photochromes sont liés essentiellement à un changement structural, notamment dans le cas des composés organiques (isomérisation cis-trans, cyclisation, changement de géométrie, ...), ou bien à un processus d'oxydo-réduction, surtout dans le cas des matériaux inorganiques.

La plupart des recherches à ce jour sur les matériaux photochromes sont concentrées sur des matériaux organiques car faciles à produire et peu onéreux. L'une des applications les plus répandue étant les verres de lunettes qui passent de transparent («bleached state»), lorsqu'ils ne sont pas irradiés, à foncé («colored state») lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements UV. Ces matériaux sont toutefois de plus en plus utilisés dans d'autres secteurs industriels, notamment pour lutter contre les contrefaçons de billets (application comme encre de sécurité) (Figure I.1).

Les matériaux inorganiques photochromes sont généralement des oxydes de métaux de transition. Ces oxydes sont des semi-conducteurs à grand gap (entre 2,5 et 3,5 eV) comme les oxydes MoO_3 [19], Nb_2O_5 [20] ou encore WO_3 [15]. Concernant plus particulièrement l'oxyde de tungstène, Deb est le premier à avoir mis en avant cette propriété dans les films minces de WO_3 en 1973 [15]. Bien que WO_3 ne soit pas le matériau d'étude privilégié pour les travaux sur le photochromisme, à cause des contrastes optiques entre états colorés et décolorés faibles ainsi que par sa cinétique réversibilité très longue, de plus en plus d'études récentes s'y intéressent notamment pour réaliser des encres photosensibles et ré-imprimable [21], [22].

Ce travail de thèse a pour but d'étudier comment les conditions de synthèse de type polyol constituent une étape clef pour déterminer la stœchiométrie, la structure et la morphologie des particules et donc influencer les propriétés électrochromes et surtout photochromes de nanoparticules de WO_3 , en tant que matière pulvérulente ou au sein d'une matrice.

Les enjeux principaux pour mener à bien ce projet sont donc les suivants :

- Elaborer des oxydes de tungstène nanométriques, afin de bénéficier d'une très grande surface spécifique pour accentuer les propriétés « X-chromes ».
- Mettre en forme les oxydes obtenus sous forme de film minces et transparents (dans l'état incolore de WO_3).
- Réaliser des matériaux composites transparents incorporant les nanoparticules dans une matrice inorganique amorphe, de haut indice de réfraction, afin de se rapprocher d'applications comme les films photochromes ou les vitrages intelligents.

I.2. Le trioxyde de tungstène

I.2.1. Structure

Le trioxyde de tungstène est étudié depuis de nombreuses années pour ses applications telles que les capteurs à gaz [23], [24], le photochromisme [25], [26] ou encore l'électrochromisme [27], [28]. Ses différentes formes allotropiques ainsi que ses dérivés sous-stœchiométriques sont également connus et répertoriés dans la littérature.

Le trioxyde de tungstène possède la même structure cristalline que l'oxyde de rhénium (ReO_3). Dans cette structure, les atomes de tungstène sont localisés aux sommets d'un cube alors que les atomes d'oxygène sont situés au milieu des arêtes du cube. Chaque atome métallique est entouré de six atomes d'oxygène (Figure I.2).

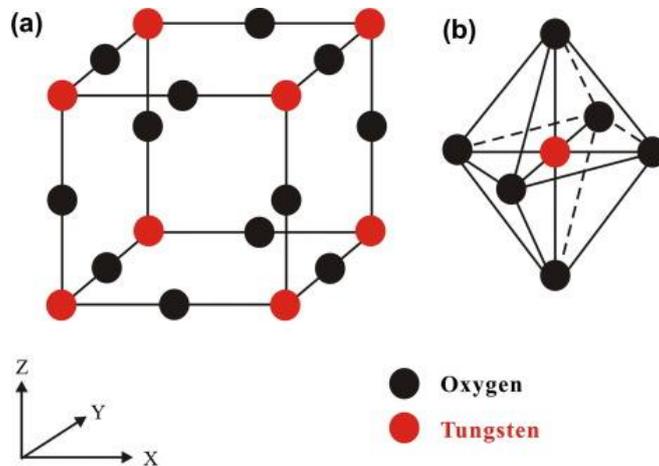


Figure I.2 : Représentation de la structure WO_3 . a) Structure cubique idéale. b) Octaèdre de WO_6 . [29]

La structure peut alors être décrite comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres WO_6 , reliés entre eux par leurs sommets. Dans le cas de WO_3 , le réseau d'octaèdres est légèrement distordu, les cages octaédriques ne sont pas tout à fait alignées mais constituent des chaînes avec de légers chevrons (zigzag). De plus, les atomes de tungstène ne sont pas tout à fait au centre géométrique des octaèdres. La position des atomes dans la structure et donc la symétrie de WO_3 peuvent être modifiés avec la température. Ainsi, selon la température, le système cristallin de l'oxyde de tungstène peut être quadratique, orthorhombique, monoclinique ou triclinique. Les différentes structures cristallographiques de WO_3 sont stables dans des domaines de température bien définis et se transforment de manière réversible d'un système à l'autre selon la séquence décrite dans le Tableau I.1. Ces différentes symétries consistent en des structures avec des

chaines dont l'amplitude des chevrons est différente. Les distorsions augmentent avec la décroissance de la température, de la forme haute température quadratique à la forme triclinique (avec chevrons dans les trois directions de l'espace) à basse température.

Tableau I.1 : Les différentes structures de WO_3 .

Symétrie	Groupe d'espace	Gamme de température
Quadratique [30]	P 4/nmm	> 720°C
Orthorhombique[31]	P nmb	[320 ; 720] °C
Monoclinique[32]	P 2 ₁ /n	[17 ; 320] °C
Triclinique[32]	P -1	[-40 ; 17] °C
Monoclinique[33]	P c	< -40°C

À température ambiante (20°C), le WO_3 présente donc une structure monoclinique, mais peut être stabilisé sous une forme métastable en provoquant une transition de phase (orthorhombique ou quadratique) par traitement thermique du matériau suivi de trempé. D'autres phases, de systèmes hexagonal et cubique, sont également répertoriées dans la littérature. Le WO_3 hexagonal peut ainsi être obtenu par déshydratation du trioxyde de tungstène hydraté ($WO_3 \cdot nH_2O$) à 420°C [34]. Une autre façon d'obtenir cette phase est la technique de pyrolyse. Il s'agit de dissoudre un précurseur de tungstate d'ammonium pentahydraté ($(NH_4)_{10}(W_{12}O_{41}) \cdot 5H_2O$) dans de l'eau ultra pure et de pulvériser cette solution dans un four tubulaire possédant cinq zones de chauffe différentes avec un flux d'air à 1L/min. La décomposition thermique du précurseur conduit alors à l'obtention de WO_3 de structure hexagonale [35]. La formation de WO_3 cubique a été observée à haute température après la déshydratation du tungstophosphate d'aluminium ($AlPW_{12}O_{20}$) [36]. Il est également connu que l'oxyde de tungstène forme un ensemble d'oxydes sous-stœchiométriques de la forme W_nO_{3n-x} avec $x = 1, 2$ ou 3 [15]. En effet, de nombreuses phases avec une composition générale de WO_{3-x} , avec x variant de 0,08 à 0,375, ont été observées expérimentalement. Ce sont les phases $W_{32}O_{84}$, W_3O_8 , $W_{18}O_{49}$, $W_{17}O_{47}$, W_5O_{14} , $W_{20}O_{58}$, $W_{25}O_{73}$ appelées phases de Magnéli [37]. Ces phases sont caractérisées par l'organisation périodique des lacunes d'oxygène associées à la formation périodique de bipyramides pentagonales [WO_5] et/ou de paires d'octaèdres [WO_6] partageant une arête. Cette organisation des lacunes se fait selon des plans de cisaillement dans le réseau d'octaèdres [38].

Les composés hydratés de WO_3 sont également étudiés. L'importance de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ provient du fait que, généralement, dans les voies de synthèse en phase liquide (aqueuse), les hydrates de WO_3 sont d'abord produits et ensuite recuits pour obtenir la phase cristalline souhaitée de WO_3 . Les quatre classes dont la structure cristallographique est bien référencée sont $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihydrate), $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (monohydrate), $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (hémihydrate) et $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Les structures cristallines des hydrates de WO_3 dépendent directement de leur teneur en eau [39]. $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possède une structure en couches composée de feuilles simples de polyèdres de $\text{WO}_5\text{-OH}_2$ partageant leurs sommets. La deuxième molécule d'eau du dihydrate se trouve positionnée entre les feuillettes (Figure I.3.a) [40]. $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est constitué de ces mêmes feuillettes de $\text{WO}_5\text{-OH}_2$ partageant leurs sommets, (l'atome de tungstène est coordonné par cinq atomes d'oxygène et une molécule d'eau) (Figure I.3.b) [39], [40]. Quant à $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, son réseau cristallographique est moins documenté, mais les chercheurs pensent que sa structure cristalline est de système cubique et de type pyrochlore, où les molécules d'eau sont présentes dans un tunnel bordés par le réseau d'octaèdres de WO_6 (Figure I.3.c) [41]. Une étude sur le $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, élaboré pour la première fois par Gerand et al. en 1981 [42], a révélé que ce composé contient deux types d'octaèdres WO_6 . Le premier type correspond à un octaèdre WO_6 classique (un atome de tungstène central entouré de six atomes d'oxygène), tandis que le second type, représente un octaèdre de WO_6 dont un des atomes d'oxygène est remplacés par une liaison $\text{W} = \text{O}$ terminale et un autre par une liaison W-OH_2 (Figure I.3.d) [43], [44].

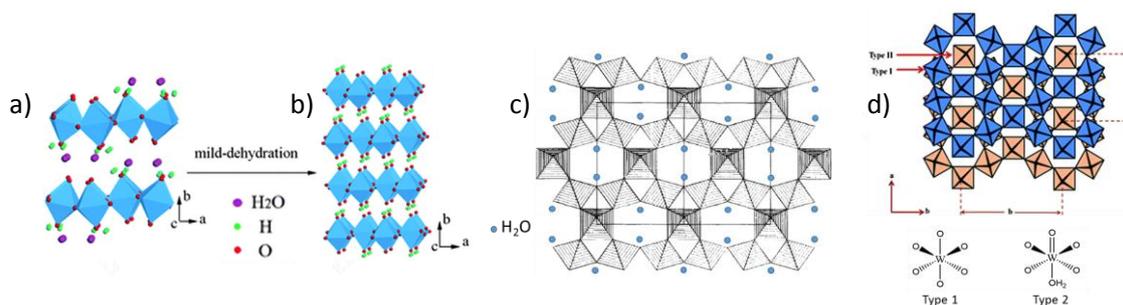


Figure I.3 : Représentation des différentes phases hydratées de WO_3 . a) $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ c) $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ d) $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$

La phase WO_3 principalement décrite dans la littérature reste la phase monoclinique, qui est thermodynamiquement la phase stable à pression et à température ambiante. Cette structure présente des torsions des sites octaédriques différentes selon tous les axes

crystallographiques. Les différents motifs en chevrons constitués par les enchainements d'octaèdre sont représentés sous les différentes directions a, b et c de la Figure I.4 (Figures I.4.i, ii, iii). L'angle des chevrons étant différent selon les axes cristallographiques, les paramètres de mailles a, b et c sont alors tous différents : 7,32Å ; 7,56Å et 7,73Å respectivement, selon les données cristallographiques de la littérature [45]. On peut noter que pour des composés présentant une sous-stœchiométrie en oxygène, la structure cristalline peut se réarranger sous une forme pseudo-cubique, les lacunes venant briser l'organisation sur de grandes distances des distorsions en chevrons (Figure I.4.iv).

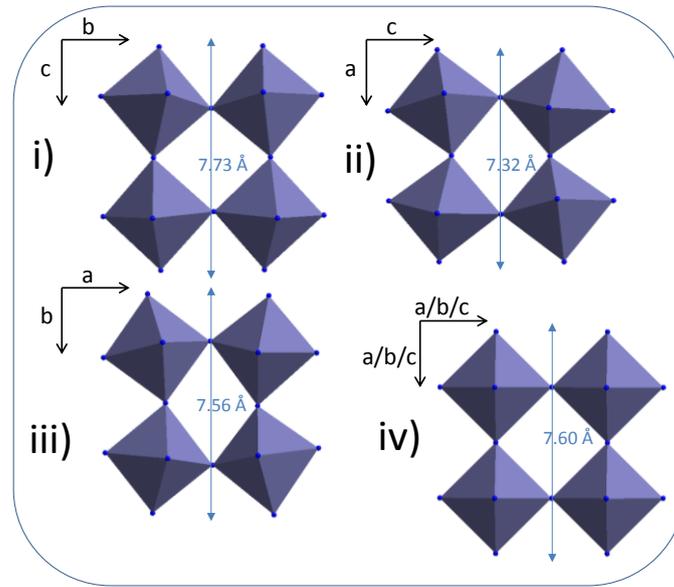


Figure I.4 : Représentation d'un motif de sites octaédriques en projection selon les axes a, b et c dans la structure monoclinique de WO_3 (i, ii et iii, respectivement) et représentation moyenne équivalente en structure pseudo-cubique (iv).

Par ailleurs, au niveau des propriétés physico-chimiques remarquables, WO_3 est également connu pour être un semi-conducteur de type n à conduction intrinsèque à large bande interdite, avec un gap variant de 2,7 eV [46] à 3,65 eV [15] selon la phase cristalline de l'oxyde ainsi que son niveau de cristallisation. La structure électronique de WO_3 en phase monoclinique est bien établie dans les bases de donnée topologique des matériaux (ICSD ID 14332). La Figure I.5 montre la structure électronique et la densité d'état des bandes de WO_3 monoclinique obtenue par DFT (Density Functional Theory ou Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en français). Cette figure nous indique que WO_3 possède un gap direct, c'est-à-dire que l'état de plus haute énergie de la bande de valence et l'état de plus basse énergie de la bande de conduction se situent au même vecteur d'onde ; elle nous indique également que le haut de la bande de valence est constitué des orbitales 2s

et 2p de l'anion O^{2-} alors que le bas de la bande de conduction correspond aux orbitales atomiques d vides du cation W^{6+} . Les propriétés optiques de WO_3 dans le domaine visible sont dominées par son seuil d'absorption, qui est défini par l'énergie de la bande interdite du matériau. Ce gap se situant typiquement proche de la frontière entre le domaine des longueurs d'onde UV et visibles ($400\text{ nm} \approx 3\text{ eV}$), le WO_3 stœchiométrique est transparent pour la plupart des longueurs d'onde du visible mais absorbe une petite partie du spectre bleu rendant son aspect légèrement jaune [47]. En revanche, les WO_{3-x} non stœchiométriques sont généralement bleu/vert à cause d'un pic d'absorption dans le proche infrarouge. Cette absorption est liée au transfert d'électrons de W^{6+} à W^{5+} : bande d'intervalence [48]. Pour rappel, une bande d'intervalence est définie comme un transfert d'électrons entre deux centres métalliques ne différant qu'en terme de degré d'oxydation. L'énergie de ce transfert peut être appréhendée comme l'énergie nécessaire pour franchir le ligand localisé entre les deux centres métalliques concernés (O^{2-} dans le cas de WO_3). Les bandes d'intervalence sont très larges (en énergie) et localisées typiquement à la frontière des domaines visible et infrarouge.

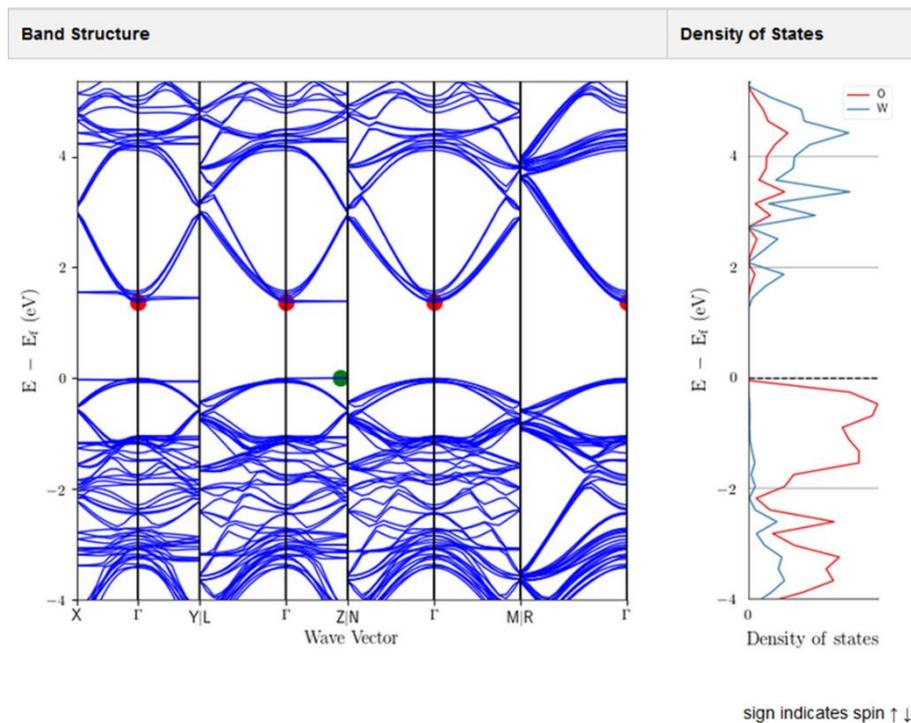


Figure 1.5 : Structure électronique de WO_3 monoclinique obtenue par DFT.

L'indice de réfraction de WO_3 est également lié à sa structure cristalline ainsi qu'à son degré d'amorphisation. Il a été rapporté dans la littérature des valeurs pour n (partie réelle

de l'indice de réfraction) variant entre 2 et 2,5 pour des films de WO_3 à 500 nm [15], [49]–[52].

I.2.2. Voies de synthèse

Les méthodes de synthèses de WO_3 sont multiples et permettent d'obtenir une grande variété de morphologies (tailles et formes) des particules. Il est toutefois possible de distinguer les méthodes permettant d'obtenir directement des films minces ou épais sur substrat (voir partie I.3) de celles permettant l'élaboration de poudres ou de suspensions colloïdales de particules.

Les différentes méthodes de synthèse par « chimie douce » permettent d'obtenir des particules de tailles et de morphologies variées. Parmi les procédés pouvant s'appliquer à WO_3 on trouve la synthèse par précipitation, la voie hydrothermale ou encore la voie polyol (ces deux dernières s'apparentant à une précipitation contrôlée sous des conditions bien particulières).

La synthèse par précipitation est souvent employée dans la littérature [53]–[55]. Le principe de cette synthèse est simple, il s'agit de dissoudre un précurseur de tungstène, généralement le tungstate de sodium ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), en milieu acide, sous agitation. Lors de l'addition de bases faibles, afin de provoquer une remontée du pH, la formation d'un précipité jaune pâle de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est observée. Un traitement thermique permet alors de récupérer une poudre sèche et déshydratée de composition anhydre WO_3 . Cette méthode conduit à des particules d'une centaine de nanomètres agrégées entre elles.

Tout comme la synthèse par précipitation, la voie hydrothermale est régulièrement utilisée dans la littérature pour obtenir WO_3 [56]–[58]. La synthèse hydrothermale s'effectue en autoclave sous pression pendant plusieurs heures. Les précurseurs sont dissous en milieu acide puis introduits dans les réacteurs en téflon pour au moins 16h à des températures allant de 120°C à 200°C. La germination-croissance de l'oxyde est alors contrôlée par les conditions de la synthèse (température, pression, durée, concentration en sels des solutions, pH initial etc...). Cette voie de synthèse permet aussi de faire varier la morphologie (formes et tailles) des particules par l'ajout d'un surfactant. Ces surfactants peuvent venir par chimie/physiosorption, abaisser l'énergie de surface de certains plans cristallographiques spécifiques. Ainsi la forme d'équilibre de l'oxyde WO_3 peut être fortement modifiée [56], [59]. Il est alors possible, par voie hydrothermale,

d'obtenir des nano-bâtonnets, des nano-plaquettes [57] ou bien encore des nano-« roses des sables » [56] (Figure I.6).

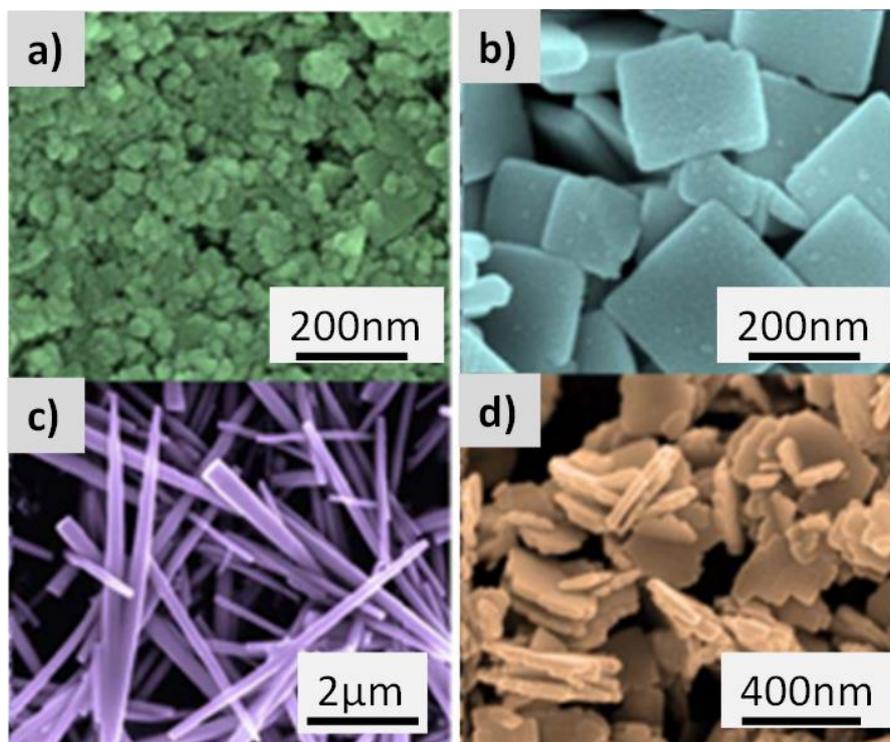


Figure I.6 : Clichés de microscopie électronique à balayage de particules de WO_3 obtenues par voie hydrothermale en utilisant différents surfactants. a) nanoparticules, b) plaquettes, c) aiguilles, d) « roses des sables » [56].

Dans cette thèse, nous avons fait le choix de synthétiser les oxydes WO_3 par voie polyol. A notre connaissance, cette voie de synthèse n'est que peu répertoriée pour la préparation de nanoparticules de WO_3 .

D'un point de vue phénoménologique, cette voie de synthèse s'apparente à une synthèse hydrothermale mais à pression ambiante. En effet, cette méthode de synthèse sert à obtenir des nanoparticules variées (métal, céramiques...) et notamment des nanoparticules d'oxydes métalliques. Cette méthode désigne la synthèse en phase liquide dans des alcools multivalents à point d'ébullition élevé et est adressée principalement à la préparation de nanoparticules. La famille des polyols comprend l'éthylène glycol (EG), le diéthylène glycol (DEG), triéthylène glycol (TrEG)... jusqu'au polyéthylène glycol (PEG) et également le glycérol. De ce vaste groupe de polyols, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le glycérol sont généralement utilisés pour préparer des nanoparticules. Cette méthode a été étudiée pour la première fois à la fin des années 80 par le groupe de Fiévet afin de synthétiser des particules métalliques submicroniques de

Co, Ni, Cu et Pt [60]. Elle a ensuite été étendue à d'autres métaux, composés intermétalliques et alliages tels que Re, Ru, Rh, Au, Sn, $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$, FeNi, $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$, ou FeCoNi [61]–[64]. Les particules métalliques ainsi préparées étaient principalement de petite taille, avec des diamètres typiques de 0,5 à 5 μm [62].

Cette méthode s'appuie sur le haut point d'ébullition de ces solvants, ce qui permet sur la plage de température de l'état liquide de faire fortement varier la constante diélectrique (ϵ_r) de ces solvants : $T_{\text{ébullition}} = 197^\circ\text{C}$ et $\epsilon_r = 37$ (à 25°C) pour l'éthylène glycol, 245°C et $\epsilon_r = 32$ pour le diéthylène glycol, ou encore 290°C et $\epsilon_r = 43$ pour le glycérol. La grande diversité des températures d'ébullition et de viscosités des solvants permet d'adapter cette méthode de synthèse à tous types de précurseurs (halogénures, nitrates, sulfates, chlorures...) et ainsi d'obtenir des nanoparticules de moindre coût. Le mécanisme réactionnel s'effectue en deux étapes, dans un premier temps le précurseur est hydrolysé par chauffage du solvant. Dans un deuxième temps, avec l'augmentation de la température et la diminution de la constante diélectrique, se produit la précipitation (germination-croissance) du matériau souhaité [65]. L'effet chélateur des polyols est également très bénéfique pour contrôler la nucléation, la croissance et l'agglomération des nanoparticules, car les polyols adhèrent à la surface des particules (en particulier sur les oxydes) et servent de stabilisants colloïdaux. En plus de l'excellente stabilisation colloïdale, les points d'ébullition élevés des polyols permettent des températures de synthèse de 150°C à 320°C sans la nécessité d'enfermer la solution dans un autoclave et donc d'engendrer de hautes pressions. La température de synthèse élevée permet également d'obtenir des nanomatériaux cristallins dès leur précipitation au sein de la phase liquide et ainsi éviter un frittage post-synthèse de la poudre pour achever la cristallisation ; évitant ainsi toute croissance et agglomération incontrôlées des particules.

Il est toutefois nécessaire de faire attention à la température du solvant afin d'éviter la décomposition thermique de celui-ci. La déshydratation, ou encore la décarboxylation des précurseurs entraînent une décomposition du solvant qui s'accélère rapidement à environ 50°C en dessous du point d'ébullition. Enfin, la propriété réductrice des polyols peut conduire à la préparation directe de métaux élémentaires ainsi que d'oxydes sous stœchiométriques [60]. Cette méthode permet également d'accéder à des particules de morphologies variées, en jouant sur des paramètres tels que l'ajout de surfactant, ou d'eau lors de la synthèse. Par exemple, des particules d'argent polyédrique ou cubique ont pu être préparées respectivement par germination dans un mélange polyol-eau ou dans un

solvant polyol pur (Figure I.7). De même, selon le solvant polyol choisi, un important impact sur la morphologie finale de l'oxyde de zinc est observé (Figure I.8).

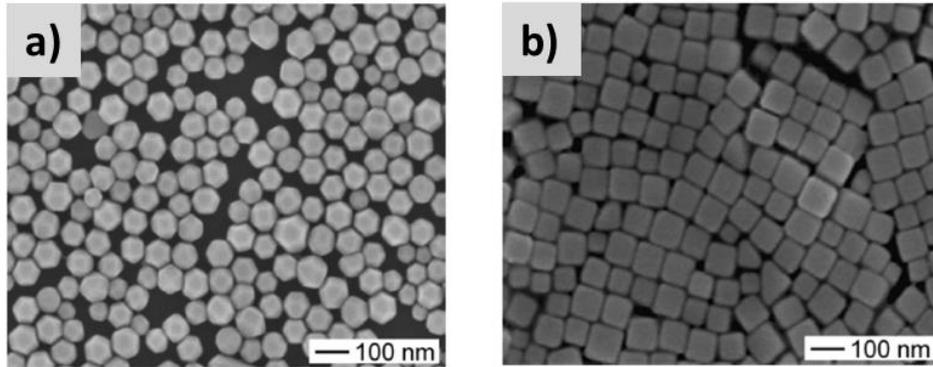


Figure I.7 : Clichés de microscopie électronique à balayage de particules d'Ag synthétisées dans l'éthylène glycol. a) en présence d'eau, b) en absence d'eau [66].

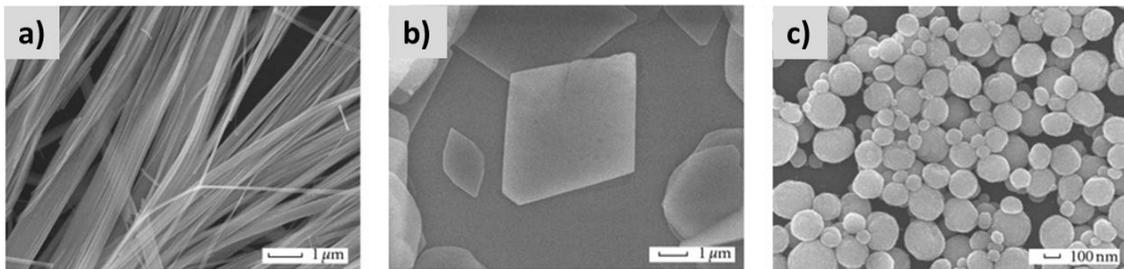


Figure I.8 : Clichés de microscopie électronique à balayage de différentes morphologies de ZnO obtenues en voie polyol avec comme solvant : a) l'éthylène glycol, b) le glycérol, c) le diéthylène glycol [67].

Cette voie de synthèse n'est pas la plus utilisée pour les particules d'oxydes de tungstène qui sont généralement obtenues à partir de synthèses hydrothermales, mais il est toutefois possible de trouver quelques articles dans la littérature [68], [69]. C'est cependant cette méthode qui a été retenue pour notre étude. En effet, sa capacité à obtenir des particules nanométriques sous-stœchiométriques et cristallines directement en sortie de synthèse est très intéressante. En effet, les oxydes de tungstène ont des propriétés optoélectroniques qui peuvent fortement évoluer en fonction de leur sous-stœchiométrie. De plus, cette méthode de synthèse est déjà largement étudiée au sein du groupe 3 de l'ICMCB, avec notamment la thèse d'Isabelle Trenque [70] autour des oxydes de zinc dopés ou au cours de travaux plus récents d'Issam Mjejri [71], [72] autour des oxydes de vanadium.

Cette synthèse peut être schématisée comme sur la Figure I.9.

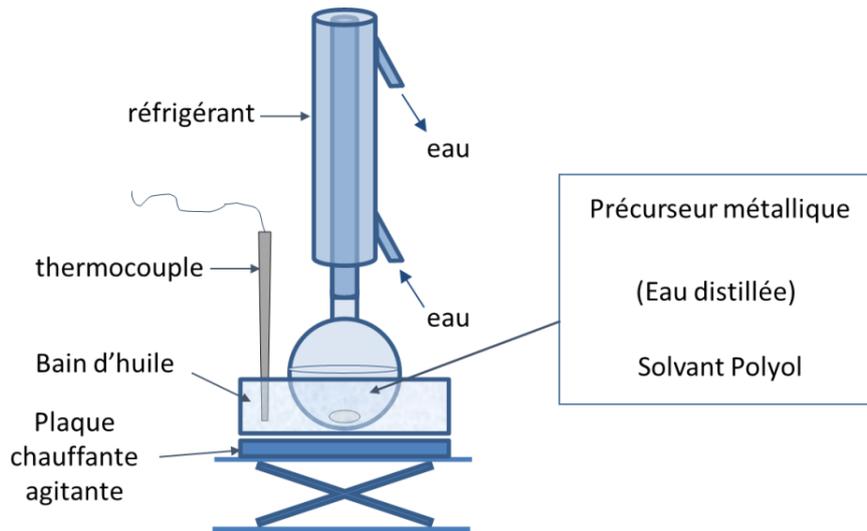


Figure I.9 : Schéma du montage expérimental d'une synthèse polyol.

Les précurseurs et le solvant sont introduits dans un ballon. Le ballon est par la suite chauffé à reflux à une température adaptée en fonction du solvant choisi (160°C pour l'éthylène glycol ou bien 180°C pour le diéthylène glycol), et pour une durée choisie (de l'ordre de 1h à 4h en général). Au cours du chauffage les particules vont se former et un précipité va apparaître. La suspension est ensuite refroidie à température ambiante et une poudre peut être récupérée par lavage de la suspension à l'éthanol et séchage à l'étuve à 90°C. Les particules obtenues sont très petites et peuvent s'agréger sous forme de sphères comme dans le cas de l'oxyde de zinc (Figure I.10).

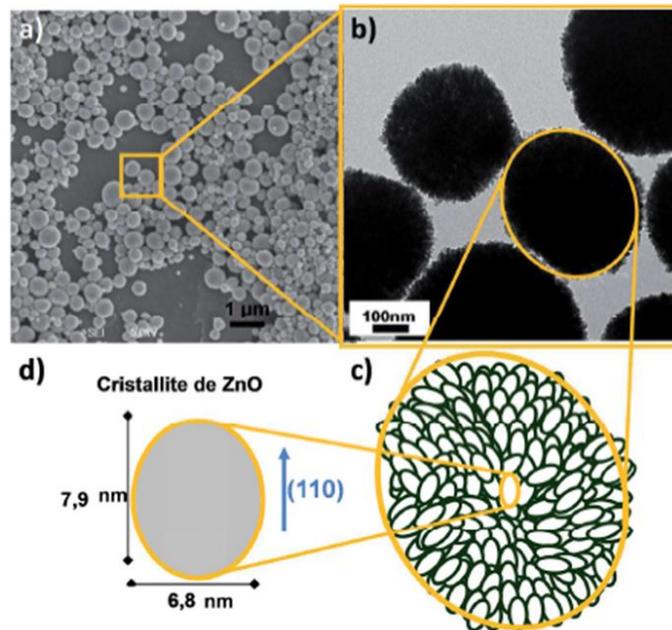


Figure I.10 : Morphologie des particules de ZnO élaborées dans du DEG à 160°C : a) cliché MEB, b) cliché MET, c) schéma descriptif d'un agrégat, et d) d'une cristallite [70].

Il est également possible d'obtenir différents types d'oxydes de vanadium à partir de la synthèse polyol. I. Mjejri et al [71] ont obtenus, par synthèse polyol du vanadate d'ammonium dans l'éthylène glycol, un composé intermédiaire de glycolate de vanadium (VEG) ; ce composé peut par la suite donner différents oxydes de vanadium selon l'atmosphère du traitement thermique appliqué. Un traitement thermique de 2h à 500°C sous air permet d'obtenir des nanoparticules d'une centaine de nanomètres de V_2O_5 , un recuit sous une P_{O_2} de $2 \cdot 10^{-5}$ Pa donne des nanoparticules sphériques de VO_2 , enfin, un recuit réalisé avec un mélange à 95% d'argon et 5% de dihydrogène donne des nanoparticules ovoïdes de V_2O_3 (Figure I.11).

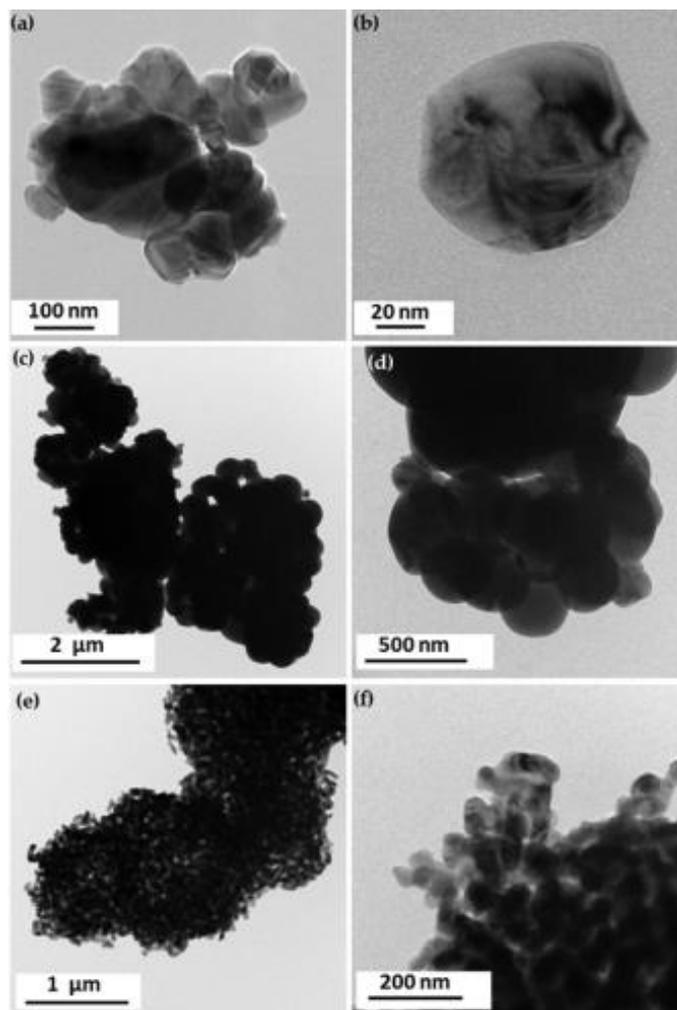


Figure I.11 : Clichés MET de poudres de a et b) V_2O_5 , c et d) VO_2 , e et f) V_2O_3 [71].

Cette voie de synthèse sera donc utilisée pour obtenir des nanoparticules d'oxyde de tungstène et influencer sur leur stœchiométrie en oxygène.

I.2.3. Propriétés et applications

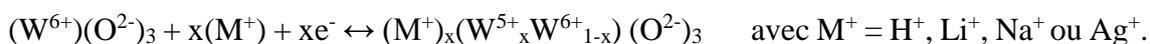
L'état d'oxydation du tungstène dans WO_3 stœchiométrique est +VI et sa configuration électronique est $6s^05d^0$, le centre métallique ne possède donc aucun électron de valence. Les orbitales atomiques vides constituent au niveau du cristal, les premiers niveaux libres accessibles : bas de la bande de conduction (le haut de la bande de valence provenant majoritairement des électrons 2s et 2p des anions oxygènes : cf Figure I.5). Cependant, ses propriétés électriques/optiques sont fortement liées à l'occurrence de charges libres au sein de la bande de conduction, et sont influencées par les défauts existants dans le volume et à la surface des cristaux. Les oxydes de tungstène possèdent des propriétés électrochimiques et photochimiques qui leur ouvrent la voie à de multiples applications

notamment dans la photocatalyse [73], [74], la détection de gaz [24], [75], les vitrages électrochromes [76], ou encore le stockage d'énergie [77], [78]. Dans cette étude, nous nous intéressons aux propriétés dites « X-chromiques » de l'oxyde de tungstène que sont l'électrochromisme et le photochromisme.

I.2.3.1. Electrochromisme

Parmi les matériaux inorganiques servant aux dispositifs électrochromes, WO₃ demeure le plus largement étudié et commercialisé [79]–[83]. En effet, il possède une couleur qui varie du jaune pâle au bleu foncé, avec un contraste optique inégalé, du fait de la réduction de certains atomes de tungstène de W⁶⁺ à W⁵⁺. La modification réversible de ses propriétés optiques est liée à l'insertion/désinsertion d'ions chargés positivement, généralement H⁺ ou Li⁺, associée à l'injection/l'extraction d'électrons au sein du matériau.

Dans les dispositifs électrochromes, la réaction d'oxydo-réduction expliquant le mécanisme de coloration/décoloration, des films de WO₃ peut être décrite par l'équation suivante [81] :



Le coefficient stœchiométrique « x » correspond à la quantité d'ions W⁵⁺ et donc au nombre d'électrons présents sur les orbitales atomiques d du tungstène. Ces niveaux en énergie sont placés juste au-dessous de la bande de conduction (BC) de l'oxyde de tungstène (Figure I.12), avec un écart d'énergie correspondant au niveau central en énergie du phénomène d'intervalence. Le transfert électronique d'intervalence est donc accompagné par l'absorption de photons de faible énergie (≈1,4 eV c'est à dire dans le rouge), ce qui donne naissance à une couleur bleue [76]. Comme dit précédemment, le band-gap de WO₃ (E_g) est généralement égal à 2,7 eV, mais peut varier de 2,4 eV (structure cubique) à 3,12 eV (orthorhombique), conduisant à une grande transparence du WO₃ [84], [85].

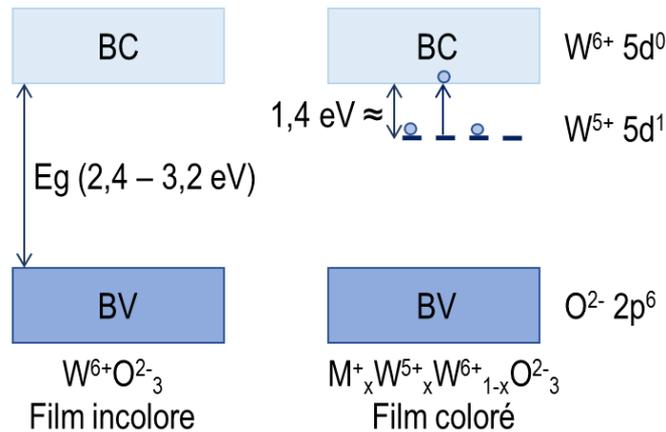


Figure I.12 : Schéma illustrant les différents niveaux électroniques, bande de conduction (BC) et bande de valence (BV), des films d'oxyde de tungstène à l'état incolore (à gauche) et coloré (à droite)

Les dispositifs électrochromes permettent ainsi un pilotage entre les différents états d'oxydation du tungstène, c'est-à-dire un contrôle de l'échange d'électrons entre les ions W^{5+} et W^{6+} , et conséquemment, un contrôle de la coloration des films [76]. En première approximation, l'intensité de la bande d'intervalle va augmenter proportionnellement à la quantité d'électrons impliqués dans le phénomène, c'est-à-dire à la quantité d'ions W^{5+} , les ions W^{6+} restant très largement majoritaire.

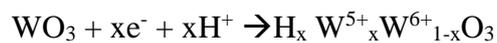
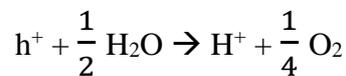
I.2.3.2. Photochromisme

Le photochromisme fait référence à la transformation persistante entre différents états d'un composé présentant différentes propriétés optiques suite à l'irradiation avec la source lumineuse. Si les longueurs d'ondes impliquées se situent dans le domaine visible, cela se traduit par le changement de couleur du composé photochrome après irradiation. Le changement induit par l'irradiation provoque typiquement l'apparition d'états métastables pouvant se relaxer plus ou moins rapidement vers l'état fondamental au cours du temps. Dans la plupart des cas, l'état métastable est l'état coloré. Aussi, des recherches récentes de l'ICMCB ont porté sur des photochromes inorganiques (fluorures) bistables, c'est-à-dire pour lesquels les deux états de propriétés optiques différentes sont parfaitement stables sur des temps très longs [86].

Les mécanismes régissant le photochromisme peuvent être complexes et ne sont pas encore totalement compris. Dans tous les cas cependant, le mécanisme de photochromisme est possible pour des longueurs d'onde d'irradiation permettant dans un

premier mécanisme, le franchissement de la bande interdite avec création d'un exciton. Tous les oxydes métalliques peuvent donc, *à priori*, présenter un changement de coloration sous irradiation UV. Dans le cas de l'oxyde de tungstène, les résultats antérieurs de la littérature ont révélé que de nombreux facteurs peuvent influencer sur le comportement photochromique, tels que le traitement thermique, la présence d'ions dopants ou l'eau adsorbée [87], [88]. Les différentes techniques de préparation du film peuvent également conduire à des bandes interdites, des compositions et des microstructures différentes, menant alors à des performances photochromiques différentes.

En 1973, Deb est le premier à proposer un modèle expliquant la coloration sous irradiation UV dans les films de WO₃. Son hypothèse est que le photochromisme est lié à la création de centres colorés pendant la préparation du film. Ces centres colorés piègeraient les électrons libres photo-induits causant la coloration du matériau [15]. D'autres études ont par la suite été menées et toutes s'accordent à dire que la coloration dans WO₃ s'appuie sur le transfert d'électrons entre des ions de tungstène ayant différents états de valence lors de l'irradiation (W⁶⁺, W⁵⁺). Lorsque le film de WO₃ est irradié avec de la lumière d'énergie suffisante, des électrons (e⁻) et des trous (h⁺) sont générés (excitons). Les trous réagiraient alors avec l'eau adsorbée à la surface du film pour former les ions H⁺ (oxydation de l'eau) ; ces protons ainsi formés diffuseraient dans le matériau créant alors un bronze de tungstène de formule H_xWO₃ et de couleur bleu de par la réduction de l'oxyde associé à une intégration de protons. Ce processus peut être résumé de la façon suivante :



Bien que les études s'accordent sur ce processus, les paramètres nécessaires pour voir apparaître le photochromisme ne sont pas certains. Des études ont montrées que le photochromisme apparaissait uniquement si le film de WO₃ possédait préalablement des lacunes d'oxygène [89], [90]. Ainsi, Gérard et al. ont également montré que des films de WO₃ parfaitement stœchiométriques possédaient un effet photochromique très faible par rapport à des films légèrement déficients en oxygène [91]. D'autres ont montré que de

l'eau devait être préalablement physisorbée en surface du film [87] ou bien même directement incorporée au sein du matériau comme $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ [92]. Le phénomène induisant le photochromisme n'est par conséquent pas bien élucidé.

D'autres études ont tenté de déterminer quels paramètres pouvaient amener à une amélioration des performances photochromiques de WO_3 . Il a ainsi été montré que la taille des particules jouait un rôle dans le photochromisme. En effet, des particules de petites tailles et donc possédant une grande surface spécifique sont plus photo-réactives [93]. L'effet de la forme des particules a également été étudié : des particules sous forme de nanofeuillets ou nanoflocons, possédant de grandes surfaces spécifiques, permettent une bonne photoréactivité du matériau avec le proton et donc une coloration plus rapide [21], [94]. La structure cristalline du WO_3 , cubique, hexagonale, monoclinique [88], [95], ainsi que les éléments dopant, tels que Ti, Zr, Nb ou Ta [25], peuvent également augmenter le contraste optique lié à l'irradiation.

I.3. Mise en forme : des poudres aux films composites

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit l'état de l'art sur la synthèse des poudres de WO_3 et notamment de nano-cristallites, qui constituent le matériau actif (électrochromes, photochromes) de ces travaux. Ces applications nécessitent toutefois de passer de matières pulvérulentes à des films minces, ou d'incorporer ces particules au sein de films composites à matrice vitreuse.

I.3.1. Réalisation de films de WO_3

Il existe une grande variété de méthodes pour obtenir directement des films minces ou épais d'oxydes de métaux de transition, et spécialement des films d'oxydes de tungstène. Parmi les plus connues, on compte l'ablation par laser pulsé [29], [84] (pulsed laser deposition PLD), le dépôt chimique en phase vapeur [96] (chemical vapor deposition CVD), la pulvérisation pyrolytique [35], [97] (spray pyrolysis) ou encore l'évaporation thermique [6].

Lors de ces travaux, nous avons choisi de mettre à profit une voie de synthèse du type polyol qui permet de moduler la stœchiométrie en oxygène tout en utilisant une approche

basse température. Les techniques d'obtention de films doivent donc être effectuées par des techniques adaptées à ce matériel pulvérulent de départ.

Trois techniques de dépôt de films à partir de particules sont habituellement employées : le spin-coating, le dip-coating et la méthode de doctor blade. Le Tableau I.2 compare les trois méthodes selon les paramètres qui nous intéressent pour cette étude, à savoir l'épaisseur du film après un seul dépôt et les géométries de substrats.

Tableau I.2 : Comparaison des différentes méthodes de mise en forme des films

Spin-coating	Dip-coating	Doctor blade
Films minces une dizaine à une centaine de nm	Films minces une dizaine à une centaine de nm	Films épais quelques centaines de nm à quelques μm
Substrats plans	Géométries variables	Substrats plans

Dans ces travaux, nous utiliserons comme méthode de fabrications des films, la technique de dip-coating, permettant la réalisation de films minces sur différentes géométries de substrats (plaques, capillaires, fibres...) ainsi que la technique du doctor blade, pour l'obtention de films épais en vue de tester les propriétés électrochromiques, à partir de suspensions optimisées de poudres de WO_3 . Pour ces deux techniques en effet, l'élaboration d'une suspension stable (avec vitesse de sédimentation des particules nulles ou du moins lente) est une étape clé.

I.3.1.1. Suspensions

L'obtention de films en voie liquide en passant par une suspension de nanoparticules dans un solvant implique d'avoir une suspension de bonne qualité, c'est-à-dire stable au cours du temps pour assurer réalisation la de films homogènes.

Les oxydes obtenus par précipitation, synthèse hydrothermale ou synthèse polyol sont généralement de taille colloïdale entre 1 nm et 100 nm. Ces particules colloïdales sont soumises au mouvement Brownien c'est-à-dire qu'elles entrent continuellement en collision les unes avec les autres. Dans l'extrême majorité de tels systèmes biphasiques, l'énergie est plus faible lorsque les particules sont condensées que lorsqu'elles sont séparées, il en résulte alors des associations permanentes entre particules [98]. En effet,

l'énergie de surface des particules, positives, est diminuée lorsque la surface des particules diminue ; le phénomène de coalescence est donc un phénomène thermodynamiquement naturel [99].

Afin d'empêcher les phénomènes d'agrégation, la stabilité d'une dispersion colloïdale peut être réalisée soit par la création d'une barrière électrostatique autour de la particule (dispersions en milieu aqueux), soit par la création d'une barrière stérique (dispersion en milieu organique) (Figure I.13).

La stabilisation électrostatique s'appuie sur la répulsion Coulombienne des charges de même signe. Ces excès de charge, positifs ou négatifs, peuvent être naturellement présents en surface des particules ou bien apportés par l'adsorption de molécules chargées (protons H^+ versus hydroxydes HO^- typiquement pour les oxydes inorganiques en solution aqueuse). La stabilisation stérique d'une suspension consiste à provoquer l'adsorption de macromolécules (huiles, polymères...) en surface des particules. Ainsi, lorsque le mouvement Brownien fait se rapprocher les particules, la difficulté d'interpénétration des chaînes des macromolécules limite, par des forces de répulsion qui stabilisent la suspension, les phénomènes de coalescence puis de sédimentation [100].

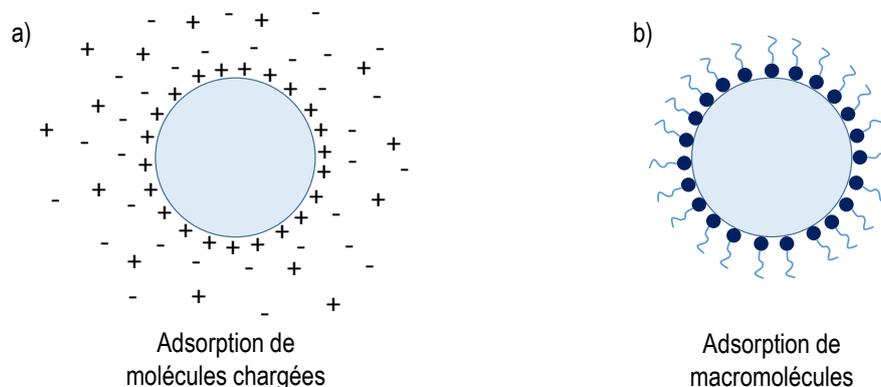
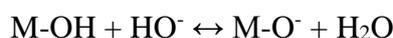
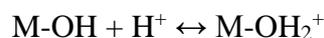


Figure I.13 : Stabilisation d'une particule a) par voie électrostatique. b) par voie stérique.

Lorsque l'on souhaite stabiliser une suspension en milieu aqueux, il est important de connaître la chimie de surface des particules et notamment son état de charge. Les atomes situés en surface des particules possèdent une coordinance plus faible que les atomes de cœur. Pour minimiser leur énergie de surface au contact de l'eau, des groupements hydroxyles vont se former en surface des particules conférant ainsi aux particules des propriétés acido-basiques [101]. L'ionisation de la particule induite par adsorption ou

désorption des protons va générer une charge superficielle dont le signe et la valeur dépendra du pH de la solution [98]. Pour les oxydes, les ions responsables de la charge sont les ions H^+ et HO^- les équilibres peuvent être représentés de la façon suivante :



La charge de surface dépend de l'acidité ainsi que de la force ionique. Les protons sont chimisorbés afin de créer des ligands OH et OH_2^+ , les ions hydroxydes quant à eux, déprotonent les ligands de surface pour former de l'eau. Ces ions sont responsables de la charge de surface des particules et donc du potentiel électrostatique exercé par cette charge.

Le pH donne donc indirectement l'état de la surface des particules, le pH pour lequel les particules ne présentent aucune charge de surface appelée le point de charge nulle (PCN), et le pH où les charges de signes opposés se compensent est appelé point isoélectrique (PIE). Dans la littérature le PIE est le plus souvent répertorié. Dans tous les cas, pour $pH > PIE$ (PCN) les particules sont chargées négativement, tandis que pour $pH < PIE$ (PCN) les particules sont chargées positivement.

Dans le cas des oxydes de tungstène, le point isoélectrique se trouve à $pH = 1,5$. La peptisation des particules en solution aqueuse de pH inférieur au PIE provoquera un excès de charges positives en surface des particules [102], [103]. En ce qui nous concerne, les particules de WO_3 seront stabilisées électrostatiquement par un lavage à l'acide, puis remise en suspension dans de l'éthanol. L'excès de charges positives induites par le lavage acide sera conservé lors du changement de solvant et nous permettra d'accéder à une suspension plus stable.

I.3.1.2. Dépôt par dip-coating

Le dip-coating ou trempage-retrait, qui permet l'obtention de couches minces, [104] est une technique utilisée tant dans l'industrie qu'en laboratoire et présente l'avantage d'être simple, de faible coût, et permet l'obtention de dépôts homogènes et d'épaisseurs contrôlées sur de grandes surfaces [105].

Le dip-coating consiste à immerger un substrat dans un milieu liquide puis de le retirer à vitesse contrôlée (Figure I.14). Lors de l'étape de retrait, un film de liquide est entraîné à la surface du substrat et drainé par écoulement gravitationnel. A l'issue du séchage, il est possible de réaliser un traitement thermique afin d'éliminer les éventuels résidus de matériaux organiques, d'obtenir une phase cristalline ou encore de densifier la couche obtenue.

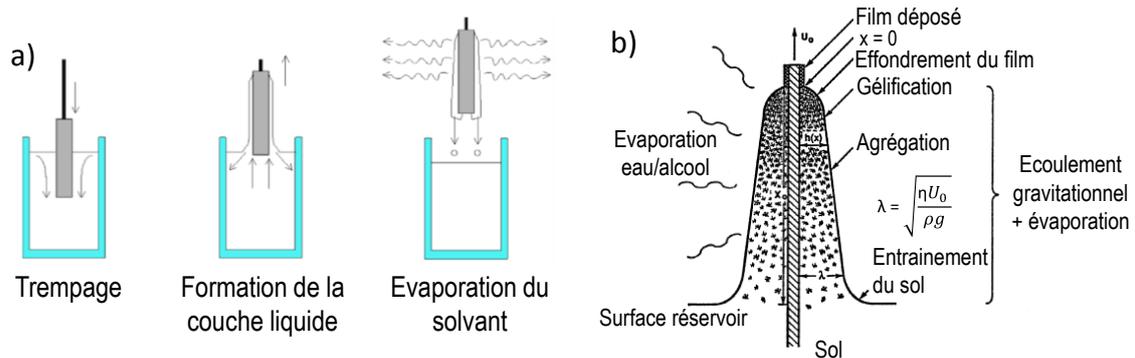


Figure I.14 : a) Schéma des étapes du dip-coating [106]. b) Schéma illustrant l'écoulement gravitationnel du sol et l'évaporation du solvant au cours de l'étape du retrait du substrat [105].

Le procédé de formation du film est lié à l'équilibre entre la viscosité du fluide, la tension de surface entre le fluide et l'air et la force de gravité. La formule de Landau et Levich définit l'épaisseur h du film déposé (en m) en fonction des paramètres de dépôt tels que la vitesse de retrait du substrat, la viscosité, la masse volumique et la tension superficielle du sol :

$$h = C \times \frac{(\eta v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (I.1)$$

avec C : une constante égale à 0,944 pour des liquides newtoniens (c'est-à-dire un fluide dont la viscosité ne dépend pas des contraintes qui lui sont appliquées), η : la viscosité du liquide (en Pa.s), v : la vitesse de retrait du substrat (en m/s), γ : la tension d'interface entre le liquide et l'air (en N/m) et ρ la masse volumique du liquide (en kg/m³).

Les propriétés finales du film dépendent des paramètres du procédé mais aussi de la température de séchage, de la nature et de l'état de surface (rugosité) du substrat utilisé. Il est également possible, à partir de suspensions dont le médium de dispersion liquide est capable de « gélifier » (sol), d'obtenir des films composites (particules solides inorganiques au sein d'une matrice « gel »). Pour le dépôt de films composites (à partir

de sol au sein duquel sont dispersées des nano-particules) les propriétés dépendent donc aussi de la taille des particules dispersées et de la qualité de la dispersion.

Dans cette étude, le dip-coating sera utilisé pour la réalisation de films minces transparents de WO_3 , ou de films minces WO_3 -matrice vitreuse (films composites) en vue d'évaluer leurs propriétés photochromes.

I.3.1.3. Dépôt par doctor-blade

Une autre méthode de mise en forme de films à partir de suspensions est la technique du scalpel ou doctor blade. Cette technique permet d'obtenir des dépôts homogènes sur des substrats plans à partir d'une encre visqueuse étalée à l'aide d'une lame (Figure I.15). Les appareillages permettent un réglage fin de la hauteur de la lame par rapport au plan du substrat entre le micron et quelques centaines de microns.

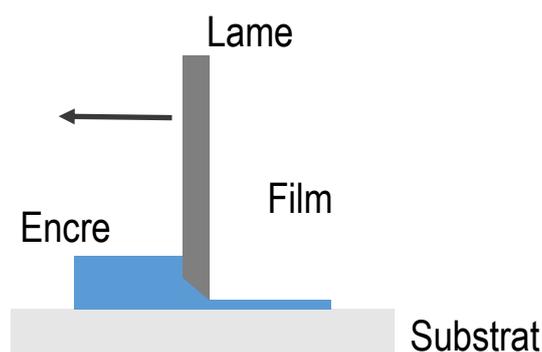


Figure I.15 : Schéma explicatif de la méthode de dépôt par doctor blade

De plus, cette méthode permet d'obtenir des films de différentes épaisseurs en jouant sur la viscosité de l'encre ainsi que sur la concentration massique en particules solides de la suspension. Dans cette étude, cette méthode nous servira à réaliser des films de WO_3 sur des lames d'ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) afin de tester la réponse électrochimique de nos particules.

I.3.2. Incorporation de particules de WO_3 au sein de matrices amorphes

Dans cette étude on se propose, d'une part d'étudier des films de WO_{3-x} seuls, mais également d'étudier des films composites, WO_3 -matrice vitreuse. Ces films seront

constitués de particules de WO_{3-x} ainsi que d'une matrice amorphe. L'intérêt de tels composites sera d'améliorer les propriétés optiques des films de WO_{3-x} . Le cahier des charges de la matrice est le suivant :

- Bonne transparence (au moins 80% de transmission) dans la gamme d'étude (300 nm – 2000 nm)
- Indice de réfraction proche de WO_3 (à 500 nm entre 2 [50] et 2,5 [15])
- Mise en forme par une voie de chimie douce sans recours à une montée en température supérieure à 150°C afin de ne pas altérer les propriétés des particules de WO_3 .

La matrice doit posséder une bonne transparence dans le visible afin de ne pas « bloquer » la visualisation des changements de couleurs des particules de WO_3 induits par l'irradiation UV. Cette matrice doit donc aussi posséder une bonne transparence dans le domaine des UV proches, afin de ne pas interférer avec la source UV.

L'importance d'avoir un indice de réfraction de matrice proche de celui des particules est liée à la diffusion. La diffusion est le phénomène par lequel un rayonnement, comme la lumière se propageant dans un milieu quelconque, est dévié dans de multiples directions par une interaction avec des objets (particules) d'indices de réfraction différent de celui du milieu de propagation [107], [108].

Il existe deux théories descriptives des phénomènes de diffusion selon la taille du diffuseur : la diffusion de Rayleigh et la diffusion de Mie.

Lorsque la taille des particules est petite devant les longueurs d'ondes du visible, généralement inférieure à quelques dizaines de nanomètres, on parle de diffusion de Rayleigh. La lumière incidente est diffusée de façon isotrope dans toutes les directions (Figure I.16.a).

Lorsque la taille des particules devient de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, on parle de diffusion de Mie. La répartition spatiale de la lumière diffusée n'est plus isotrope et dépend fortement de la forme des particules (sphères, plaquettes, cylindres, ...) et de leur taille (Figure I.16.b).

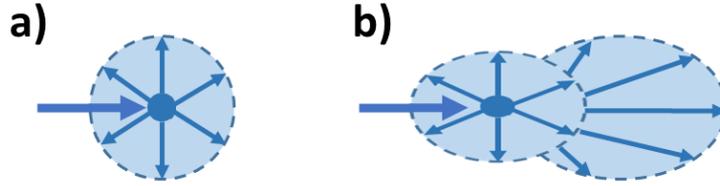


Figure I.16 : a) Diffusion isotrope de Rayleigh et b) diffusion de Mie vers l'avant

Le cas qui nous intéresse pour cette étude est celui de la diffusion de Rayleigh. En effet, dans cette étude nous allons étudier des particules de WO_3 d'une dizaine de nanomètres au maximum, et bien souvent de taille moyenne inférieure, c'est donc ce phénomène de diffusion qui s'applique. L'intensité de diffusée isotrope (Rayleigh) est inversement proportionnelle à la longueur d'onde à la puissance 4, et proportionnelle au diamètre des particules à la puissance 6 (équation I.2). Dans le cas d'un faisceau incident de lumière non polarisé I_0 diffusé par une seule particule, l'intensité de la lumière diffusée I_s est donnée par [109] :

$$I_s = I_0 \frac{8\pi^4 a^6}{2r^2 \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (I.2)$$

Cette équation prend en considération une mesure effectuée à une distance r du diffuseur, θ est l'angle entre le faisceau incident et la direction du faisceau diffusé, a est le diamètre de la particule diffusante, λ est la longueur d'onde incidente et m est l'indice de réfraction relatif de la particule donné par :

$$m = \frac{n_{\text{particule}}}{n_{\text{milieu}}} \quad (I.3)$$

L'intensité totale diffusée par la particule se calcule en intégrant $I_s/I_0.r^2$ sur toutes les directions. On obtient alors une grandeur σ_{diff} correspondant à la section efficace de diffusion (avec v le volume de la particule) :

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{24\pi^3 v^2}{\lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (I.4)$$

A partir de cette formule il est possible de tracer l'évolution de σ_{diff} en fonction de du rapport des indices de réfraction m (Figure I.17) (le calcul a été effectué ici avec $n_{\text{particule}} = 2$, n_{milieu} variable, un rayon de particule de 25 nm, et une longueur d'onde de 500 nm).

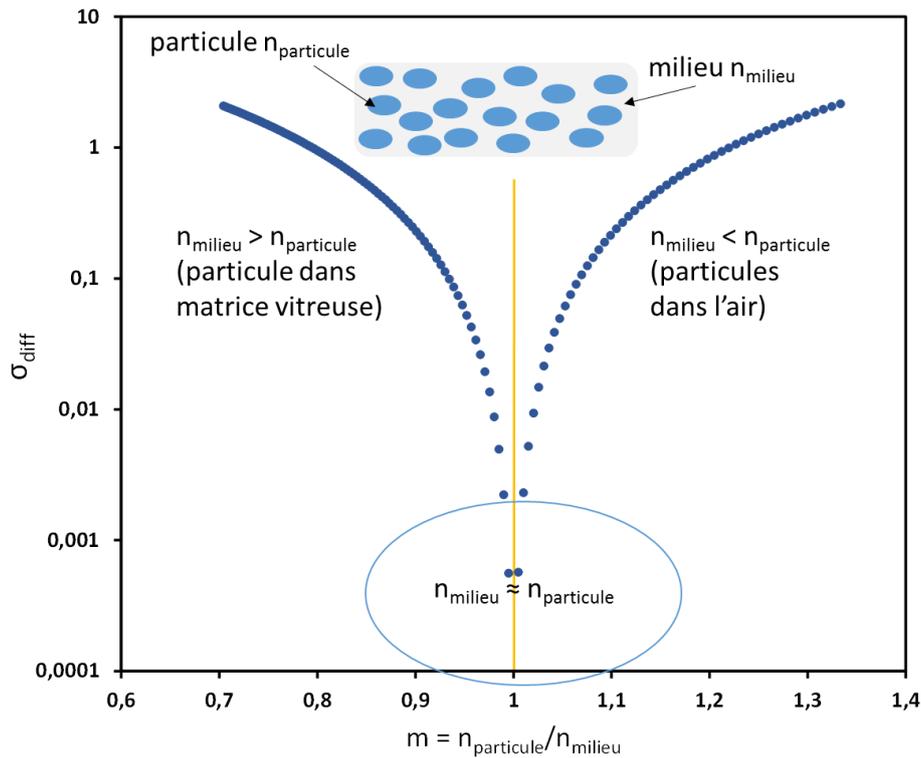


Figure I.17 : Evolution de l'intensité totale diffusée en fonction de m et schéma de particules dispersées dans une matrice.

Cette figure nous montre que plus on s'éloigne d'un rapport $n_{\text{particule}}/n_{\text{milieu}}$ de 1, plus l'intensité totale diffusée par la particule est grande et ce que la valeur de n_{milieu} par rapport à $n_{\text{particule}}$ diverge vers des valeurs numériquement plus faibles ou plus élevées. Au contraire, plus on se rapproche d'une valeur de m égale à 1, c'est-à-dire plus n_{milieu} est proche de $n_{\text{particule}}$, plus σ_{diff} est faible. L'indice de réfraction du milieu, par rapport à celui des particules, a donc une grande influence sur la diffusion et, par conséquent, sur la transparence finale du matériau composite.

I.3.2.1. Procédé sol-gel

Le principe du procédé sol-gel repose sur une chimie de « polymérisation inorganique ». Ce procédé permet l'élaboration et la mise en forme de matériaux, généralement des oxydes métalliques, à partir de précurseurs moléculaires en solution. L'un des avantages du procédé sol-gel est qu'il permet d'obtenir des matériaux sous différentes formes (poudre, gel, sol...) à basse température. En principe, ce procédé consiste à gélifier un sol afin de progressivement former un réseau tridimensionnel d'oxydes grâce à une étape

d'hydrolyse puis d'une étape de condensation du précurseur métallique : généralement un alcoxyde du métal solubilisé dans l'alcool adéquat.

Ainsi, on appelle sol une suspension (fluide) stable de nano-particules (de diamètre inférieur à 1 μm) dans un liquide, alors qu'un gel peut être défini comme étant un réseau tridimensionnel interconnecté (solide) au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Comme dit précédemment, le procédé sol-gel repose sur deux réactions chimiques à partir du précurseur alcoxyde d'un métal que sont l'hydrolyse et la condensation (Figure I.18).

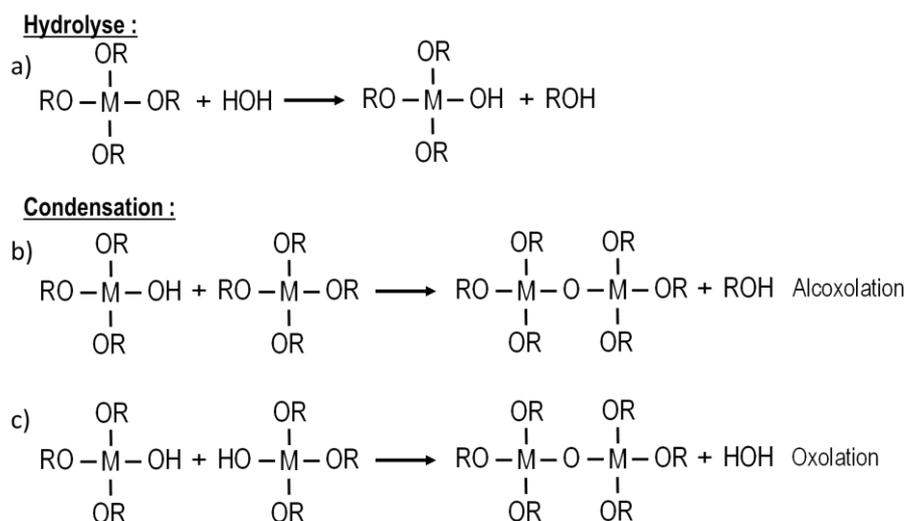


Figure I.18 : Réactions d'hydrolyse et de condensation d'un alcoxyde métallique par alcoxolation ou oxolation.

Les précurseurs utilisés ont pour formule générale MX_n ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Al}, \text{Ta} \dots$) avec n la valence du métal M et X un groupe facilement hydrolysable, comme un groupement alcoxyde ($-\text{OR}$) ou bien un atome de chlore. Au cours de l'étape d'hydrolyse (Figure I.16.a), le groupement alkyle ($-\text{R}$) est substitué en présence d'eau par un groupe hydroxyle ($-\text{OH}$) avec la formation d'un alcool comme second produit d'hydrolyse. La fonction hydroxyle portée par le site métallique peut alors se lier lors de l'étape de condensation à un autre site métallique pour créer un pont oxo ($-\text{M}-\text{O}-\text{M}-$). Deux réactions différentes sont possibles pour la formation de ces ponts intermétalliques. La première, l'alcoxolation, met en jeu un site portant un groupement alcoxyde avec un site hydroxylé avec régénération d'un alcool (Figure I.18.b). La seconde, l'oxolation, voit réagir deux sites hydroxylés donnant cette fois-ci de l'eau comme sous-produit de réaction (Figure I.18.c).

Les cinétiques des étapes d'hydrolyse et de condensation dépendent fortement du métal M et des conditions de synthèse (précurseurs, solvant, pH, concentration, etc...). Ces réactions conduisent à différentes structures moléculaires, il est important donc de contrôler la cinétique de ces réactions afin que le gel ne se forme ni trop lentement, ni trop rapidement. En effet, une gélification trop rapide conduirait par exemple à une emprisonner des inhomogénéités (pores, gradients de concentrations...) ; pour éviter cela, il est parfois nécessaire d'ajouter des modificateurs qui permettent de contrôler la cinétique des réactions comme l'acétylacétone. Cet agent « chélatant » vient ralentir les réactions d'hydrolyse du précurseur alcoxyde en se fixant, par substitution nucléophile, au centre métallique. La liaison ainsi créée est plus difficilement hydrolysable et ralentie donc la cinétique de formation du gel.

A partir d'un sol, il est possible d'élaborer des matériaux massifs comme des verres ou des céramiques mais également des dépôts en couche mince ou encore des fibres [104]. La Figure I.19 schématise les différentes étapes d'obtention de matériaux denses, sous forme de film ou encore de fibre.

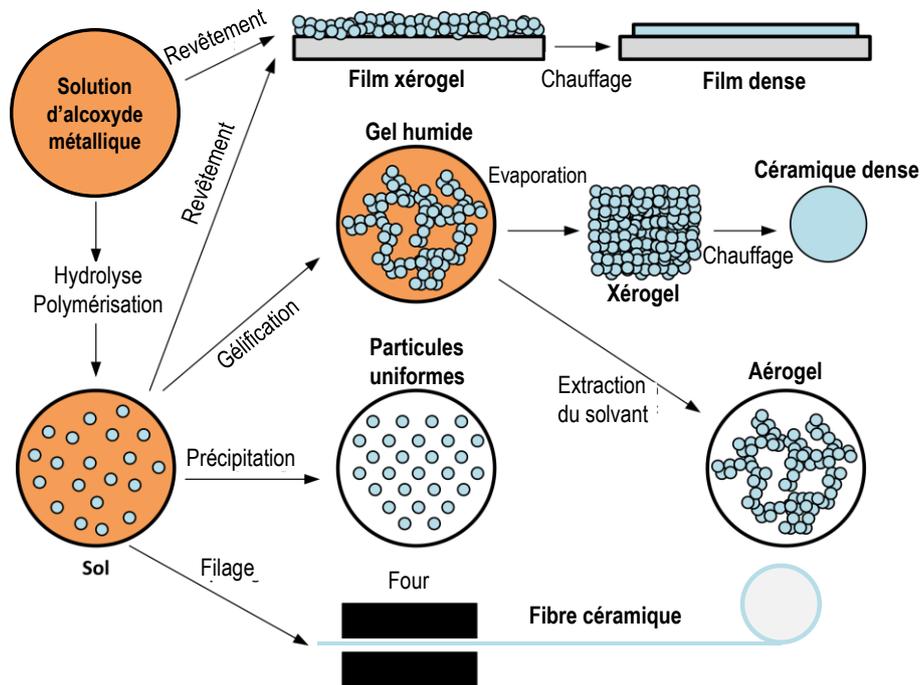


Figure I.19 : Schéma des différents produits pouvant être obtenus par sol-gel

I.3.2.2. Choix de la matrice inorganique pour l'incorporation des particules

Nous avons vu que le choix de la matrice vitreuse devait répondre à plusieurs critères (transparence, indice de réfraction et mise en forme par chimie douce) ; différents paramètres sont à prendre en considération pour choisir la nature de la matrice compatible avec la technique sol-gel, l'incorporation de particule de WO_3 et l'obtention de films transparents. Le Tableau I.3 récapitule les propriétés de différents alcoxydes, à savoir l'électronégativité et la charge partielle du centre métallique (régissant la réactivité de l'alcoxyde), l'indice de réfraction des films obtenus à partir de ces alcoxydes ainsi que leur coordinence maximale.

Les alcoxydes de métaux de transition réagissent vigoureusement et une réaction fortement exothermique est observée dès que l'alcoxyde est mis en contact avec de l'eau. Le Tableau I.3 montre une estimation approximative de la distribution des charges partielles dans différents alcoxydes. Ce tableau permet de mettre en avant que la charge positive partielle est beaucoup plus élevée pour les métaux de transition que pour le silicium, qui est souvent utilisé en sol-gel et qui possède une réactivité bien moindre face à l'hydrolyse. La réactivité des alcoxydes dépend d'une part de l'électronégativité du centre métallique mais également de ses différents niveaux de coordination. En effet, l'électronégativité plus faible des métaux de transition conduit à un caractère électrophile beaucoup plus élevé et donc une hydrolyse facilitée. De même, un centre métallique dont la coordinance maximale n'est pas atteinte lorsqu'il est sous sa forme alcoxyde sera plus réactif lors des étapes d'hydrolyse – condensation. Ces valeurs expliquent pourquoi les alcoxydes de métaux de transition sont très instables vis-à-vis de l'hydrolyse [110], [111]. Ils doivent donc être manipulés avec beaucoup de soin, dans un environnement sec et des agents stabilisants (comme l'acétylacétone ou l'acide acétique) sont souvent ajoutés lors du traitement sol-gel des oxydes de métaux de transition.

L'indice de réfraction étant un paramètre primordial pour limiter efficacement la diffusion des particules de WO_3 , les oxydes de silicium ne peuvent être retenus pour cette étude. L'alcoxyde de tantale présente le meilleur compromis entre réactivité et indice de réfraction de l'oxyde final.

Tableau I.3 : Comparaison des différents alcoxydes métalliques pouvant servir dans l'étude.

Alcoxyde	Si(OEt) ₄	Ta(OEt) ₅	Nb(OEt) ₅	Ti(OEt) ₄	Zr(OEt) ₄
Electronégativité	1,74	1,33	1,23	1,32	1,22
Charge partielle δ(M) [112]	+0,32	+0,49	+0,53	+0,63	+0,65
Indice de réfraction	1,42 - 1,45 [113]	1,71 - 2,04	1,82 [114]- 2,2 [115]	1,65 [116]- 2,2 [117]	1,73 [118]- 1,95 [119]
Coordinance maximale [112], [120]	4	6	6	6	7

Un autre avantage de l'oxyde de tantale sur les oxydes de niobium et zirconium est qu'en plus de remplir le cahier des charges, il peut également être utilisé en tant qu'électrolyte solide dans les dispositifs électrochimiques [121], [122]. Ainsi, dans l'éventualité où nos films déposés sur des lames d'ITO montreraient une réponse électrochimique, il pourrait être intéressant d'essayer de réaliser un dispositif électrochimique à partir de nos matériaux composites. De plus, en vue d'une mise en forme par voie sol-gel, la stabilité du précurseur de tantale permet une manipulation plus facile en laboratoire de par sa plus faible réactivité à l'atmosphère que le précurseur de zirconium par exemple.

L'oxyde de tantale sous forme de films est étudié depuis de nombreuses années pour ses propriétés optiques et électroniques. Il peut en effet être utilisé en tant que couche antireflet [123] pour les cellules solaires, couche isolante dans des dispositifs électroniques ou encore comme électrolyte solide dans les dispositifs électrochromiques [124].

Ce matériau voit cependant ses propriétés optiques varier selon le mode de dépôt du film. En effet, l'indice de réfraction du Ta₂O₅ à 550 nm oscille entre 2,16 [125], en pulvérisation cathodique, et 1,71 en dépôt par sol-gel [121]. L'abaissement de l'indice de réfraction provenant de la présence de porosités dans le film. Concernant les films obtenus uniquement par sol-gel, l'indice de réfraction varie de 1,71 à 2,04 selon la température de traitement thermique appliquée en fin de dépôt : le traitement thermique aura tendance à densifier le film et donc à augmenter l'indice de réfraction [126].

En matière de transparence, les films de Ta_2O_5 ont une transmittance de 80% à 90%, dans le visible et proche infra-rouge et ce quelle que soit la méthode de dépôt [125], [127] et le nombre de couches [128], seule la température de traitement thermique semble influencer la transmittance de la couche [126].

Dans cette thèse, la méthode choisie pour déposer le sol est la technique de dip-coating présentée en partie I.3.1.2. Cette méthode nous permettra d'effectuer différents types de matériaux composites, d'une part, en réalisant un sol de Ta_2O_5 chargé en particules de WO_3 (configuration vitro-céramique), et d'autre part, en réalisant des dépôts successifs de WO_3 suivi d'un dépôt de Ta_2O_5 (configuration sandwich). Il est toutefois à noter que pour un sol chargé en particules (suspension biphasique), la formule de Landau-Levich (équation I.1) permettant d'évaluer l'épaisseur du film mince ne s'applique pas. Il faut en effet, tenir compte du comportement des particules ainsi que des interactions particule/sol pour pouvoir appréhender l'épaisseur des films obtenus.

I.4. Contexte des laboratoires liés à l'étude

Cette thèse se place dans la lignée de plusieurs études effectuées à l'ICMCB et au COPL sur les matériaux de type « X-chromes ».

Il y a quelques années, le groupe 3 de l'ICMCB a en effet travaillé sur les oxydes mixtes de cuivre molybdène possédant des propriétés thermo et piézo chromes. Ces composés voient leur couleur changer du marron (forme gamma (γ) basse température et haute pression), au vert clair (forme alpha (α) haute température et basse pression) de manière réversible par chauffage à 150°C ou par pression en broyant le matériau à l'aide d'un pilon [1] (Figure I.1). D'autres composés ont ensuite été élaborés à partir, cette fois, du cobalt associé à d'autres éléments. Dans cette étude menée par Lionel Robertson, l'enjeu était de mettre au point des pigments thermochromes pouvant être intégrés au sein de peintures destinées à des turbines d'hélicoptères [121]. Des études ont également été menées sur les oxydes de vanadium dopés au titane et leurs propriétés électrochromes. Il a été montré que des nanoparticules de V_2O_5 dopées au titane élaborées par voie polyol et mises en forme sous forme de films par dip-coating possédaient de très bonnes propriétés électrochromes. En effet, ces films montrent des changements francs de coloration lors de leur réduction induite par une insertion de lithium. Trois couleurs, associées à trois différents degrés d'oxydation du vanadium sont observées ; le film est bleu lorsque le vanadium est de degrés d'oxydation +III, il devient vert en passant au degré +IV, et enfin, le film se teinte en orange lorsque le vanadium est de degré d'oxydation +V [129]. Cette étude a depuis été approfondie [71], [130], [131] et fait l'objet d'une thèse, menée par Shian Guan [132]–[134], qui se terminera fin 2019.

En parallèle, le groupe du professeur Messaddeq au COPL a longuement travaillé sur des verres de tungstates photo-sensibles. Il a été montré que ces verres réagissaient en surface lorsqu'ils étaient exposés à une lumière UV de 380 nm, mais également qu'il était possible de faire réagir le volume du verre lorsque celui-ci était exposé à un laser pulsé infrarouge de 800 nm. Cette étude a également mis en avant la nécessité d'ajouter de l'antimoine à la matrice vitreuse pour stabiliser les degrés d'oxydation du tungstène et la photosensibilité du verre [135], [136]. De plus, depuis quelques années, le groupe étudie également les traitements de surface (antireflet et anticorrosif) par des dépôts sol-gel de matériaux tels que SiO_2 , TiO_2 et Ta_2O_5 .

Bilan du chapitre

Dans une première partie, ce chapitre introductif a abordé les différentes structures cristallines et formes sous-stœchiométriques de WO_3 connues dans la littérature. Il a également permis de développer les différentes méthodes de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules de WO_3 , ainsi que les propriétés de telles particules.

Dans une deuxième partie, ce chapitre a abordé différents moyens d'obtention de films épais ou minces, à partir d'une suspension de particules.

La stratégie sélectionnée pour cette thèse sera donc dans un premier temps, de synthétiser des nanoparticules de WO_{3-x} par voie polyol et de les caractériser (en composition, morphologie, structure et propriétés optiques). Il s'agira, dans un second temps, de réaliser des films à partir de suspensions de ces particules, en vue d'étudier les propriétés photochromes et électrochromes des films ainsi élaborés.

Enfin, dans un troisième temps, la réalisation de films composites, à partir de particules de WO_{3-x} dispersées dans une matrice amorphe de Ta_2O_5 , ainsi que l'évolution des propriétés optiques (spécifiquement les propriétés photochromes) de ces matériaux induits par la matrice vitreuse seront étudiées.

Références

- [1] M. Gaudon *et al.*, « Unprecedented “One-Finger-Push”-Induced Phase Transition With a Drastic Color Change in an Inorganic Material », *Advanced Materials*, vol. 19, n° 21, p. 3517-3519, 2007.
- [2] « SageGlass LightZone », *SageGlass*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sageglass.com/fr/produits/sageglass-lightzone>. [Consulté le: 16-août-2019].
- [3] « Thermochromisme », *HiSoUR Art Culture Histoire*, 21-mars-2018. .
- [4] L. Robertson, « Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II », thesis, Bordeaux 1, 2010.
- [5] J. R. Platt, « Electrochromism, a Possible Change of Color Producing in Dyes by an Electric Field », *J. Chem. Phys.*, vol. 34, n° 3, p. 862-863, mars 1961.
- [6] S. K. Deb, « A Novel Electrophotographic System », *Appl. Opt., AO*, vol. 8, n° 101, p. 192-195, janv. 1969.
- [7] H. Sato et T. Tamamura, « Polymer effect in electrochromic behavior of oligomeric viologens », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 24, n° 10, p. 2075-2085, 1979.
- [8] F. B. Kaufman, A. H. Schroeder, E. M. Engler, et V. V. Patel, « Polymer-modified electrodes: a new class of electrochromic materials », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, n° 6, p. 422-425, mars 1980.
- [9] F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazarid, et J. C. Dubois, « Organic conducting polymers derived from substituted thiophenes as electrochromic material », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 148, n° 2, p. 299-303, juin 1983.
- [10] C. M. Lampert, T. R. Omstead, et P. C. Yu, « Chemical and optical properties of electrochromic nickel oxide films », *Solar Energy Materials*, vol. 14, n° 3, p. 161-174, nov. 1986.
- [11] M. Irie, « Diarylethenes for Memories and Switches », *Chem. Rev.*, vol. 100, n° 5, p. 1685-1716, mai 2000.
- [12] O. Pieroni, A. Fissi, et G. Popova, « Photochromic polypeptides », *Progress in Polymer Science*, vol. 23, n° 1, p. 81-123, janv. 1998.
- [13] T. Kumpulainen, B. Lang, A. Rosspeintner, et E. Vauthey, « Ultrafast Elementary Photochemical Processes of Organic Molecules in Liquid Solution », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 16, p. 10826-10939, août 2017.
- [14] T. Tsuruoka, R. Hayakawa, K. Kobashi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, et Y. Wakayama, « Laser Patterning of Optically Reconfigurable Transistor Channels in a Photochromic Diarylethene Layer », *Nano Lett.*, vol. 16, n° 12, p. 7474-7480, déc. 2016.
- [15] S. K. Deb, « Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide », *Philosophical Magazine*, vol. 27, n° 4, p. 801-822, avr. 1973.
- [16] J. N. Yao, K. Hashimoto, et A. Fujishima, « Photochromism induced in an electrolytically pretreated MoO₃ thin film by visible light », *Nature*, vol. 355, n° 6361, p. 624, févr. 1992.
- [17] G. Ju, Y. Hu, L. Chen, et X. Wang, « Photochromism of rare earth doped barium haloapatite », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 251, p. 100-105, janv. 2013.
- [18] W. Chen, H. Shen, X. Zhu, Z. Xing, et S. Zhang, « Effect of citric acid on structure and photochromic properties of WO₃-TiO₂-ZnO composite films prepared by a sol-

- gel method », *Ceramics International*, vol. 41, n° 10, Part A, p. 12638-12643, déc. 2015.
- [19] T. C. Arnoldussen, « Electrochromism and Photochromism in MoO₃ Films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 4, p. 527-531, janv. 1976.
- [20] C. Nico, T. Monteiro, et M. P. F. Graça, « Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects », *Progress in Materials Science*, vol. 80, p. 1-37, juill. 2016.
- [21] J. Wei, X. Jiao, T. Wang, et D. Chen, « The fast and reversible intrinsic photochromic response of hydrated tungsten oxide nanosheets », *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, n° 29, p. 7597-7603, juill. 2015.
- [22] J. Wei, X. Jiao, T. Wang, et D. Chen, « Electrospun Photochromic Hybrid Membranes for Flexible Rewritable Media », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 43, p. 29713-29720, nov. 2016.
- [23] P. J. Shaver, « Activated tungsten oxide gas detectors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 11, n° 8, p. 255-257, oct. 1967.
- [24] O. Berger, T. Hoffmann, W.-J. Fischer, et V. Melev, « Tungsten-oxide thin films as novel materials with high sensitivity and selectivity to NO₂, O₃, and H₂S. Part II: Application as gas sensors », *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 15, n° 7, p. 483-493, juill. 2004.
- [25] C. O. Avellaneda et L. O. S. Bulhões, « Photochromic properties of WO₃ and WO₃:X (X=Ti, Nb, Ta and Zr) thin films », *Solid State Ionics*, vol. 165, n° 1, p. 117-121, déc. 2003.
- [26] S. Wang, W. Fan, Z. Liu, A. Yu, et X. Jiang, « Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 2, p. 191-212, janv. 2018.
- [27] M. Deepa, A. K. Srivastava, et S. A. Agnihotry, « Influence of annealing on electrochromic performance of template assisted, electrochemically grown, nanostructured assembly of tungsten oxide », *Acta Materialia*, vol. 54, n° 17, p. 4583-4595, oct. 2006.
- [28] J. Besnardiere *et al.*, « Structure and electrochromism of two-dimensional octahedral molecular sieve h⁺-WO₃ », *Nature Communications*, vol. 10, n° 1, p. 327, janv. 2019.
- [29] Y. S. Zou *et al.*, « Structural and optical properties of WO₃ films deposited by pulsed laser deposition », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 583, p. 465-470, janv. 2014.
- [30] K. R. Locherer et E. Salje, « The refinement of a tetragonal phase of WO₃ using a novel PSD high temperature X-ray powder diffractometer », *Phase Transitions - PHASE TRANSIT*, vol. 69, p. 85-93, juin 1999.
- [31] E. Salje, « The orthorhombic phase of WO₃ », *Acta Cryst B, Acta Cryst Sect B, Acta Crystallogr B, Acta Crystallogr Sect B, Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem, Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem*, vol. 33, n° 2, p. 574-577, févr. 1977.
- [32] P. M. Woodward, A. W. Sleight, et T. Vogt, « Structure refinement of triclinic tungsten trioxide », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 56, n° 10, p. 1305-1315, oct. 1995.
- [33] S. Tanisaki, « On the Phase Transition of Tungsten Trioxide below Room Temperature », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 15, n° 4, p. 566-573, avr. 1960.

- [34] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, et M. Figlarz, « Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 29, n° 3, p. 429-434, sept. 1979.
- [35] S. Nakakura *et al.*, « Direct synthesis of highly crystalline single-phase hexagonal tungsten oxide nanorods by spray pyrolysis », *Advanced Powder Technology*, vol. 30, n° 1, p. 6-12, janv. 2019.
- [36] A. R. Siedle, T. E. Wood, M. L. Brostrom, D. C. Koskenmaki, B. Montez, et E. Oldfield, « Solid-state polymerization of molecular metal oxide clusters: aluminum 12-tungstophosphate », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, n° 5, p. 1665-1669, mars 1989.
- [37] D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, et V. E. Borisenko, « Tungsten oxides. II. The metallic nature of Magnéli phases », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, n° 9, p. 093714, nov. 2010.
- [38] J. Booth, T. Ekström, E. Iguchi, et R. J. D. Tilley, « Notes on phases occurring in the binary tungsten-oxygen system », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 41, n° 3, p. 293-307, mars 1982.
- [39] L. M. Kutti, S. S. Bhella, et V. Thangadurai, « Revisiting Tungsten Trioxide Hydrates (TTHs) Synthesis - Is There Anything New? », *Inorg. Chem.*, vol. 48, n° 14, p. 6804-6811, juill. 2009.
- [40] J. Yang, W. Li, J. Li, D. Sun, et Q. Chen, « Hydrothermal synthesis and photoelectrochemical properties of vertically aligned tungsten trioxide (hydrate) plate-like arrays fabricated directly on FTO substrates », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 34, p. 17744-17752, 2012.
- [41] J. R. Günter, M. Amberg, et H. Schmalke, « Direct synthesis and single crystal structure determination of cubic pyrochlore-type tungsten trioxide hemihydrate, $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ », *Materials Research Bulletin*, vol. 24, n° 3, p. 289-292, mars 1989.
- [42] B. Gerand, G. Nowogrocki, et M. Figlarz, « A new tungsten trioxide hydrate, $\text{WO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$: Preparation, characterization, and crystallographic study », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 38, n° 3, p. 312-320, juill. 1981.
- [43] L. Zhou *et al.*, « Green Synthesis of Hexagonal-Shaped $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ Nanodiscs Composed of Nanosheets », *Crystal Growth & Design*, vol. 8, n° 11, p. 3993-3998, nov. 2008.
- [44] S. Sharanappa Kalanur, Y. Jeong Hwang, S. Youn Chae, et O. Shim Joo, « Facile growth of aligned WO_3 nanorods on FTO substrate for enhanced photoanodic water oxidation activity », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n° 10, p. 3479-3488, 2013.
- [45] T. Vogt, P. M. Woodward, et B. A. Hunter, « The High-Temperature Phases of WO_3 », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 144, n° 1, p. 209-215, avr. 1999.
- [46] T. Kubo et Y. Nishikitani, « Deposition Temperature Dependence of Optical Gap and Coloration Efficiency Spectrum in Electrochromic Tungsten Oxide Films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 5, p. 1729-1734, janv. 1998.
- [47] A. Hjelm, C. G. Granqvist, et J. M. Wills, « Electronic structure and optical properties of WO_3 , LiWO_3 , NaWO_3 , and HWO_3 », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 4, p. 2436-2445, juill. 1996.
- [48] B. W. Faughnan, R. S. Crandall, et P. M. Heyman, « Electrochromism in WO_3 Amorphous Films », *R.C.A. Review*, vol. 36, n° 1, p. 177-197, 1975.
- [49] D. Davazoglou et A. Donnadiou, « Structure and optical properties of WO_3 thin films prepared by chemical vapour deposition », *Thin Solid Films*, vol. 147, n° 2, p. 131-142, mars 1987.

- [50] N. Özer, « Optical and electrochemical characteristics of sol-gel deposited tungsten oxide films: a comparison », *Thin Solid Films*, vol. 304, n° 1, p. 310-314, juill. 1997.
- [51] V. Madhavi, P. Kondaiah, O. M. Hussain, et S. Uthanna, « Structural, optical and electrochromic properties of RF magnetron sputtered WO₃ thin films », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 454, p. 141-147, déc. 2014.
- [52] K. Von Rottkay, M. Rubin, et S.-J. Wen, « Optical indices of electrochromic tungsten oxide », *Thin Solid Films*, vol. 306, n° 1, p. 10-16, août 1997.
- [53] O. Rezaee, H. M. Chenari, et F. E. Ghodsi, « Precipitation synthesis of tungsten oxide nanoparticles: X-ray line broadening analysis and photocatalytic efficiency study », *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 80, n° 1, p. 109-118, oct. 2016.
- [54] V. Guidi *et al.*, « Aqueous and alcoholic syntheses of tungsten trioxide powders for NO₂ detection », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 100, n° 1-2, p. 277-282, juin 2004.
- [55] M. Amini, B. Pourbadiei, T. Purnima, A. Ruberu, et L. K. Woo, « Catalytic activity of MnOx/WO₃ nanoparticles: Synthesis, structure characterization and oxidative degradation of methylene blue », *ResearchGate*, vol. 38, n° 3, janv. 2014.
- [56] Y. Yu, W. Zeng, M. Xu, et X. Peng, « Hydrothermal synthesis of WO₃·H₂O with different nanostructures from 0D to 3D and their gas sensing properties », *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 79, p. 127-132, mai 2016.
- [57] S. Bai *et al.*, « Carboxyl-directed hydrothermal synthesis of WO₃ nanostructures and their morphology-dependent gas-sensing properties », *CrystEngComm*, vol. 16, n° 44, p. 10210-10217, oct. 2014.
- [58] D. J. Ham, A. Phuruangrat, S. Thongtem, et J. S. Lee, « Hydrothermal synthesis of monoclinic WO₃ nanoplates and nanorods used as an electrocatalyst for hydrogen evolution reactions from water », *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, n° 1, p. 365-369, nov. 2010.
- [59] G. D. Barmparis, Z. Lodziana, N. Lopez, et I. N. Remediakis, « Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, n° 1, p. 361-368, févr. 2015.
- [60] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, et M. Figlarz, « Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles », *Solid State Ionics*, vol. 32-33, p. 198-205, févr. 1989.
- [61] G. Viau, F. Ravel, O. Acher, F. Fiévet-Vincent, et F. Fiévet, « Preparation and microwave characterization of spherical and monodisperse Co₂₀Ni₈₀ particles », *Journal of Applied Physics*, vol. 76, n° 10, p. 6570-6572, nov. 1994.
- [62] G. Viau, F. Fiévet-Vincent, et F. Fiévet, « Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols », *Solid State Ionics*, vol. 84, n° 3, p. 259-270, avr. 1996.
- [63] G. M. Chow *et al.*, « Structural, morphological, and magnetic study of nanocrystalline cobalt-copper powders synthesized by the polyol process », *Journal of Materials Research*, vol. 10, n° 6, p. 1546-1554, juin 1995.
- [64] L. K. Kurihara, G. M. Chow, et P. E. Schoen, « Nanocrystalline metallic powders and films produced by the polyol method », *Nanostructured Materials*, vol. 5, n° 6, p. 607-613, août 1995.
- [65] R. Brayner, F. Fiévet, et T. Coradin, Éd., *Nanomaterials: A Danger or a Promise?: A Chemical and Biological Perspective*. London: Springer-Verlag, 2013.

- [66] B. Wiley, Y. Sun, et Y. Xia, « Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties », *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, n° 10, p. 1067-1076, oct. 2007.
- [67] Y.-K. Tseng, M.-H. Chuang, Y.-C. Chen, et C.-H. Wu, « Synthesis of 1D, 2D, and 3D ZnO Polycrystalline Nanostructures Using the Sol-Gel Method », *Journal of Nanotechnology*, 2012. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.hindawi.com/journals/jnt/2012/712850/>. [Consulté le: 16-juill-2019].
- [68] P.-G. Su et S.-L. Peng, « Fabrication and NO₂ gas-sensing properties of reduced graphene oxide/WO₃ nanocomposite films », *Talanta*, vol. 132, p. 398-405, janv. 2015.
- [69] P. Porkodi, V. Yegnaraman, et D. Jeyakumar, « Polyol mediated synthesis of tungsten trioxide and Ti doped tungsten trioxide: Part 1: Synthesis and characterisation of the precursor material », *Materials Research Bulletin*, vol. 41, n° 8, p. 1476-1486, août 2006.
- [70] I. Trenque, « Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbants IR », thesis, Bordeaux 1, 2013.
- [71] I. Mjejri, A. Rougier, et M. Gaudon, « Low-Cost and Facile Synthesis of the Vanadium Oxides V₂O₃, VO₂, and V₂O₅ and Their Magnetic, Thermo-chromic and Electrochromic Properties », *Inorg. Chem.*, vol. 56, n° 3, p. 1734-1741, févr. 2017.
- [72] I. Mjejri, L. M. Mancieru, M. Gaudon, A. Rougier, et F. Sediri, « Nano-vanadium pentoxide films for electrochromic displays », *Solid State Ionics*, vol. 292, p. 8-14, sept. 2016.
- [73] G. Jeevitha, R. Abhinayaa, D. Mangalaraj, et N. Ponpandian, « Tungsten oxide-graphene oxide (WO₃-GO) nanocomposite as an efficient photocatalyst, antibacterial and anticancer agent », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 116, p. 137-147, mai 2018.
- [74] B. Bhuyan, B. Paul, S. S. Dhar, et S. Vadivel, « Facile hydrothermal synthesis of ultrasmall W₁₈O₄₉ nanoparticles and studies of their photocatalytic activity towards degradation of methylene blue », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 188, p. 1-7, févr. 2017.
- [75] S. Bai, K. Zhang, R. Luo, D. Li, A. Chen, et C. C. Liu, « Low-temperature hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods and their sensing properties for NO₂ », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 25, p. 12643-12650, juin 2012.
- [76] G. A. Niklasson et C. G. Granqvist, « Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these », *J. Mater. Chem.*, vol. 17, n° 2, p. 127-156, déc. 2006.
- [77] H. Simchi, B. E. McCandless, T. Meng, et W. N. Shafarman, « Structural, optical, and surface properties of WO₃ thin films for solar cells », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 617, p. 609-615, déc. 2014.
- [78] M. M. Rashad et A. E. Shalan, « Hydrothermal synthesis of hierarchical WO₃ nanostructures for dye-sensitized solar cells », *Appl. Phys. A*, vol. 116, n° 2, p. 781-788, août 2014.
- [79] C.-G. Granqvist, « Out of a niche », *Nature Materials*, vol. 5, n° 2, p. 89, févr. 2006.
- [80] C. G. Granqvist, M. A. Arvizu, İ. Bayrak Pehlivan, H.-Y. Qu, R.-T. Wen, et G. A. Niklasson, « Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review », *Electrochimica Acta*, vol. 259, p. 1170-1182, janv. 2018.

- [81] B. W. Faughnan et R. S. Crandall, « Electrochromic displays based on WO₃ », in *Display Devices*, J. I. Pankove, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1980, p. 181-211.
- [82] M. Deepa, T. K. Saxena, D. P. Singh, K. N. Sood, et S. A. Agnihotry, « Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 10, p. 1974-1989, févr. 2006.
- [83] F. G. K. Baucke, « Electrochromic mirrors with variable reflectance », *Solar Energy Materials*, vol. 16, n° 1, p. 67-77, août 1987.
- [84] A. Rougier, F. Portemer, A. Quédé, et M. El Marssi, « Characterization of pulsed laser deposited WO₃ thin films for electrochromic devices », *Applied Surface Science*, vol. 153, n° 1, p. 1-9, déc. 1999.
- [85] E. Washizu, A. Yamamoto, Y. Abe, M. Kawamura, et K. Sasaki, « Optical and electrochromic properties of RF reactively sputtered WO₃ films », *Solid State Ionics*, vol. 165, n° 1, p. 175-180, déc. 2003.
- [86] L. Cornu, « Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés », thesis, Bordeaux, 2014.
- [87] A. I. Gavriluk, « Aging of the nanosized photochromic WO₃ films and the role of adsorbed water in the photochromism », *Applied Surface Science*, vol. 364, p. 498-504, févr. 2016.
- [88] M. Hočevár et U. Opara Krašovec, « Cubic WO₃ stabilized by inclusion of Ti: Applicable in photochromic glazing », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 154, p. 57-64, sept. 2016.
- [89] C. Bechinger, G. Oefinger, S. Herminghaus, et P. Leiderer, « On the fundamental role of oxygen for the photochromic effect of WO₃ », *Journal of Applied Physics*, vol. 74, n° 7, p. 4527-4533, oct. 1993.
- [90] C. Bechinger, M. S. Burdis, et J.-G. Zhang, « Comparison between electrochromic and photochromic coloration efficiency of tungsten oxide thin films », *Solid State Communications*, vol. 101, n° 10, p. 753-756, mars 1997.
- [91] P. Gérard, A. Deneuve, et R. Courths, « Characterization of a-“WO₃” thin films before and after colouration », *Thin Solid Films*, vol. 71, n° 2, p. 221-236, sept. 1980.
- [92] B. Liu *et al.*, « Proton exchange growth to mesoporous WO₃·0.33H₂O structure with highly photochromic sensitivity », *Materials Letters*, vol. 91, p. 334-337, janv. 2013.
- [93] Y. He *et al.*, « Photochromism and Size Effect of WO₃ and WO₃-TiO₂ Aqueous Sol », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 21, p. 4039-4045, oct. 2003.
- [94] W. Li *et al.*, « WO₃ Nanoflakes for Enhanced Photoelectrochemical Conversion », *ACS Nano*, vol. 8, n° 11, p. 11770-11777, nov. 2014.
- [95] Y. Shen, D. Ding, Y. Yang, Z. Li, et L. Zhao, « 6-Fold-symmetrical WO₃ hierarchical nanostructures: Synthesis and photochromic properties », *Materials Research Bulletin*, vol. 48, n° 6, p. 2317-2324, juin 2013.
- [96] C. S. Blackman et I. P. Parkin, « Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Crystalline Monoclinic WO₃ and WO_{3-x} Thin Films from Reaction of WCl₆ with O-Containing Solvents and Their Photochromic and Electrochromic Properties », *Chem. Mater.*, vol. 17, n° 6, p. 1583-1590, mars 2005.
- [97] D. R. Acosta, C. Magaña, F. Hernández, et J. Ortega, « Electrical, optical and electrochromic properties of Ti:WO₃ thin films deposited by the pulsed chemical spray technique », *Thin Solid Films*, vol. 594, p. 207-214, nov. 2015.

- [98] J.-P. Jolivet, M. Henry, et J. Livage, *De la Solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes*. Paris: InterEditions : CNRS Editions, 1994.
- [99] A. Perez *et al.*, « Cluster assembled materials: a novel class of nanostructured solids with original structures and properties », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 30, n° 5, p. 709–721, mars 1997.
- [100] R. J. Hunter, *Foundations of colloid science*, 2. ed., reprinted. Oxford: Oxford Univ. Press, 2009.
- [101] G. A. Parks, « The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems », *Chem. Rev.*, vol. 65, n° 2, p. 177-198, avr. 1965.
- [102] M. Anik et T. Cansizoglu, « Dissolution kinetics of WO₃ in acidic solutions », *J Appl Electrochem*, vol. 36, n° 5, p. 603-608, mai 2006.
- [103] A. V. Aleksandrov, N. N. Gavrilova, et V. V. Nazarov, « Colloid chemical properties of hydrated tungsten trioxide hydrosols », *Colloid J*, vol. 79, n° 3, p. 303-309, mai 2017.
- [104] C. J. Brinker et G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press, 1990.
- [105] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, et C. S. Ashley, « Fundamentals of sol-gel dip coating », *Thin Solid Films*, vol. 201, n° 1, p. 97-108, juin 1991.
- [106] S. Bera, G. Udayabhanu, R. Narayan, et T. Rout, « Methodologies of Application of Sol-Gel Based Solution onto Substrate: A Review », *Journal of Coating Science and Technology*, vol. 3, p. 0-0, mai 2016.
- [107] M. Elias et J. Lafait, *La couleur: lumière, vision et matériaux*. Paris: Belin, 2006.
- [108] R. J. D. Tilley, *Colour and optical properties of materials: an exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour*. Chichester: Wiley, 2000.
- [109] C. F. Bohren et D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [110] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, et F. Babonneau, « Chemical modification of alkoxide precursors », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, n° 1, p. 65-76, mars 1988.
- [111] C. Alquier, M. T. Vandendorre, et M. Henry, « Synthesis of niobium pentoxide gels », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 79, n° 3, p. 383-395, févr. 1986.
- [112] J. Livage, M. Henry, et C. Sanchez, « Sol-gel chemistry of transition metal oxides », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 18, n° 4, p. 259-341, janv. 1988.
- [113] Y. Katayama, E. Ando, et T. Kawaguchi, « Characterization of SiO₂ films on glass substrate by sol-gel and vacuum deposition methods », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147-148, p. 437-441, janv. 1992.
- [114] N. Özer, D.-G. Chen, et C. M. Lampert, « Preparation and properties of spin-coated Nb₂O₅ films by the sol-gel process for electrochromic applications », *Thin Solid Films*, vol. 277, n° 1, p. 162-168, mai 1996.
- [115] K. Lazarova, M. Vasileva, G. Marinov, et T. Babeva, « Optical characterization of sol-gel derived Nb₂O₅ thin films », *Optics & Laser Technology*, vol. 58, p. 114-118, juin 2014.
- [116] I. Sta *et al.*, « Structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by spin coating », *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 72, n° 2, p. 421-427, nov. 2014.

- [117] A. Taherniya et D. Raoufi, « Thickness dependence of structural, optical and morphological properties of sol-gel derived TiO₂ thin film », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 1, p. 016417, oct. 2018.
- [118] Y. Jian-Ke *et al.*, « Comparison of TiO₂ and ZrO₂ Films Deposited by Electron-Beam Evaporation and by Sol-Gel Process », *Chinese Phys. Lett.*, vol. 24, n° 7, p. 1964–1966, juin 2007.
- [119] L. Liang, Y. Xu, L. Zhang, Y. Sheng, D. Wu, et Y. Sun, « Annealing effect on the optical properties and laser-induced damage resistance of sol-gel-derived ZrO₂ films », *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*, vol. 24, n° 5, p. 1066-1074, mai 2007.
- [120] P. N. Kapoor et R. C. Mehrotra, « Organic compounds of niobium and tantalum IV. Reactions of niobium and tantalum pentaethoxides with β-diketones », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 8, n° 5, p. 339-346, mai 1965.
- [121] F. E. Ghodsi, F. Z. Tepehan, et G. G. Tepehan, « Optical properties of Ta₂O₅ thin films deposited using the spin coating process », *Thin Solid Films*, vol. 295, n° 1, p. 11-15, févr. 1997.
- [122] N. Ozer, Y. He, et C. M. Lampert, « Ionic conductivity of tantalum oxide films prepared by sol-gel process for electrochromic devices », in *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII*, 1994, vol. 2255, p. 456-466.
- [123] T. Sertel, N. A. Sonmez, S. S. Cetin, et S. Ozcelik, « Influences of annealing temperature on anti-reflective performance of amorphous Ta₂O₅ thin films », *Ceramics International*, vol. 45, n° 1, p. 11-18, janv. 2019.
- [124] S.-C. Wang, K.-Y. Liu, et J.-L. Huang, « Tantalum oxide film prepared by reactive magnetron sputtering deposition for all-solid-state electrochromic device », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 5, p. 1454-1459, déc. 2011.
- [125] E. E. Khawaja et S. G. Tomlin, « The optical properties of thin films of tantalum pentoxide and zirconium dioxide », *Thin Solid Films*, vol. 30, n° 2, p. 361-369, déc. 1975.
- [126] F. E. Ghodsi et F. Z. Tepehan, « Heat treatment effects on the optical properties of Sol-gel Ta₂O₅ thin films », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 59, n° 4, p. 367-375, nov. 1999.
- [127] F. Z. Tepehan, F. E. Ghodsi, N. Ozer, et G. G. Tepehan, « Determination of optical properties of amorphous Ta₂O₅ films deposited by spin- and dip-coating methods », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 46, n° 4, p. 311-321, juill. 1997.
- [128] F. Z. Tepehan, F. E. Ghodsi, N. Ozer, et G. G. Tepehan, « Optical properties of sol-gel dip-coated Ta₂O₅ films for electrochromic applications », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 59, n° 3, p. 265-275, oct. 1999.
- [129] G. Salek, B. Bellanger, I. Mjejri, M. Gaudon, et A. Rougier, « Polyol Synthesis of Ti-V₂O₅ Nanoparticles and Their Use as Electrochromic Films », *Inorg. Chem.*, vol. 55, n° 19, p. 9838-9847, oct. 2016.
- [130] I. Mjejri, M. Gaudon, G. Song, C. Labrugère, et A. Rougier, « Crystallized V₂O₅ as Oxidized Phase for Unexpected Multicolor Electrochromism in V₂O₃ Thick Film », *ACS Applied Energy Materials*, juin 2018.
- [131] I. Mjejri, M. Gaudon, et A. Rougier, « Mo addition for improved electrochromic properties of V₂O₅ thick films », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 198, p. 19-25, août 2019.
- [132] S. Guan, A. Rougier, O. Viraphong, D. Denux, N. Penin, et M. Gaudon, « Two-Step Synthesis of VO₂ (M) with Tuned Crystallinity », *Inorg. Chem.*, vol. 57, n° 15, p. 8857-8865, août 2018.

- [133] S. Guan, M. Gaudon, M. Souquet-Basiège, O. Viraphong, N. Penin, et A. Rougier, « Carbon-reduction as an easy route for the synthesis of VO₂ (M1) and further Al, Ti doping », *Dalton Trans.*, vol. 48, n° 9, p. 3080-3089, 2019.
- [134] S. Guan, A. Rougier, M. R. Suhomel, N. Penin, K. Bodiang, et M. Gaudon, « Geometric considerations of the monoclinic–rutile structural transition in VO₂ », *Dalton Trans.*, vol. 48, n° 25, p. 9260-9265, 2019.
- [135] G. Poirier, M. Nalin, Y. Messaddeq, et S. Ribeiro, « Photochromic properties of tungstate-based glasses », *Solid State Ionics*, vol. 178, n° 11-12, p. 871-875, mai 2007.
- [136] G. Poirier, M. Nalin, L. Cescato, Y. Messaddeq, et S. J. L. Ribeiro, « Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: A new optical memory material? », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, n° 16, p. 161101, oct. 2006.

Chapitre II :

Elaboration et caractérisation
des nanoparticules de WO_{3-x}

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de WO_{3-x}

II.1. Elaboration et caractérisation des nanoparticules de WO_{3-x} issues de la voie polyol	51
II.1.1. Synthèse	51
II.1.2. Caractérisations structurales, morphologique et chimiques	53
II.1.2.1. Analyse structurale par DRX	53
II.1.2.2. Analyse thermogravimétrique.....	57
II.1.2.3. Microscopie électronique en transmission.....	61
II.1.2.4. Résonance paramagnétique électronique	65
II.1.2.5. XPS	68
II.1.2.6. Dosage iodométrique	71
II.1.2.7. Mesure magnétique.....	72
II.1.2.8. Conclusions sur les analyses physico-chimiques.....	75
II.1.3. Propriétés optiques.....	77
II.2. Modulation de la sous-stœchiométrie des nanoparticules	79
II.2.1. Influence de la température de traitement thermique à atmosphère fixe	79
II.2.1.1. DRX	79
II.2.1.2. RPE	80
II.2.1.3. Réflexion diffuse.....	81
II.2.2. Influence de l'atmosphère de traitement thermique à température fixe	83
II.2.2.1. DRX	83
II.2.2.2. RPE	84
II.2.2.3. Réflexion diffuse.....	85
II.2.3. Conclusion sur les expériences de modulation de la stœchiométrie W/O des composés	87

II.3. Propriétés photochromes des poudres.....	88
Conclusion du chapitre	93
Références	94

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de WO_{3-x}

Dans ce chapitre, nous aborderons tout ce qui concerne les poudres d'oxydes de tungstène élaborées au cours de ce travail de thèse : à savoir, leur synthèse, ainsi que toutes les caractérisations structurales, morphologiques et chimiques effectuées afin de bien comprendre l'influence de paramètres tels que la température de traitement thermique ou bien l'atmosphère de recuit sur les propriétés physico-chimiques des différents échantillons préparés. Dans une dernière partie, les propriétés photochromes des poudres élaborées seront analysées puis comparées.

II.1. Elaboration et caractérisation des nanoparticules de WO_{3-x} issues de la voie polyol

II.1.1. Synthèse

Des nanoparticules de WO_3 ont été préparées par voie polyol (cf. I.2.2), dans le diéthylène glycol (DEG) selon les travaux de Porkodi *et al.* [1] par hydrolyse « forcée » du chlorure de tungstène dans le DEG.

Dans ce procédé, le chlorure de tungstène (WCl_6 , Sigma Aldrich, $\geq 99,9\%$) est, dans un premier temps, dissout dans le diéthylène glycol (DEG, Sigma Aldrich, 99%) dans des proportions telles que la concentration en tungstène soit de 0,16 mol/L. La solution obtenue est chauffée à 180°C à l'aide d'un montage à reflux schématisé en Figure II.20, et est laissée 3h à cette température, entraînant la précipitation de WO_{3-x} de couleur bleue. La suspension finale est par la suite refroidie à température ambiante. Des particules de WO_{3-x} sous forme de poudre bleue sont alors récupérées après plusieurs lavages de la suspension particule/DEG dans l'éthanol, afin de retirer les résidus de solvant (DEG), qui de par sa haute viscosité, a tendance à adhérer à la surface des particules. Ces étapes

successives de lavage sont suivies d'une étape de séchage dans une étuve à 80°C pendant 16h. La poudre de WO_{3-x} ainsi obtenue est par la suite finement broyée pour être caractérisée.

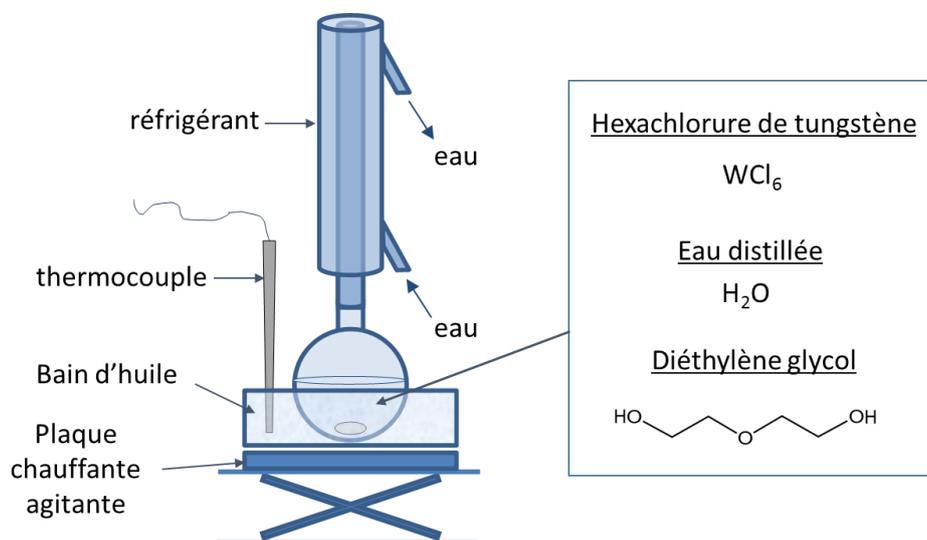


Figure II.20 : Schéma du montage expérimental de la synthèse polyol.

A l'issue de la synthèse, une partie de la poudre obtenue après séchage, de coloration bleutée, a été recuite sous argon à 600°C pendant 2 heures, ce qui a permis d'obtenir un composé de coloration noire ; tandis qu'une autre partie a été recuite sous air à 600°C pendant 2 heures, ce qui a mené à l'obtention d'un troisième produit de coloration jaune.

Pour la suite du manuscrit ces trois produits seront appelés : (i) WO_{3-x} -brut pour le produit bleu récupéré après précipitation en milieu polyol, lavé puis séché, (ii) WO_{3-x} -argon pour le produit noir obtenu après recuit sous argon et, (iii) WO_3 -air pour le produit jaune obtenu après recuit sous air.

Des photographies de ces trois composés de référence, sont présentées sur la Figure II.21.



Figure II.21 : Photo des trois produits WO_{3-x} -brut, WO_{3-x} -argon et WO_3 -air

Ces trois composés ont par la suite été caractérisés structurellement, morphologiquement et chimiquement à l'aide de différentes techniques accessibles à l'ICMCB et au COPL.

II.1.2. Caractérisations structurales, morphologique et chimiques

II.1.2.1. Analyse structurale par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X à l'aide du PANalytical X'pert MDP-PRO en compteur de routine de 30 minutes entre 8° et 80°, des échantillons WO_{3-x}-brut, WO_{3-x}-argon et WO₃-air montre que les échantillons ne cristallisent pas tous selon la même structure cristalline. Les diffractogrammes obtenus sont représentés en Figure II.22.

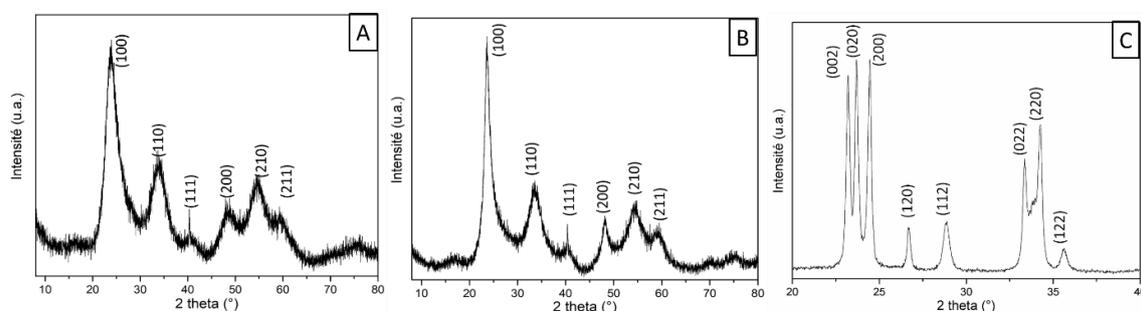


Figure II.22 : Diffractogrammes des poudres a) WO_{3-x}-brut, b) WO_{3-x}-argon et c) WO₃-air.

Les diffractogrammes de WO_{3-x}-brut et WO_{3-x}-argon montrent des pics très larges synonymes de taille moyenne de cristallite nanométrique. De plus, l'ensemble des pics de diffraction a pu être indexé comme caractéristique d'une phase de type WO₃ de système cristallin cubique et de groupe d'espace Pm-3m. Le diffractogramme de WO₃-air montre, quant à lui, que cet échantillon possède une structure monoclinique P2₁/n. Cette structure est la structure stable à température ambiante pour un oxyde de tungstène stœchiométrique et c'est donc aussi, la structure cristallographique largement la plus référencée pour les oxydes de tungstène +VI. A partir de ces diffractogrammes, il est possible de déterminer une taille moyenne des cristallites à l'aide de la formule de Debye-Scherrer :

$$t = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \frac{2\theta}{2}} \quad (II.1)$$

Cette formule peut être appliquée pour chacune des raies du diffractogramme, avec : t la taille moyenne des cristallites en nm, λ la longueur d'onde des rayons X utilisée par le diffractomètre en nm, β la largeur de la raie en radians (avec soit $\beta = \beta_i$, la largeur intégrale de la raie : surface de la raie divisée par l'intensité de la raie, ou en prenant $\beta = \beta_{1/2}$, la largeur à mi-hauteur de la raie), K une constante de proportionnalité, sans unité ($K = 1$ si on prend $\beta = \beta_i$, $K = 0,9$ si on prend $\beta = \beta_{1/2}$) et 2θ l'angle de Bragg au sommet de la raie considérée pour le calcul en radians.

La largeur des pics de diffraction de WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon est caractéristique de cristallites de très faible dimension. A partir de la formule de Debye-Scherrer, et en faisant l'hypothèse que toutes les particules sont sphériques (ou du moins, de forme suffisamment isotrope pour que leur taille puisse être définie par un diamètre équivalent), on obtient des diamètres moyens de 3,9 nm pour WO_{3-x} -brut, 6,5 nm pour WO_{3-x} -argon et 24,6 nm pour WO_3 -air. Les valeurs proposées ici sont, pour chaque composé, égales à la valeur moyenne d'un calcul effectué sur trois pics de diffraction : le premier situé aux bas angles, le second aux angles intermédiaires et le dernier aux grands angles de diffraction des diffractogrammes des rayons X.

Des affinements de type Le Bail, réalisés sur WO_{3-x} -brut et WO_3 -air, ont été effectués afin de déterminer les paramètres de maille propres à nos trois produits (Figure II.23). Pour rappel, lors d'un affinement de type Le Bail, la régression utilisée (ou algorithme visant à minimiser l'écart quadratique entre la courbe simulée et la courbe expérimentale par minimisation de l'erreur par la méthode des moindres carrés), se limite aux paramètres de position angulaire (paramètre de maille) et de profil de raies.

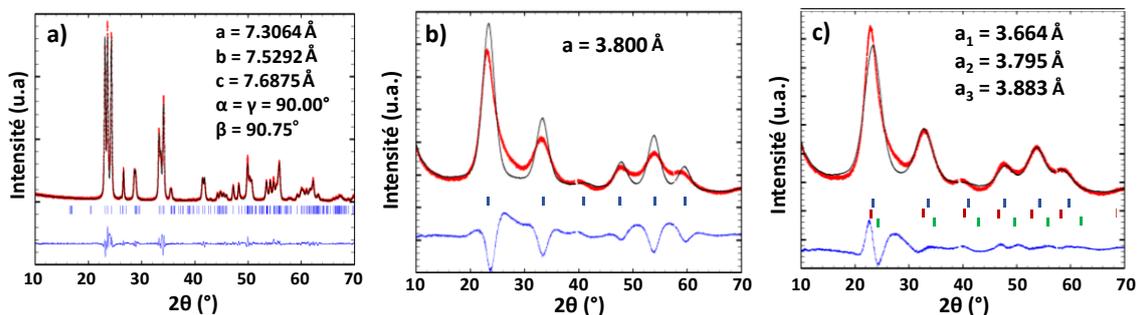


Figure II.23 : Affinements Le Bail de a) WO_3 -air et b) WO_{3-x} -brut avec un seul paramètre de maille et c) avec trois paramètres de mailles.

L'affinement pour WO₃-air est obtenu sans difficulté en utilisant le groupe d'espace P2₁/n. La correspondance entre le diffractogramme obtenu expérimentalement et celui obtenu par la simulation est de bonne qualité avec des facteurs de reliabilité inférieurs à 10% : R_{exp} = 3,01% ; R_f = 8,55% ; R_p = 6,47%. Le jeu de paramètres de maille de système monoclinique obtenu : $a = 7,3064(1) \text{ \AA}$, $b = 7,5292(1) \text{ \AA}$, $c = 7,6875(1) \text{ \AA}$, et l'angle monoclinique entre les axes cristallographiques a et c : $\beta = 90,75^\circ$, est en parfaite adéquation avec les données de la littérature [2], [3]. Il est intéressant de rappeler ici que la distorsion monoclinique provient d'une organisation du réseau d'octaèdres [WO₆] (structure de type ReO₃) avec des motifs en chevron entre deux octaèdres consécutifs selon les trois axes cristallographiques, mais avec des amplitudes de chevronnage différentes selon l'axe (angles de chevron entre deux octaèdres plus ou moins fermé, 180° représentant une unité non chevronnée).

À l'opposé, l'affinement de WO_{3-x}-brut d'abord effectué en considérant une seule structure cubique conduit à une qualité d'affinement faible avec des facteurs de reliabilité relativement élevés : R_{exp} = 1,49% ; R_f = 17% ; R_p = 13,5%. La soustraction du signal simulé au signal expérimental indique qu'une "asymétrie arrière" des pics expérimentaux de diffraction est observée. Or, celle-ci ne peut pas provenir d'artefacts engendrés par les conditions d'acquisition du diffractogramme (contrairement à une "asymétrie frontale" qui provient typiquement de l'approximation faite lors de la projection de l'intersection des cônes de diffraction sur l'axe linéaire correspondant à l'angle 2 θ de diffraction). Pour prendre en compte cette asymétrie arrière, il faut considérer une distribution des paramètres de maille, c'est-à-dire que, pour s'adapter aux diffractogrammes expérimentaux, un ensemble de différents paramètres de maille doit être intégré au calcul. À titre d'illustration, trois paramètres de maille au lieu d'un seul sont utilisés ici (Figure II.4.c). Le résultat obtenu en considérant un jeu de trois paramètres de maille, en laissant pour tous leur ajustement libre lors de l'affinement, démontre que le diffractogramme calculé (simulé) est alors significativement plus proche des données expérimentales (diffractogramme expérimental) que précédemment, lors de la prise en compte d'un paramètre de maille unique. Cela conduit à une diminution significative des différents facteurs de reliabilité : R_{exp} = 1,49% ; R_f = 8,72% ; R_p = 6,59%.

Dans le cas d'une régression conduite avec un paramètre de maille pseudo-cubique unique, la valeur de 3,8 Å environ reste cohérente avec les rayons ioniques du tungstène (coordination 6) et de l'oxygène (coordination 2). En effet, le paramètre de maille est égal

à la hauteur d'un octaèdre, soit 2 liaisons W-O. Avec un rayon ionique pour le tungstène au degré d'oxydation +VI en coordinence 6 de 0,60 Å et un rayon ionique pour l'oxygène en haltère de 1,35 Å, le paramètre de maille théorique est donc égal à 3,9 Å ($[1,35+0,60] \times 2$). Il peut aussi être noté que dans le cas de l'affinement conduit avec un jeu de trois paramètres de maille libre, la valeur moyenne du paramètre de maille reste d'environ 3,8 Å ($[3,66+3,80+3,88]/3 = 3,78$ Å). Ainsi, la légère contraction observée entre paramètre de maille théorique et paramètre expérimental semble montrer que la maille expérimentale n'est pas un réseau de type ReO_3 « parfait », où les octaèdres sont tous parfaitement alignés (chaines d'octaèdres joints par les sommets avec tous les angles égaux à 180°). Cette maille dénommée ici maille pseudo-cubique, doit être vue comme constituée localement d'unités d'octaèdres associés avec chevronnage, mais dont le chevronnage est, d'un point de vue global, aléatoire (non organisé de manière ordonnée à grande distance).

Le même travail que celui effectué sur l'échantillon WO_{3-x} -brut peut aussi être conduit sur l'échantillon WO_{3-x} -argon. Les différences, par exemple sur les paramètres de maille, entre les affinements effectués avec la même méthodologie sur l'un ou l'autre des échantillons sont minimes et donc non significatives. Les échantillons WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon, sont d'un point de vue structural, très proches.

Ainsi, de par la forme particulière des enveloppes de leurs pics de diffraction, nous avons montré que les deux derniers échantillons : WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon semblent présenter un gradient de paramètre de maille. Ceci peut être expliqué en considérant deux hypothèses différentes :

- (i) chacune des particules nanométriques constituant les échantillons WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon présente un gradient de paramètres mailles. On pourrait raisonnablement penser que ce gradient est créé à partir de la proximité de la surface. En effet, il a été démontré lors de travaux antérieurs sur des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de la voie polyol que les cristallites présentent un gradient de paramètres de mailles de la surface au volume de la cristallite [4].

- (ii) les différentes cristallites ne présentent pas les mêmes paramètres de mailles. La différence entre les cristallites peut s'expliquer par de légères différences de composition chimique d'une cristallite à l'autre, notamment au niveau de la sous-stœchiométrie en oxygène différente.

II.1.2.2. Analyse thermogravimétrique

Afin d'obtenir des informations qualitatives sur les taux de sous-stœchiométrie en oxygène sur nos trois échantillons de référence ainsi que pour mieux comprendre le comportement de WO_{3-x} -brut au cours des traitements thermiques additionnels, deux analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées, une sous flux d'argon, et l'autre sous flux d'air (Figure II.24). Ces mesures ont été réalisées sur le Setsys Evolution de Setaram avec une rampe de montée en température de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

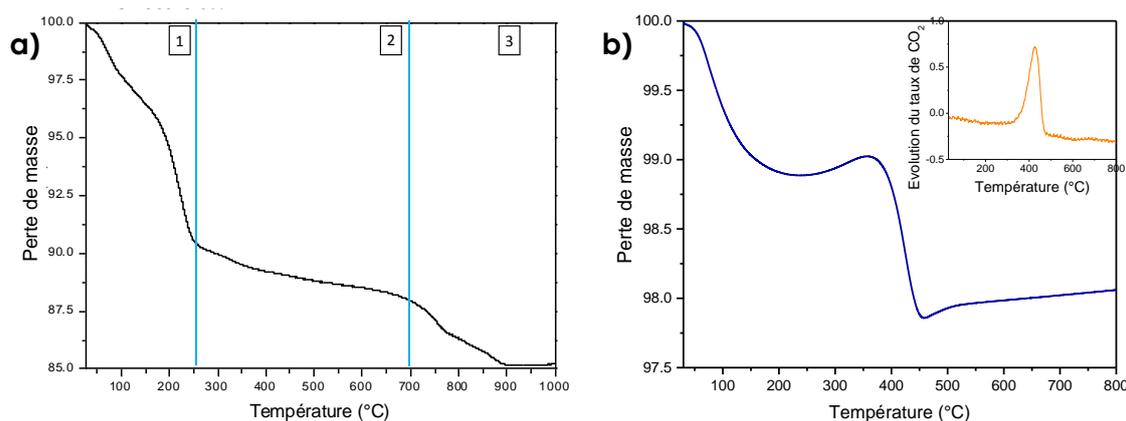


Figure II.24 : ATG de WO_{3-x} -brut a) sous argon et b) sous air

L'ATG réalisée sous argon (Figure II.24.a) peut être séparée en 3 parties. La première partie, qui s'étend de la température ambiante à environ 280°C , montre deux pertes de masses successives : la première, jusqu'à 120°C environ, correspond a priori à l'évaporation de l'eau physisorbée en surface de la poudre ; la deuxième, pourrait correspondre à la perte de l'eau localisée plus au cœur des particules, entre les cristallites de très petite taille (eau intra-agglomérat). Dans tous les cas, cette eau ne correspond pas, a priori, à de l'eau de cristallisation, c'est-à-dire localisée au sein même de la structure cristallographique, étant donné que le diffractogramme de l'échantillon de départ est caractéristique d'un oxyde de tungstène anhydre (structure pseudo-cubique de type ReO_3). Dans un deuxième temps, aux températures intermédiaires s'étageant de 280°C à $650^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$, la courbe thermogravimétrique présente un plateau possédant une légère pente décroissante signe que le matériau évolue peu dans cette gamme de température. La légère perte de masse, graduelle et quasi-monotone sur cette gamme de températures intermédiaires, peut sans aucun doute être associée à une réduction de l'échantillon (perte d'oxygène associée à une augmentation de la sous-stœchiométrie). Nous avons vu

précédemment que l'échantillon obtenu par des recuits sous argon à 600°C (WO_{3-x} -argon), conservait une structure pseudo-cubique, mais présentait une coloration distinctement plus sombre que l'échantillon avant recuit (WO_{3-x} -brut). Enfin, de 700°C à 900°C, la courbe ATG présente une nouvelle perte de masse franche, qui semble être la convolution de deux phénomènes de cinétiques différentes (nous observons une perte de masse avec une double pente). Des études complémentaires par diffraction des rayons X, menées sur l'échantillon récupéré en sortie d'analyse thermogravimétrique, montre que cette dernière étape correspond à la réduction de notre produit en un mélange de deux composés : un composé majoritaire de type cristallographique : $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (c'est-à-dire un composé de degré d'oxydation moyen du tungstène de +5,44), et d'autre part, un composé minoritaire de type cristallographique WO_2 (degré d'oxydation +4 pour l'oxyde de tungstène). L'analyse DRX sur le produit obtenu en sortie d'ATG est reportée sur la Figure II.25.

Cette mesure montre que notre produit est très facile à réduire et qu'un recuit à trop haute température : au-delà de 650°C, sous atmosphère pauvre en oxygène (l'argon utilisé, identique à celui utilisé pour les recuits additionnels, présente une pression partielle en oxygène d'environ 10^{-5} bar), doit être évité afin de conserver un composé de type cristallographique WO_{3-x} . C'est pour cela que les recuits sous argon n'excéderont par une température de plus de 600°C.

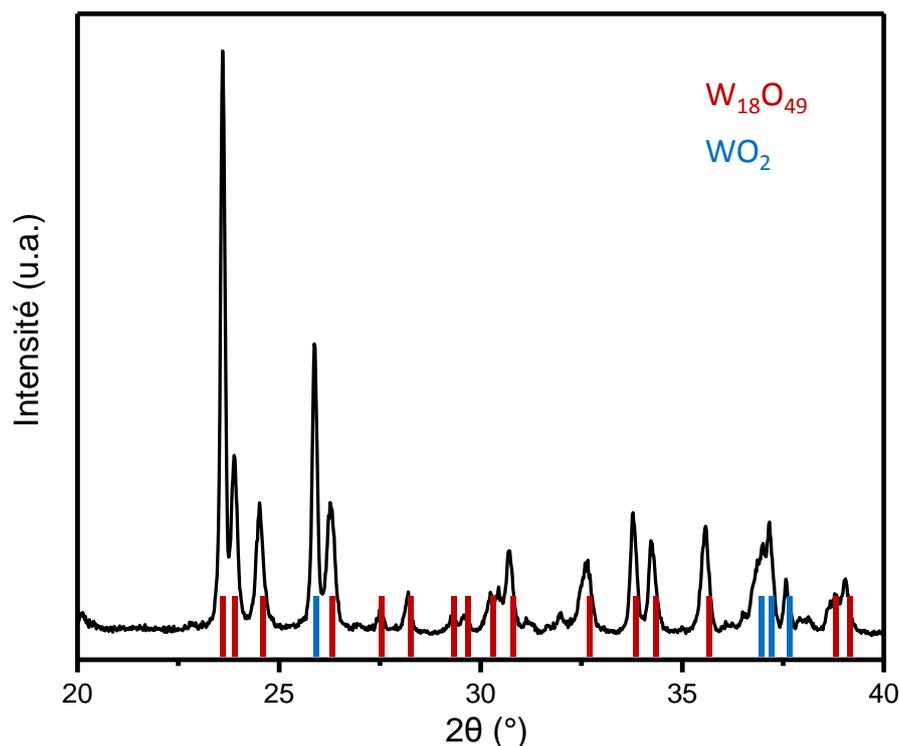


Figure II.25 : Diffractogramme sur le produit issu de l'analyse ATG après traitement thermique réducteur (sous argon).

Devant l'importante perte d'eau enregistrée sur la première analyse thermogravimétrique effectuée sous argon, avant d'effectuer une nouvelle analyse thermogravimétrique sous air, nous avons préalablement séché l'échantillon à l'étuve à 200°C. En effet, ce second enregistrement de la variation massique de l'échantillon en fonction de la température sous atmosphère oxydante, avait pour but de suivre une éventuelle prise en masse associée à l'oxydation complète de notre oxyde avec une sous-stœchiométrie en oxygène égale à x (réaction $\text{WO}_{3-x} \rightarrow \text{WO}_{3,0}$) ; ceci, avec l'espoir de pouvoir associer la reprise en masse au taux de lacunes présentes dans l'oxyde initial WO_{3-x} -brut (dosage du taux d'oxygène $3-x$). Cependant, un séchage complet est très délicat et la courbe obtenue d'ATG sous air (Figure II.24.b) montre quant à elle deux pertes de masses différentes. La première, entre la température ambiante et 250°C, correspond, comme précédemment, à l'évaporation de l'eau contenue dans le produit. La quantité d'eau est bien moindre que dans le cas de la première analyse, elle peut correspondre à une réhydratation spontanée à l'humidité de l'air après séchage ; réhydratation favorisée par le caractère nanométrique de notre poudre brute. La seconde perte de masse, aux alentours de 350°C - 400°C, correspond à ce que nous avons interprété comme la dégradation complète de résidus de solvant (DEG)

puisque comme le montre l'analyse par spectroscopie de masse (suivi de la masse molaire $44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, en insert de la Figure II.24.b), cette perte de masse est associée à la combustion de carbone résiduel en du gaz carbonique (CO_2). En effet, malgré les différents lavages à l'éthanol, il peut rester des résidus de DEG autour des particules, celui-ci étant très visqueux et de haut point d'ébullition. Le DEG est donc dégradé uniquement au cours d'une montée en température au-delà de 300°C en réagissant avec l'oxygène de l'air pour former notamment du CO_2 . Malheureusement, ces deux pertes de masses viennent polluer les informations attenantes à l'oxydation $\text{WO}_{3-x} \rightarrow \text{WO}_{3,0}$. Celle-ci est bien présente avec un départ situé aux alentours de 200°C (après la première perte de masse). Cette réaction d'oxydation se poursuit au-delà de la deuxième perte de masse, et on observe également à 450°C , juste après la décarbonation, une légère reprise en masse qui semble se poursuivre jusqu'à la température maximale de l'étude : soit 800°C . A l'issue de l'ATG le produit est jaune et de structure monoclinique et peut donc être considéré en première approximation comme totalement oxydé. Un calcul approché de la reprise en masse totale (après déduction des contributions de perte d'eau et de DEG), peut être effectué. Cette reprise en masse est d'environ 0,20-0,24 % (mais ce chiffre peut être minoré par une réoxydation considérée comme totale alors que la réoxydation n'est que partielle, et par la non prise en compte des prises en masse masquées par les pertes d'eau et de DEG sur les gammes de températures où ces pertes se produisent). L'égalisation des variations relatives des masses molaires et des variations relatives des masses associées à la ré-oxydation, en considérant une prise en masse associée à la réaction $\text{WO}_{3-x} \rightarrow \text{WO}_{3,0}$, conduit à taux de sous-stœchiométrie $x \approx 0,22/100 \cdot (16 \cdot 3 + 184)/16 \approx 0,032$. Cette valeur est très approximative, mais pourra être comparée aux autres valeurs issues des différentes techniques de dosage de ce taux de sous-stœchiométrie expérimentés au cours de ces travaux (dosage par XPS, dosage par les propriétés magnétiques, dosage iodométrique).

A noter, qu'une courbe ATG avec utilisation des mêmes paramètres de cycle thermique (sous air, jusqu'à 600°C) a aussi été effectuée sur l'oxyde noir : WO_{3-x} -argon. Les résultats obtenus (voir la courbe ATG reportée sur la Figure II.26) sont très proches de ceux obtenus sur le composé WO_{3-x} -brut. L'amplitude, pour ce dernier échantillon, de la prise en masse par ré-oxydation est du même ordre de grandeur que celle observée précédemment. Des mesures plus précises devront être effectuées pour tenter de distinguer le taux de sous-stœchiométrie en oxygène des oxydes bleus récupérés après précipitation et le taux des oxydes noirs obtenus après recuit sous argon à 600°C .

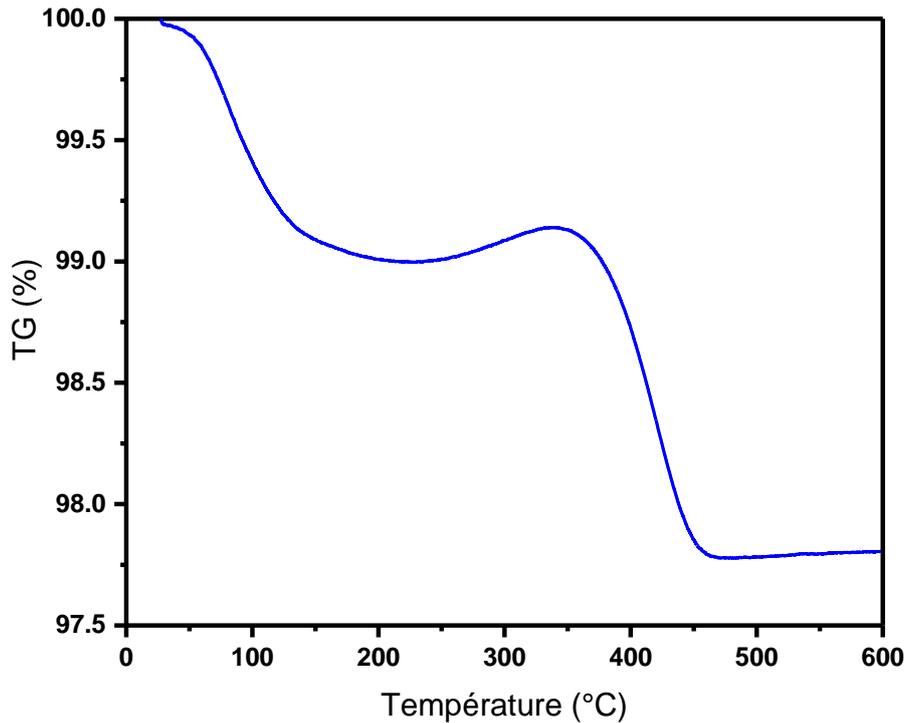


Figure II.26 : ATG de WO_{3-x} -argon sous air

II.1.2.3. Microscopie électronique en transmission

La morphologie des particules de WO_{3-x} a été analysée à l'aide de la microscopie électronique en transmission (microscopes MET JEOL 2100 et JEOL 1400+) fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV ou 120 kV, respectivement. Les mesures HRTEM ont été effectuées sur le microscope JEOL 2200FS. Les images MET associées aux différents échantillons de référence sont reportées sur la Figure II.27. Les particules de l'échantillon WO_{3-x} -brut (Figure II.27.c) sont très petites et ont une taille d'environ 5 nm. La largeur de la distribution granulométrique est assez étroite (entre 4 et 7 nm), mais l'agglomération des particules et leur superposition tendent à limiter la précision du calcul de la distribution granulométrique. Cette très petite taille moyenne est en bon accord avec la largeur des pics observés sur les diffractogrammes et l'estimation des tailles de cristallites par la relation de Debye-Scherrer. La Figure II.27.b montre deux morphologies bien distinctes, pour l'échantillon WO_{3-x} -argon : des nanoparticules isotropes d'un diamètre compris entre 5 et 10 nm et des particules anisotropes (particules en forme de bâtonnets) d'un diamètre d'environ 10 nm et d'une longueur pouvant atteindre environ 100 nm. Enfin, l'échantillon WO_{3-x} -air présente des particules isotropes,

avec présence de surfaces planes : formes facettées, beaucoup plus grosses que pour les deux autres échantillons, de diamètre moyen d'environ 50 nm (Figure II.8.a).

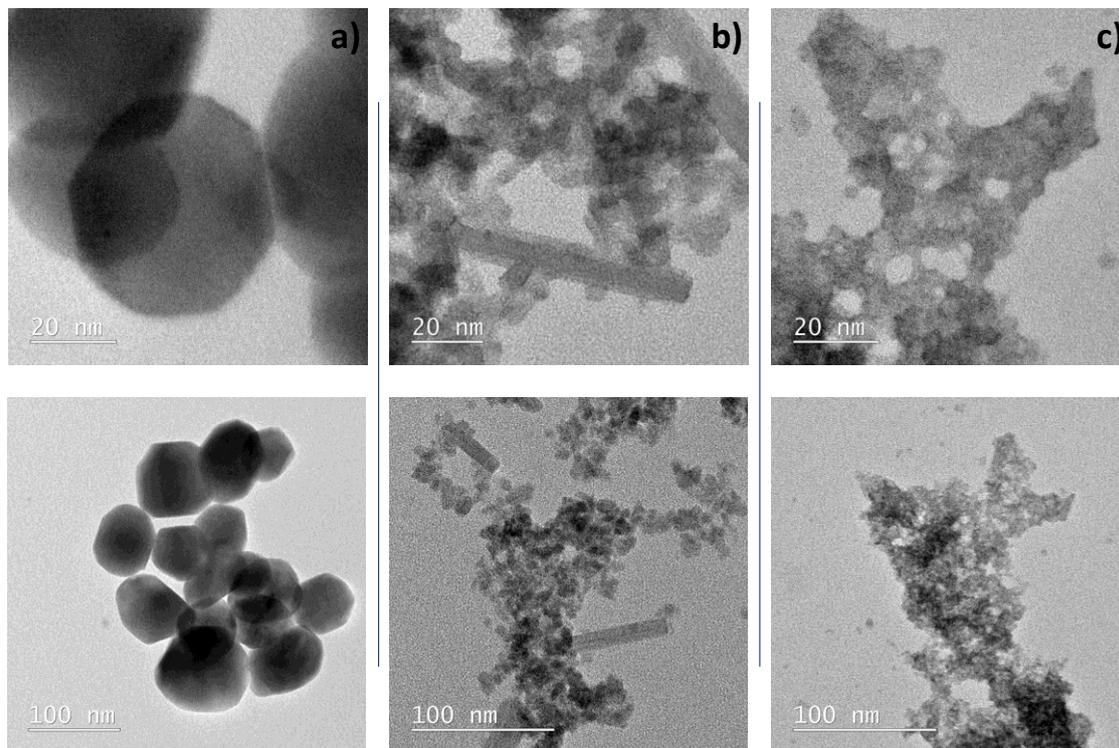


Figure II.27 : Clichés MET des poudres à différents grossissements. a) WO_{3-x} -air, b) WO_{3-x} -argon et c) WO_{3-x} -brut.

La multiplication des observations de microscopie, à l'aide de différents microscopes de différentes puissances de sonde, a permis de montrer que la présence de certaines particules en forme de bâtonnet dans WO_{3-x} -argon est en fait due à une très forte réactivité des particules lors de l'observation en MET. En effet, la focalisation du faisceau d'électrons pendant quelques secondes à quelques minutes sur des agglomérats de particules primaires conduit clairement à une dissociation très soudaine des agglomérats et à la croissance de nombreuses cristallites en forme de bâtons. Ces particules en bâtonnet, dispersées lors de la focalisation du faisceau, autour de chaque agglomérat initial alors partiellement détruit, sont donc inhérentes aux conditions d'observation (Figure II.28).

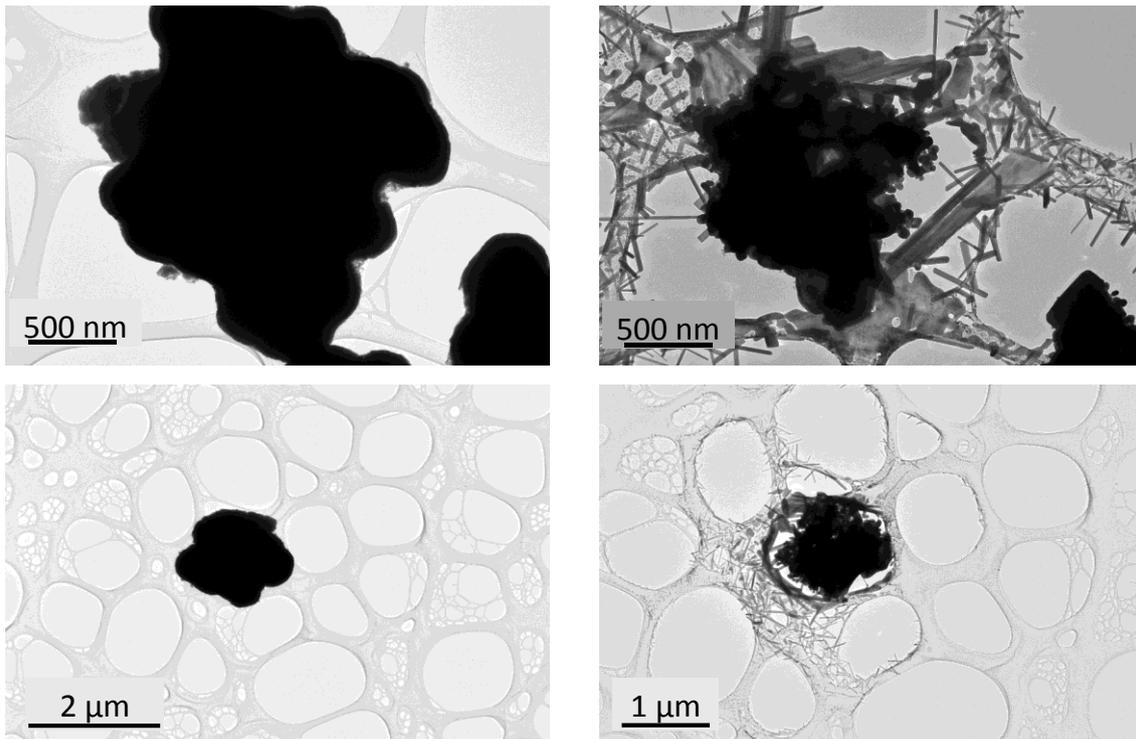


Figure II.28 : Images MET de WO_{3-x} -argon juste au début de l'observation (images de gauche) et après quelques minutes d'irradiation électronique (images de droite).

Les investigations en MET haute résolution effectuées sur les particules de type bâtonnet obtenues montrent qu'elles sont monocristallines avec un espacement de réseau (entre deux colonnes atomiques, a priori correspondant aux atomes lourds de tungstène : distance W-W) perpendiculaire au grand axe du bâtonnet compris dans la plage allant de 0,335 à 0,349 nm (Figure II.29). Cela ne correspond pas à l'espacement d du plan (100) de la structure cubique observé dans les diffractogrammes d'environ 0,37 à 0,38 nm. Quoiqu'il en soit, une forme cristalline anisotrope n'est pas cohérente avec une structure cubique. Il semble donc que l'observation de microscopie électronique provoque une transformation structurale de notre composé. Comme rapporté dans le chapitre I, la littérature décrit de nombreux composés WO_{3-x} avec des variations de x allant de 0,08 à 0,375 et possédant de nombreux paramètres de mailles et structures cristallographiques différents. La plupart de ces phases possèdent une grande maille unitaire (surstructuration provoquée par l'organisation périodique des défauts : que ce soit au niveau de l'organisation du chevronnage entre deux octaèdres successifs ou au niveau de l'organisation des lacunes d'oxygène) dans laquelle il peut exister des distances inter-planaires W-W comprises entre 0,335 et 0,349 nm. Par exemple, Nakakura *et al.* [5] ont obtenu, par pulvérisation pyrolytique, des nano-bâtonnets d'oxyde de tungstène de

structures hexagonales ; la phase hexagonale, décrite comme de grande sous-stœchiométrie en oxygène, est basée sur un espacement $d(100)$ correspondant à deux distances W-W, égal à 0,67 nm. Cette distance inter-réticulaire correspond bien à près de deux fois l'espacement entre deux colonnes atomiques de tungstène observé ici. En conclusion, les particules en forme de bâtonnet formées lors de la focalisation par le faisceau d'électrons proviennent sûrement d'une réduction de photoélectron associée à une transformation de phase drastique ; l'oxyde présentant, a priori, au départ, la quantité d'oxygènes la plus sous-stœchiométrique (échantillon WO_{3-x} -argon obtenu dans les conditions les plus réductrices) est par conséquent le plus réactif (ou en tout cas, celui dont la réactivité est la plus rapidement visible).

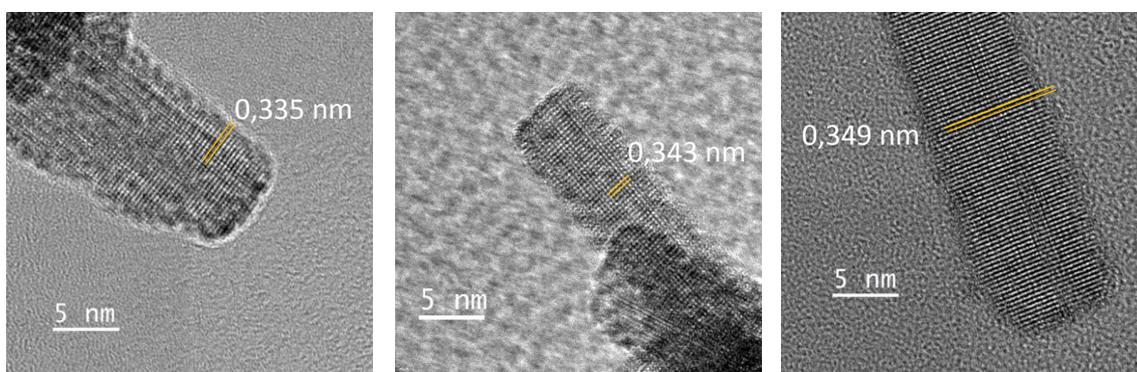


Figure II.29 : Images MET haute résolution de certaines cristallites en forme de bâtonnets de WO_{3-x} -argon après quelques minutes d'irradiation électronique.

Des mesures BET (Brunauer, Emmett et Teller) ont également été effectuées sur les trois échantillons. Les surfaces spécifiques S_w extraites du BET sont de 155,45 m^2/g pour WO_{3-x} -brut, 64,55 m^2/g pour WO_{3-x} -argon et 12,25 m^2/g pour WO_3 -air. Un calcul de la taille des cristallites a été effectué en considérant en première approximation que (i) toute la surface de la cristallite est accessible, (ii) toutes les cristallites ont une forme sphérique et (iii) toutes les cristallites ont un même diamètre (égal au diamètre moyen). Le diamètre de cristallite est déduit de l'expression : $S_w = 6 \times \rho(WO_3)/D$, avec S_w la surface spécifique du composé, $\rho(WO_3)$ la densité de l'oxyde et D le diamètre de la cristallite. Les diamètres de cristallites D calculés pour les échantillons WO_{3-x} -brut, WO_{3-x} -argon, WO_3 -air sont respectivement égaux à 5,4 nm, 13 nm et 68,4 nm. Ces résultats sont en bon accord avec les clichés de MET et les valeurs obtenues à partir des diffractogrammes.

Par la suite, quatre méthodes ont été choisies pour essayer de montrer la différence de stœchiométrie tungstène-oxygène de nos trois échantillons, la résonance paramagnétique

électronique (RPE), la spectroscopie photo-électronique X (XPS), un dosage iodométrique et une mesure magnétique par SQUID.

II.1.2.4. Résonance paramagnétique électronique

Les spectres RPE présentés ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker EMX fonctionnant à la fréquence de la bande X (9,45 GHz) avec une puissance hyperfréquence de 1 mW, une amplitude de modulation du champ magnétique de 0,5 mT (fréquence 100 kHz) et une résolution spectrale de 0,15 mT/pt. La RPE a été utilisée avec pour objectif d'établir la différence de stœchiométrie tungstène-oxygène entre les échantillons WO_{3-x}-brut, WO_{3-x}-argon, WO₃-air (Figure II.30).

Les trois signaux RPE obtenus à 5K sur nos trois échantillons de référence, sont tous très différents les uns des autres.

Le signal RPE de l'échantillon jaune, obtenu après recuit oxydant sous air (WO₃-air) est totalement plat. Cet échantillon présente donc une absence totale d'électrons non appariés, confirmant une composition très proche de la composition WO_{3,00} (le degré d'oxydation du tungstène est ici parfaitement égal à +6). Autrement dit, le traitement thermique sous air conduit au remplissage complet du sous-réseau anionique (anions oxygène) menant à une structure de type ReO₃ « parfaite ».

Le spectre de RPE de l'échantillon WO_{3-x}-argon présente une raie de résonance symétrique étroite (largeur de raie à crête de 0,6 mT) et intense en forme de Lorentzienne. Ce signal RPE isotrope avec facteur $g = 2,0026 \pm 0,0002$, proche de la valeur de l'électron libre ($g_e = 2,0023$) peut être associé à des électrons de conduction. Outre un signal étroit et intense à $g = 2,0026 \pm 0,0002$ associé à la présence d'électrons libres plutôt qu'à des centres paramagnétiques (comme des électrons piégés dans des lacunes d'oxygène) qui présentent habituellement des signaux anisotropes (axiaux ou orthorhombiques). À basse température (5K), des signaux orthorhombiques faibles sont détectés à des champs magnétiques supérieurs (région de 350 à 420 mT). Ces derniers signaux de RPE caractérisés par des valeurs de g proches de 1,7 pourraient être dus aux ions W⁵⁺ (d¹) dans des environnements déformés, probablement situés près de la surface des cristallites [6], [7]. Pour l'échantillon WO_{3-x}-brut, un signal RPE axial avec $g_{\perp} = 1,76$ et $g_{\parallel} = 1,71$ (région 350-420 mT) est observé à basse température (5 K) et peut être associé sans ambiguïté

aux ions W^{5+} dans un site plus régulier (probablement avec une symétrie C_{4v}) dans la structure de WO_3 [8]–[10].

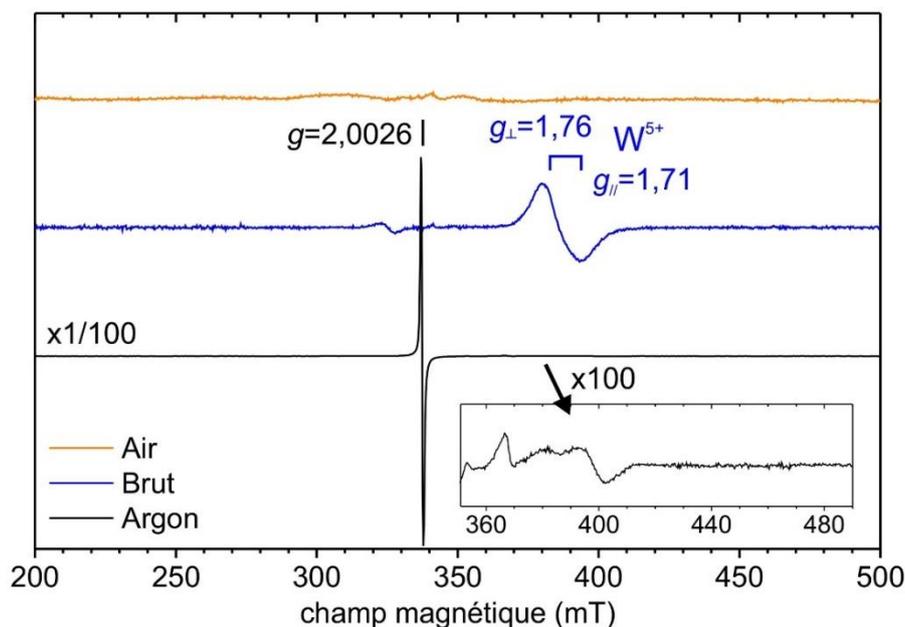


Figure II.30 : Spectre RPE à basse température (5 K) des poudres WO_3 -air, WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon.

La synthèse polyol étant réalisée dans un milieu réducteur (le diéthylène glycol est classé comme alcool assez fortement réducteur : car les deux fonctions alcools sont des fonctions alcool primaires en bout de chaînes carbonées), la présence d'ion W^{5+} dans WO_{3-x} -brut s'explique aisément. Les étapes de germination – croissance dans le diéthylène glycol, résultent de l'oxy-condensation des ions W^{6+} (majoritaires) et des ions W^{5+} (minoritaires). Les particules obtenues ne sont donc pas stœchiométriques avec pour formule $WO_{3.0}$ mais présentent clairement une sous-stœchiométrie en oxygène avec une formule chimique WO_{3-x} . Cependant, le signal RPE de WO_{3-x} -brut ne montre pas l'apparition d'électrons libres ; on peut considérer que toutes les lacunes d'oxygène (absence d'un taux x d'anions O^{2-}) sont associées à deux cations W^{5+} proches de ces lacunes, pour former un « triple défaut » : formant deux ions consécutifs W^{5+} reliés par un « pont » constituée par une lacune d'oxygène. Cristallographiquement, un tel « triple défaut » a du sens, et peut être représenté par deux pyramides à base carrées consécutives avec, en leur centre des ions W^{5+} . En effet, d'un point de vue énergétique, l'abaissement de la coordinence de deux octaèdres consécutifs à deux sites pyramidaux (par suppression

du sommet commun entre les deux octaèdres d'origine), conduit à deux sites de coordinence 5 dont la valence naturelle de l'élément central est abaissée d'une unité puisque la valence de chaque liaison des octaèdres [WO₆] est d'une unité : la valence centrale du cation étant de +VI (ions W⁺⁶) au sein des octaèdres, dans le réseau de type ReO₃ parfait, et la coordinence de cet ion central étant de +VI, le nombre d'électrons échangés entre le ligand et l'atome central sur chaque liaison est de 1 [11]. Ainsi, il peut être approximé qu'un site de coordinence 5 autour d'un ion W⁵⁺ (avec chaque liaison de valence égale à l'unité) aura plus ou moins le même encombrement stérique (la même longueur de liaison) qu'un octaèdre autour d'un ion W⁶⁺ (avec aussi une valence de liaison d'une unité). Conséquemment, les lacunes d'oxygène agissent ici comme des pièges à électrons, puisque énergétiquement, les ions W⁵⁺ sont plus stables en premiers voisinages de ces lacunes.

Au contraire, le traitement thermique sous argon (environ 10⁻⁵ bar de pression partielle d'oxygène), à une température de 600°C permettant une diffusion atomique et donc une réorganisation des spatiale des défauts, peut produire : (i) une exfoliation de l'oxygène à la surface des nanoparticules entraînant une réduction supplémentaire associée à une ségrégation du tungstène W⁵⁺ à la surface du matériau ou (ii) la migration des lacunes d'oxygène de l'intérieur à la surface du matériau (la surface offrant toujours des degrés de liberté supplémentaire permettant une meilleure acclimatation des défauts que le cœur du matériau). Dans WO_{3-x}-argon, nous pouvons donc supposer que l'exfoliation de l'oxygène en surface qui conduit à des électrons surnuméraires combinée à la diminution des lacunes d'oxygène au cœur de la cristallite, permet alors l'apparition d'électrons libres.

Une représentation schématique des échantillons WO_{3-x}-brut et WO_{3-x}-argon, avec une représentation cristallographique simplifiée et des diagrammes de bande d'énergie associés est proposée (Figure II.31).

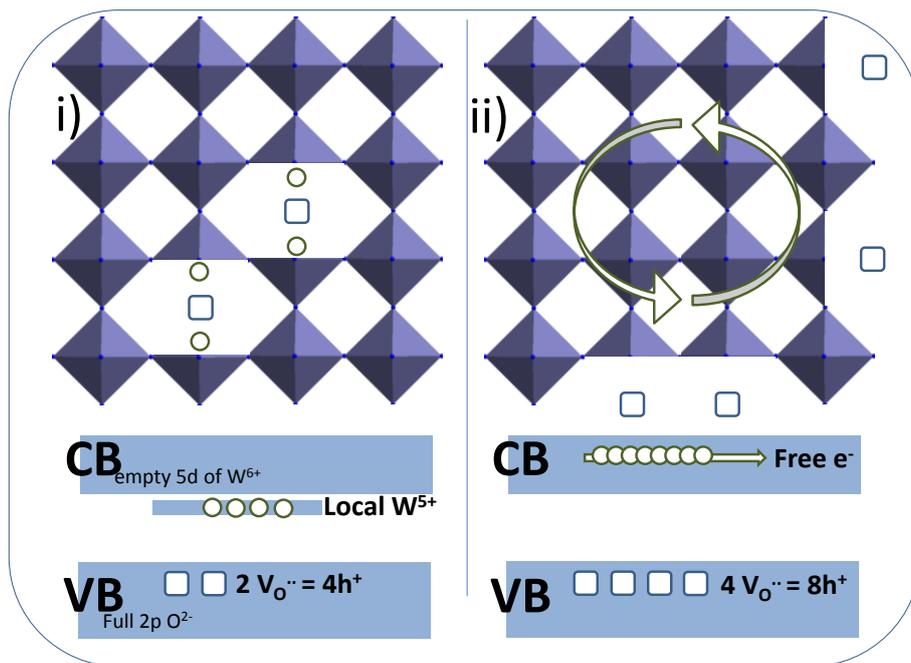


Figure II.31 : Représentation schématique des échantillons WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon, avec représentation cristallographique simplifiée et diagrammes de bande d'énergie associés.

II.1.2.5. XPS

Les états d'oxydation du tungstène et de l'oxygène dans les poudres ont ensuite été étudiés par analyse XPS à l'aide du spectromètre ThermoFisher Scientific K-ALPHA muni d'une source d' $AlK\alpha$ monochromatique ($h\nu = 1486,6$ eV) et possédant une taille de spot rayons X de 200 microns. Comme le montre la Figure II.32, les spectres XPS haute résolution du tungstène et de l'oxygène pour les trois poudres de référence montrent, tout comme les signaux RPE précédents, des signaux différents.

En ce qui concerne l'ion tungstène, le spectre W_{4f} de WO_3 -air (Figure II.32.a) est constitué d'un doublet $W_{4f5}-W_{4f7}$ clairement lié à la seule présence d'ions W^{6+} , tandis que les spectres W_{4f} de WO_{3-x} -argon (Figure II.32.b) et WO_{3-x} -brut (Figure II.32.c) montrent deux doublets $W_{4f5}-W_{4f7}$ distincts correspondant à la superposition de composantes associées d'une part aux ions W^{5+} (aux alentours de 36,3 eV et 34,2 eV) et d'autre part aux ions W^{6+} (à environ 37,9 eV et 35,8 eV) [12], [13]. Comme déjà évoqué précédemment, la synthèse polyol étant effectuée en condition « réductrice », les particules obtenues à la fin de cette synthèse sont donc de composition chimique qui n'est pas une composition stœchiométrique de WO_3 , mais présente une sous-stœchiométrie en oxygène conduisant à la formule de l'oxyde : WO_{3-x} . Le recuit à l'air conduit clairement à l'oxydation complète de l'ion tungstène jusqu'à l'état d'oxydation +VI, résultat en parfaite cohérence avec

l'étude précédente par RPE. À l'inverse, le recuit à l'argon devrait stabiliser les ions W^{5+} au détriment des ions W^{6+} . Ainsi, un taux plus important d'ions de degré d'oxydation +V devrait être trouvé après recuit sous argon (pour le composé WO_{3-x} -argon) que pour le produit récupéré directement en sortie de précipitation (WO_{3-x} -brut). Cependant, il convient de noter que le rapport W^{5+}/W^{6+} apparaît un peu plus petit pour le composé recuit sous argon que pour WO_{3-x} -brut. Ce résultat pouvant apparaître paradoxal : le composé présentant l'état le plus réduit (WO_{3-x} -argon) présente une signature relative aux ions W^{5+} moins importante que le composé WO_{3-x} -brut, de degré d'oxydation moyen du tungstène a priori plus élevé, est à rapprocher des analyses précédentes de RPE. Ces analyses ont montré que le composé WO_{3-x} -brut présentait une grande concentration de défauts localisés (ions W^{5+} piégés autour des lacunes d'oxygène) alors que le composé WO_{3-x} -argon était caractérisé par des porteurs de charges libres (électrons dans la bande de conduction). Ainsi, il peut être émis comme hypothèse que le signal XPS associé aux ions W^{5+} (doublets à 36,3 et 34,2 eV) est caractéristique uniquement des défauts clairement localisés.

Les spectres XPS haute résolution associés aux ions oxygène (spectres O_{1s}) des trois poudres montrent trois composantes distinctes. Pour toutes les poudres, la composante la plus forte à 530,6 eV (courbe gaussienne orange sur les figures XPS) correspond aux atomes d'oxygène contenus dans la structure stœchiométrique de WO_3 [14], [15]. Pour WO_{3-x} -argon (Figure II.32.b') et WO_{3-x} -brut (Figure II.32.c'), le signal à 531,9 eV, présent uniquement sur ces deux composés, est lié aux atomes d'oxygène en zone déficitaire caractéristiques des composés WO_{3-x} sous-stœchiométriques [14]–[16]. Ce signal (courbe Gaussienne verte sur les figures XPS) peut donc être raisonnablement attribué à des oxygènes de proche voisinage d'ions W^{5+} . De manière cohérente, avec les spectres associés aux ions tungstène, montrant que les particules de WO_{3-x} -brut présentaient une quantité d'ions W^{5+} plus importante que dans le composé WO_{3-x} -argon (Figure II.32.c), la quantité d'anions oxygène en proche voisinage des ions W^{5+} (intensité du pic à 531,9 eV) est aussi plus importante dans le composé WO_{3-x} -brut.

Enfin, la composante à 533,1 eV est associée aux oxygènes liés aux atomes de carbone. Comme expliqué précédemment, la présence de carbone dans ces échantillons provient de résidu du solvant de la synthèse (diéthylène glycol). Le composé non recuit (WO_{3-x} -brut) présente logiquement une composante de signal à 533,1 eV significativement supérieure aux deux composés recuits.

Les résultats XPS ont clairement confirmé la présence d'une quantité significative d'ions W^{5+} à la surface des poudres de WO_3 de coloration sombre (respectivement de coloration bleue pour WO_{3-x} -brut, et presque noire pour WO_{3-x} -argon). En revanche, l'absence d'ions W^{5+} dans l'échantillon WO_3 -air est en bon accord avec sa couleur jaune pâle. La présence de W^{5+} dans la structure, même en petite quantité, conduit à un assombrissement très important des oxydes de tungstène.

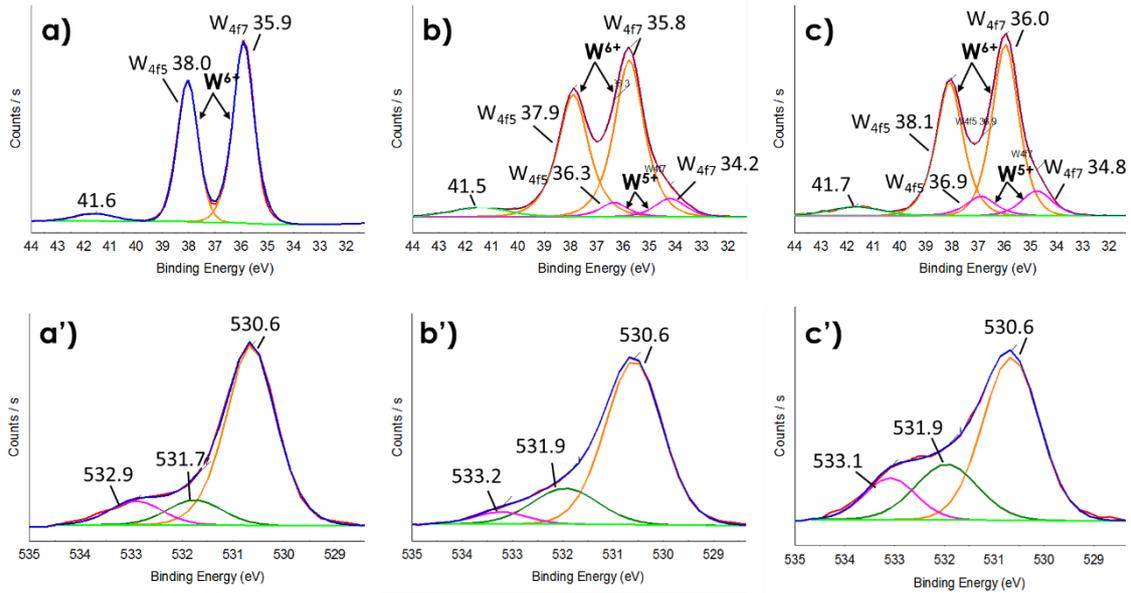
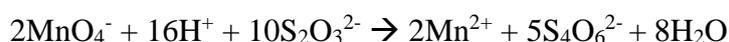
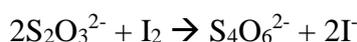
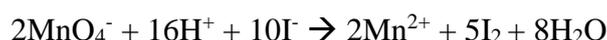
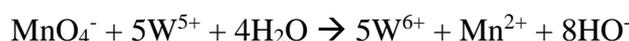


Figure II.32 : Spectres XPS haute résolution de $W4f$ (a, b, c) et de $O1s$ (a', b', c') dans des poudres de WO_3 . a) WO_3 -air, b) WO_{3-x} -argon, c) WO_{3-x} -brut.

Cependant, cette technique ne nous permet pas de déterminer la quantité d'ions W^{5+} contenue dans nos différents échantillons, de manière précise. Elle n'a été utilisée ici, qu'en termes de mesure comparative de nos trois échantillons de référence. La mesure XPS est réalisée sous vide, et cette atmosphère peut tendre à réduire davantage nos matériaux (c'est-à-dire, de manière artificielle, à surestimer le taux d'ions W^{5+}). Par intégration des aires des contributions spectrales associées aux ions W^{5+} et W^{6+} , nous proposons ici tout de même une estimation de la teneur en W^{5+} dans WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon : ces teneurs sont calculées égales à 0,18 (18% d'ions tungstène sous forme de W^{5+}) et 0,11, respectivement.

II.1.2.6. Dosage iodométrique

Afin de déterminer la quantité de W^{5+} dans la poudre, un dosage iodométrique indirect a été effectué sur le composé WO_{3-x} -brut qui peut être facilement dissout en solution aqueuse basique (par attaque alcaline). Pour ce faire, cet échantillon a été dissous en présence d'une pastille de soude dans 10 mL d'une solution de $KMnO_4$ à 10^{-3} mol/L. Puis, un excès d'iodure de potassium a par la suite été ajouté. MnO_4^- réagit dans un premier temps avec les ions W^{5+} de la poudre selon une réaction d'oxydo-réduction. La quantité excédentaire de MnO_4^- est ensuite consommée par une nouvelle réaction d'oxydo-réduction impliquant les ions iodures I^- , qui agissent comme nouveau réducteur, il en résulte la formation du produit de réaction I_2 . I_2 est finalement titré avec du thiosulfate de sodium à $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (ion réducteur $S_2O_3^{2-}$). C'est ici le très fort pouvoir colorant de l'iode moléculaire (I_2) en présence d'empois d'amidon qui est exploité : la disparition de la coloration caractéristique de l'iode en présence d'amidon (violette) permettant un dosage relativement précis. Les différents dosages réalisés ont donné une valeur x moyenne de 0,018, et donc un taux de W^{5+} égal à $2x$, soit 3,6%, conduisant à la formule de WO_{3-x} -brut : $W^{6+}_{0,982}W^{5+}_{0,036}O_{2,982}$. Les couples redox mis en jeu dans ce titrage sont les suivants : W^{6+}/W^{5+} , MnO_4^-/Mn^{2+} , I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$. L'écriture complète des réactions d'oxydations successives, et les calculs permettant de remonter à la concentration de W^{5+} au sein de l'oxyde initial sont exprimés ci-dessous :



La formule WO_{3-x} peut être décomposée comme $W^{6+}_{1-2x}W^{5+}_{2x}O_{3-x}$ de masse molaire $M_{WO_{3-x}} = M_{WO_3} - 16x$

Le nombre de mol de MnO_4^- consommée (n_c) par l'oxydation de W^{5+} s'exprime comme :

$$n_c = \frac{n_{W^{5+}}}{5} \quad (II.2)$$

Avec

$$n_{W^{5+}} = \frac{m_{W^{5+}} \times 2x}{M_{WO_3} - 16x} \quad (II.3)$$

A l'équivalence, le dosage de MnO_4^- restant (n_r) par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (*thio*) comme :

$$n_r = \frac{C_{\text{thio}} V_{\text{eq}}}{5} \quad (\text{II. 4})$$

Comme $n_r = n_{\text{ini}} - n_c$ on obtient l'expression :

$$n_{W5+} = 5 \times \left(n_{\text{ini}} - \frac{C_{\text{thio}} V_{\text{eq}}}{5} \right) \quad (\text{II. 5})$$

Afin de déterminer le nombre de mol initial de MnO_4^- (n_{ini}) un blanc a été réalisé en procédant de la même façon que pour le dosage mais sans introduire la poudre de WO_{3-x} -brut. On obtient un volume équivalent moyen du blanc de $22,30 \pm 0,05$ mL, l'expression de n_{ini} devient :

$$n_{\text{ini}} = \frac{C_{\text{thio}} V_{\text{blanc}}}{5} \quad (\text{II. 6})$$

Et l'expression finale pour déterminer x s'exprime :

$$\frac{m_{W5+} \times 2x}{M_{\text{WO}_3} - 16x} = 5 \times \left(\frac{C_{\text{thio}} V_{\text{blanc}}}{5} - \frac{C_{\text{thio}} V_{\text{eq}}}{5} \right) \quad (\text{II. 7})$$

Un dosage du composé WO_{3-x} -argon a également été tenté mais ce composé n'a pas pu être dissout.

II.1.2.7. Mesure magnétique

Une série de mesures magnétiques effectuées sur les composés WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon a été réalisée par à l'aide du Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) MPMS-7XL de Quantum Design entre 5 K et 300 K avec un champ magnétique de 1,5 Tesla. Ces mesures ont pour but d'évaluer la quantité de W^{5+} contenue dans nos matériaux, elles représentent donc, après les analyses thermogravimétriques, les dosages iodométriques et la spectroscopie XPS, une quatrième et dernière approche pour une détermination compositionnelle de ces deux oxydes de tungstène sous-stœchiométriques. Avec cet objectif, investir les propriétés magnétiques apparaît a priori comme une approche idéale puisque dans les composés WO_{3-x} , seuls les ions W^{5+} disposent d'électrons non appariés et sont donc associés à un signal paramagnétique. L'aimantation acquise sous champs magnétique, va donc être très directement proportionnelle à la sous-stœchiométrie en oxygène.

Les données obtenues sont présentées sur la Figure II.33. Cette figure représente l'évolution de la susceptibilité magnétique (définie dans une approximation linéaire, comme le rapport entre l'aimantation de l'échantillon et le champ appliqué) en fonction de la température pour WO_{3-x} -brut (Figure II.33.a et a') et WO_{3-x} -argon (Figure II.33.b et b'). Les données obtenues ont été simulée soit selon une loi de Curie (paramagnétisme induit par la présence d'ions W^{5+} , uniquement) additionnée du diamagnétisme de l'échantillon (la susceptibilité diamagnétique étant indépendante de la température et négative), ou bien selon une loi de Curie - Weiss additionnée du diamagnétisme: considérant que les électrons célibataires à l'origine du paramagnétisme subissent également des interactions locales de courte distance (couplage inter-électronique ferromagnétique : tous les moments magnétiques tendent à s'aligner spontanément dans la même direction, ou couplage électronique antiferromagnétique : tous les moments magnétiques tendent à s'aligner spontanément dans des directions opposées).

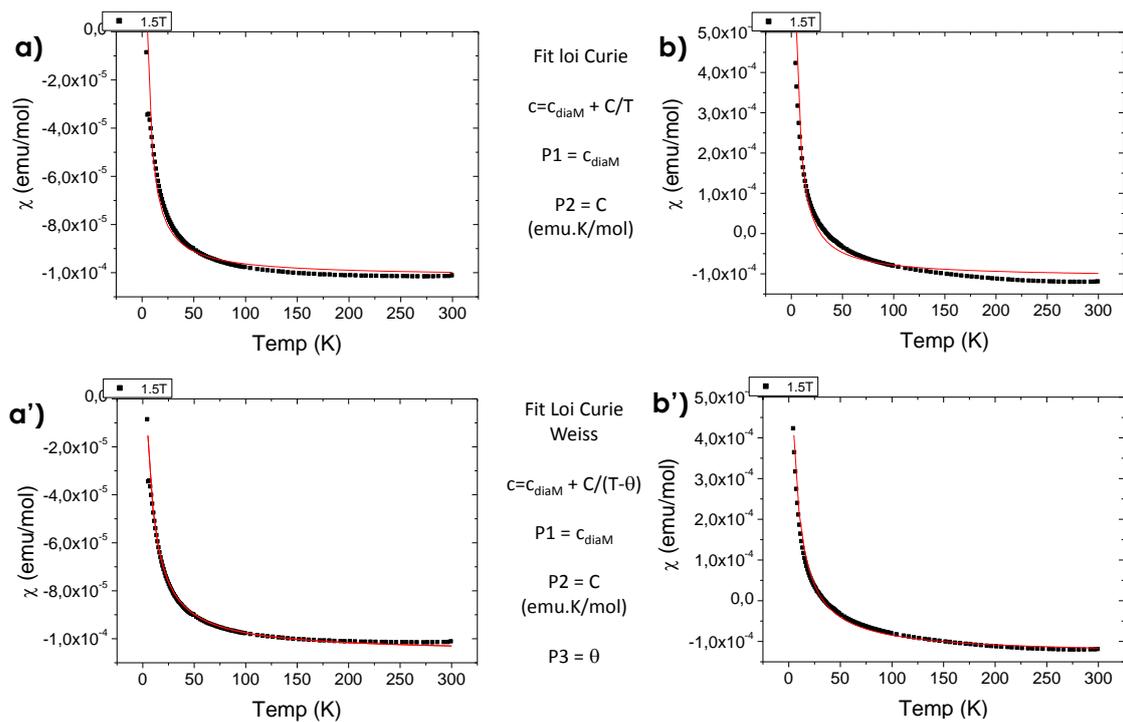


Figure II.33 : Mesures magnétiques par SQUID pour a) WO_{3-x} -brut et b) WO_{3-x} -argon

Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des constantes de Weiss et de Curie de WO_{3-x}-brut et WO_{3-x}-argon

	WO _{3-x} -brut	WO _{3-x} -argon
Susceptibilité diamagnétique (C _{diam}) en emu./mol	-0,00011 ± 10%	-0,00013 ± 10%
Constante de Weiss (θ) en K	-4,66 ± 10%	-4,29 ± 10%
Constante de Curie (C) en emu.K/mol	0,00087 ± 10%	0,005 ± 10%

Dans un cas comme dans l'autre, la simulation selon une loi de Curie – Weiss est significativement de meilleure qualité que celle ne prenant pas en compte le coefficient de Curie Weiss. Il semble donc que des interactions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques soient présentes. Le type d'interaction est indiqué par le signe de la constante de Weiss θ (ici noté P3). Pour rappel, $\theta > 0$ alors les interactions entre spins isolés sont de type ferromagnétique, et si $\theta < 0$ alors les interactions sont antiferromagnétiques. Dans le cas présent, les valeurs sont de -4,66 K pour WO_{3-x}-brut et de -4,29 K pour WO_{3-x}-argon, les interactions locales sont donc antiferromagnétiques. Cela signifie que localement, les spins portés par les ions W⁵⁺ se couplent de manière antiparallèle. Par conséquent, les moments magnétiques évalués par l'intermédiaire de la constante de Curie et permettant une quantification du nombre d'ions W⁵⁺ peuvent être sujets à caution. En effet, la mise en évidence par la loi de Curie-Weiss de l'existence de force de couplage antiferromagnétique, peut laisser supposer que certaines paires d'ions W⁵⁺ demeurent dans le régime paramagnétique, couplées entre elles et ne participent donc pas au signal.

En considérant que le taux de W⁵⁺ est bien relié à la constante de Curie dans le domaine de température analysé (absence de paires d'ions W⁵⁺ couplés de manière antiferromagnétique), ce taux s'obtient en divisant la constante de Curie extraite de l'affinement de nos courbes de susceptibilités (paramètre P2) à la constante de Curie d'un oxyde de tungstène ne contenant que du W⁵⁺ (WO_{2,5}) égale à 0,375 emu.K/mol. Les taux de W⁵⁺ sont donc de :

- $\frac{0,00087}{0,375} \times 100 = 0,25\%$ pour WO_{3-x}-brut

- $\frac{0,005}{0,375} \times 100 = 1,35\%$ pour WO_{3-x} -argon

Pour les deux échantillons analysés : WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon, les taux obtenus sont bien moindres que ceux précédemment obtenus par dosage iodométrique, ou par l'évaluation approximative effectuée par analyse thermogravimétrique, ou encore, de manière plus importante, à l'estimation issue de l'analyse spectroscopique XPS. Cela peut s'expliquer par la présence d'interactions localement antiferromagnétiques qui tendent à minimiser la valeur finale du moment paramagnétique et, par conséquent, ne permet pas une quantification fiable de la quantité de W^{5+} dans nos composés.

Aussi, cette mesure nous permet de dire que WO_{3-x} -argon présente une susceptibilité paramagnétique bien plus importante que l'échantillon WO_{3-x} -brut. Deux hypothèses peuvent être alors avancées : l'échantillon sous argon présente une sous-stœchiométrie en oxygène très supérieure à l'échantillon brut ; le couplage en paires d'ions W^{5+} (couplés de manière antiparallèle) est plus complet pour l'échantillon brut que l'échantillon recuit sous argon. Cette dernière hypothèse est à mettre en parallèle de l'absence d'électrons libres pour l'échantillon WO_{3-x} -brut et la présence d'électrons libres dans WO_{3-x} -argon, conclusions issues de la RPE. En effet, l'interprétation de ces résultats RPE était que dans le composé WO_{3-x} -brut les paires de W^{5+} associées à la création d'une lacune d'oxygène forme un triple défaut localisé ; au contraire le recuits sous argon permettait une diffusion des lacunes (probablement vers la surface) libérant ainsi une possibilité de délocalisation des électrons surnuméraires du sous-réseau cationique. Cette hypothèse est ici renforcée par les propriétés magnétiques, en supposant alors un couplage antiparallèle des spins des ions W^{5+} des triples défauts locaux.

II.1.2.8. Conclusions sur les analyses physico-chimiques

Ces différentes techniques de caractérisation physico-chimiques, et notamment les analyses chimiques directes ou indirectes ont permis de mettre en avant plusieurs choses sur la stœchiométrie tungstène/oxygène dans nos trois échantillons de référence, principalement :

- A cause de la viscosité et du point d'ébullition élevé du DEG, paramètres combinés à une finesse extrême des cristallites précipitant en son sein, les lavages

successifs à l'éthanol ne permettent pas d'enlever totalement le DEG des particules.

- Les particules obtenues sont de tailles nanométriques et ce même après un traitement thermique sous air ou sous argon à 600°C (cependant les particules issues du traitement sous air sont de taille de cristallite significativement plus importante que celles des deux autres lots).
- WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon sont composés d'un mélange d'ions W^{6+} (cations en quantité majoritaire) et W^{5+} (cations en quantité minoritaire) et sont donc des composés sous-stœchiométriques en oxygène cristallisant dans une structure peu répertoriée pour les oxydes de tungstène non dopés : système cubique Pm-3m. Au contraire l'échantillon de coloration jaune obtenu sous air présente un rapport tungstène sur oxygène extrêmement proche de 1/3 et cristallise dans le système cristallin monoclinique, observée de manière standard dans les travaux de la littérature.
- Il est extrêmement compliqué de déterminer précisément le taux de W^{5+} contenu dans nos produits. Les différentes techniques utilisées donnent des résultats divergents de par des sous-estimations (magnétisme) ou des surestimations (spectroscopie XPS) notoires pouvant être engendrées par différents phénomènes : couplage antiparallèle de spins électroniques, ségrégation cœur-surface des lacunes d'oxygènes et/ou ions W^{5+} . Le taux de lacunes d'oxygènes dans les deux échantillons sous-stœchiométriques (composé bleu et composé noir), peut tout de même être borné comme compris entre 1 et 10%.
- Les deux échantillons sous-stœchiométriques (composé bleu et composé noir), obtenus en sortie de précipitation et après recuit sous argon semblent se différencier plus par une organisation spatiale différente de leurs défauts (lacunes et ions W^{5+}) que par le taux molaire de ces défauts. Notamment, le composé WO_{3-x} -brut présente des défauts lacunes d'oxygène – ions W^{5+} bloqués en premier voisinage (triple défaut associant une lacune et deux ions de bas degré d'oxydation) alors que les défauts dans le composé WO_{3-x} -argon présentent des degrés de liberté supplémentaire.

II.1.3. Propriétés optiques

Enfin, la spectrométrie UV-visible-IR en réflexion diffuse sur lit de poudre nous a permis de déterminer les propriétés optiques et les coordonnées colorimétriques des poudres dans l'espace CIE L*a*b* (Figure II.34).

L'échantillon WO₃-air a une très légère absorption dans le proche infrarouge et une très forte absorption des UV ; le spectre de réflectance en fonction de la longueur d'onde peut, en première approximation, être décrit comme une courbe de Boltzmann abrupt caractéristique d'un semi-conducteur à grand gap : la valeur du gap optique étant située à environ 380 nm. La faible absorption dans la partie infrarouge du spectre, avec un coefficient d'absorption augmentant continuellement avec l'augmentation de la longueur d'onde du rayonnement source (diminution de l'énergie), peut être attribuée à une très faible densité de porteurs de charges libres activés thermiquement (de la bande de valence à la bande de conduction) : ce phénomène d'absorption des infrarouges moyens pouvant être décrit comme l'effet de la création d'un nuage électronique de Drude [17], [18]. Cet échantillon jaune présente une fenêtre de réflexion quasi totale dans le visible, avec des valeurs de réflexion diffuse de près de 90% autour de 500 nm. La couleur jaune s'explique par la position du gap de l'oxyde de tungstène située à la frontière entre l'ultraviolet et le visible, induisant une légère absorption des teintes violettes.

L'échantillon WO_{3-x}-argon (échantillon noir) absorbe la quasi-totalité de la lumière sur toute la plage de longueurs d'onde UV-Visible-NIR (200 - 2000 nm). Nous avons déjà discuté de la manière dont la sous-stœchiométrie en oxygène est ensuite associée à la création d'électrons libres provoquant l'absorption de tous les photons de la plage d'énergie du rayonnement.

Enfin, l'échantillon WO_{3-x}-brut (échantillon bleu) présente des propriétés intermédiaires intéressantes : il présente une forte absorption du signal dans les plages UV et dans le proche infrarouge, tandis qu'une petite fenêtre de réflectance dans le domaine visible peut être observée avec un maximum autour de 450 nm. En comparaison avec l'échantillon précédent, cette fenêtre de réflexion diffuse dans le visible est due à l'absence d'électrons libres. L'absorption de l'ensemble de la plage infrarouge, est expliquée par le transfert d'intervalence entre les ions W⁵⁺ localisés et les ions W⁶⁺ voisins à l'intérieur de la structure. En effet, une petite quantité de W⁵⁺ suffit à produire une forte coloration du produit à partir d'un tel mécanisme : un transfert d'intervalence dans un oxyde

inorganique pouvant être décrit comme un transfert de polarons entre des ions W^{5+} et W^{6+} consécutifs via leurs ponts oxo, le pont oxo constituant une zone de peuplement électronique interdit mais aisément franchissable, et donc avec un franchissement activé sous rayonnement infrarouge.

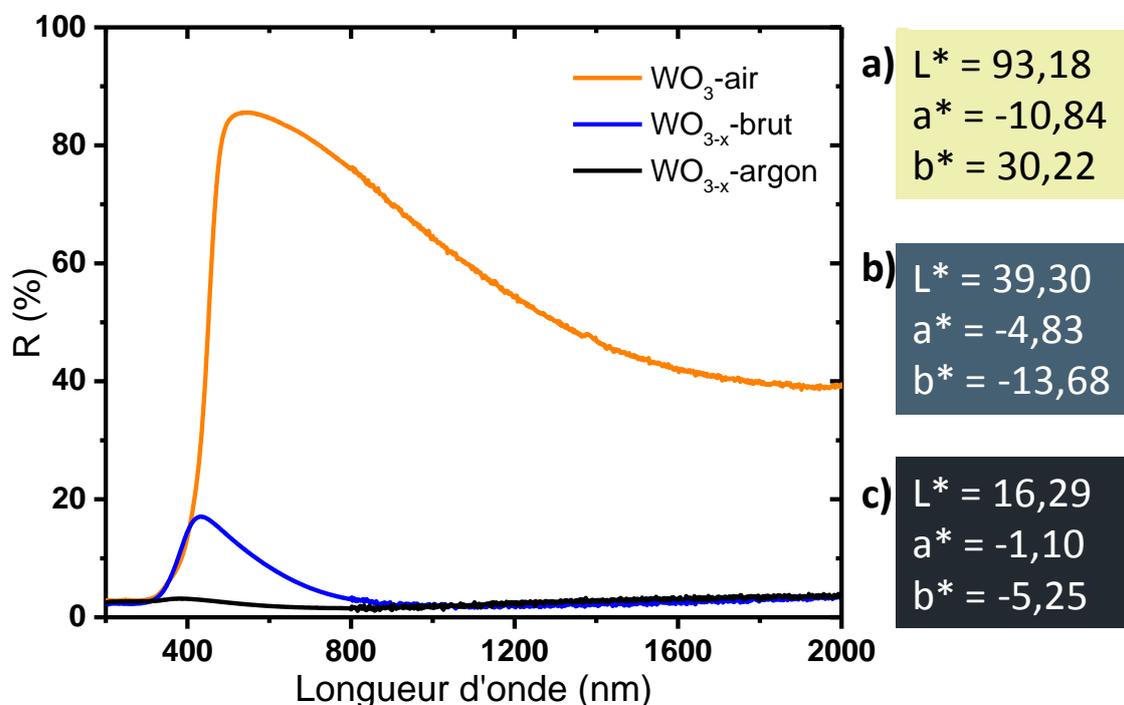


Figure II.34 : Réflexion diffuse et paramètres colorimétriques $L^* a^* b^*$ des poudres. a) WO_3 -air, b) WO_{3-x} -brut, et c) WO_{3-x} -argon.

Les trois spectres permettent une quantification colorimétrique de trois échantillons de référence (par utilisation des données de l'espace de référence (x, y, z) tel que défini par la commission internationale de l'éclairage, puis utilisation des matrices de passage permettant de jongler d'un espace colorimétrique trichromatique à un autre). Les paramètres colorimétriques dans l'espace de référence $L^* a^* b^*$ sont reportés en insert sur la Figure II.34.

Contrôler la réflectance de l'échantillon dans le domaine visible tout en maintenant une forte absorption dans les domaines ultraviolet et proche infrarouge est un défi intéressant pour ouvrir diverses applications (comme une utilisation en tant que filtre solaire dans les nouvelles générations de vitrage intelligent, par exemple). Il a donc été envisagé de moduler la sous-stœchiométrie en oxygène, responsable des fortes variations des propriétés optiques observées. Pour ce faire, deux types d'expériences ont été conduites :

la première consiste à faire des traitements thermiques à différentes températures, en conservant une atmosphère de recuit fixe, ici dans l'air, afin de moduler l'amplitude du phénomène de ré-oxydation de l'échantillon WO_{3-x} -brut (échantillon bleu) ; la seconde consiste à effectuer des traitements thermiques à une température fixe de 600°C (c'est-à-dire la température précédemment fixée pour nos traitements thermiques) mais de modifier l'atmosphère du traitement en contrôlant précisément les pressions partielles d'oxygène.

II.2. Modulation de la sous-stœchiométrie des nanoparticules

II.2.1. Influence de la température de traitement thermique à atmosphère fixe

Afin de réaliser cette étude, une nouvelle synthèse a été réalisée avec les mêmes paramètres que précédemment. Les particules ainsi obtenues ont ensuite été lavées à l'éthanol, séchées à l'étuve à 80°C et séparées en six lots. Chaque lot a été traité thermiquement sous air à une température de 100°C , 200°C , 300°C , 400°C et 600°C , le dernier lot ayant été conservé sans traitement thermique. Les poudres ainsi obtenues ont par la suite été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopies RPE et de réflexion diffuse.

II.2.1.1. DRX

Les diffractogrammes obtenus sur les poudres recuites sous air à différentes températures sont représentés sur la Figure II.35. Pour les poudres recuites entre 100°C et 300°C , la structure cristalline reste la même que celle de WO_{3-x} -brut (avec une cristallinité très faible correspondant à la phase de type cubique) (cf. Figure II.22). A partir de 400°C , la structure cristalline passe du groupe cubique Pm-3m au groupe monoclinique $\text{P2}_1/\text{n}$. Cependant, en comparant les échantillons obtenus pour des recuits effectués à 400°C et à 600°C , les particules obtenues après le recuit à 400°C sont nettement moins cristallisées que celles recuites à 600°C (les pics du composé obtenu à 400°C sont environ deux fois plus larges que ceux obtenus après recuit à 600°C), mais il est également possible que les particules obtenues après le recuit à 400°C soient plus petites conduisant à des raies de diffraction plus faibles.

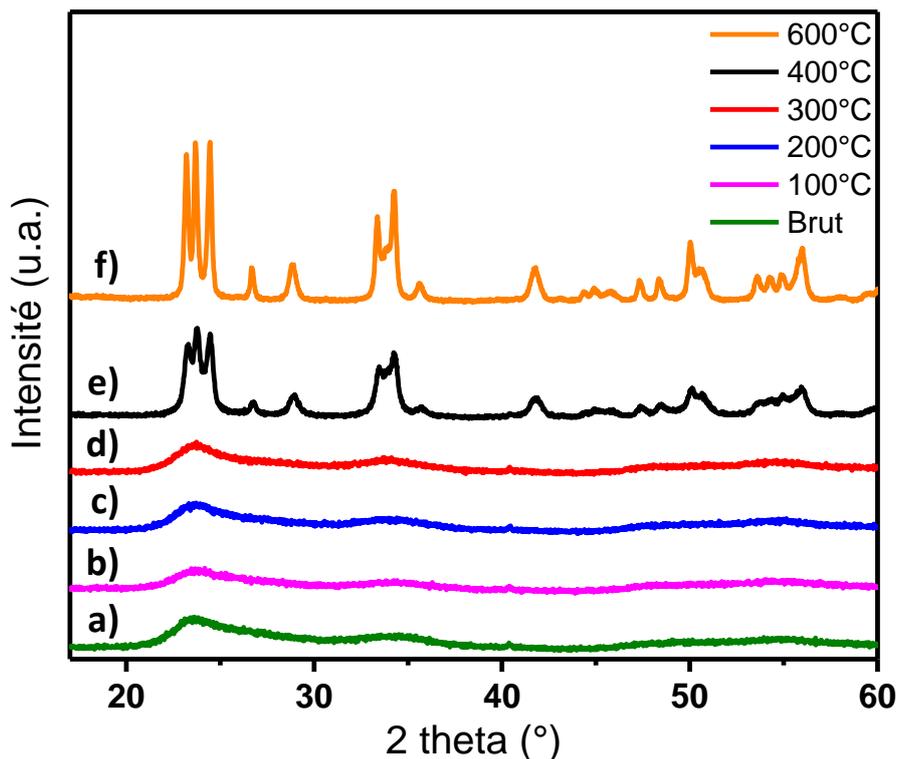


Figure II.35 : Diffractogrammes des particules synthétisées et recuites sous air à différentes températures : a) WO_{3-x} brut, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400°C, f) 600°C.

II.2.1.2. RPE

La Figure II.36 montre les spectres de RPE associés aux différents échantillons préparés. La série de mesures, effectuée à température ambiante, ne permet pas l'observation du signal associé aux ions W^{5+} . Cependant, l'analyse RPE révèle clairement un signal intense pour les poudres obtenues pour une température de recuit égale à 200°C ou à 300°C à $g = 2,0030 \pm 0,0002$ correspondant à des carbones radicalaires [19], [20]. Comme expliqué précédemment, il est très difficile de retirer le DEG des particules. Ainsi, lors du traitement thermique, des composés organiques, provenant probablement du solvant polyol, ont été partiellement dégradés et des résidus de carbone radicalaires peuvent être détectés dans le matériau. Ce signal n'est pas détecté pour les poudres recuites à 100°C car la température n'est pas suffisamment élevée pour initier la dégradation du polyol (le diéthylène glycol ayant un point d'ébullition de 245°C) et, de manière inverse, ces traces de carbone radicalaire sont également absentes dans les poudres recuites à plus de 400°C car la température est suffisamment élevée pour décomposer complètement les composés organiques résiduels. Bien que ce signal soit très proche de celui de l'électron libre observé à $g = 2,0026 \pm 0,0002$ dans le produit WO_{3-x} -argon en Figure II.30, l'analyse

RPE est suffisamment précise pour nous permettre de différencier les deux signaux. De plus, la très faible quantité d'oxygène contenue dans l'argon lors du traitement thermique ($P_{O_2} = 10^{-5}$ bar) ne permet pas au DEG de se décomposer en carbone radicalaire.

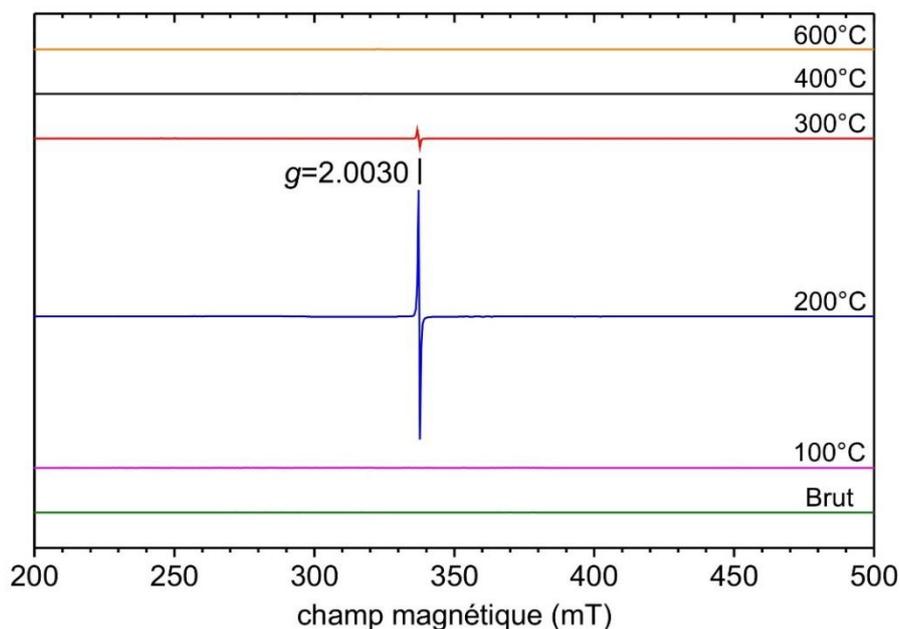


Figure II.36 : Spectres RPE à température ambiante des poudres recuites sous air à différentes températures.

II.2.1.3. Réflexion diffuse

Les spectres de réflexion diffuse et les coordonnées chromatiques associées, dans l'espace CIE L^* , a^* , b^* , des poudres recuites à différentes températures sous air sont reportés sur la Figure II.37. On peut constater qu'il n'y a pas de différence de propriété optique entre les deux premiers composés : WO_{3-x} -brut et le produit recuit à 100°C ; les deux spectres sont presque superposables et les coordonnées colorimétriques sont similaires. Les spectres des poudres obtenues à 200°C et à 300°C montrent : (i) une nouvelle contribution absorbante dans le visible, autour de 500 nm pouvant raisonnablement être attribuée à la présence de carbones radicalaires précédemment détectés par RPE (Figure II.36), (ii) une forte augmentation de l'intensité de réflectance (diminution de la large bande d'absorption) dans la partie proche infrarouge du spectre correspondant à une diminution de la concentration en ions W^{5+} due aux conditions oxydantes du recuit. Les nouvelles bandes d'absorption détectées dans le visible pour les produits recuits à 200°C et 300°C , disparaissent pour les produits recuits à 400°C et 600°C . L'attribution de ces bandes à des espèces carbonées partiellement décomposées semble donc confirmée. Le produit recuit à 400°C présente un signal de réflexion diffuse très similaire à celui de la poudre recuite

à 600°C, avec néanmoins une fenêtre de réflectance moins importante dans la plage s'étendant sur le visible et le proche infrarouge. Cela semble montrer qu'une concentration résiduelle de W^{5+} plus importante est conservée après un traitement thermique à 400°C par comparaison avec l'échantillon recuit à 600°C. Cette observation peut également être liée à la plus faible cristallinité de la poudre recuite à 400°C par rapport à l'échantillon recuit à 600°C (changement d'efficacité de diffusion liée à la taille des particules). Cependant, il semble clair, que les différences entre ces deux derniers échantillons sont bien dues à des phénomènes d'intervalence $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ moins ample dans l'échantillon recuit à plus basse température, et donc ayant subie une réoxydation moins avancée. D'un point de vue chromatique, cette différence s'illustre par la variation du paramètre b^* ; plus la valeur de b^* est faible, plus la teinte du composé tend vers le bleu, expliquant la teinte légèrement verte du composé recuit à 400°C par rapport au composé recuit à 600°C.

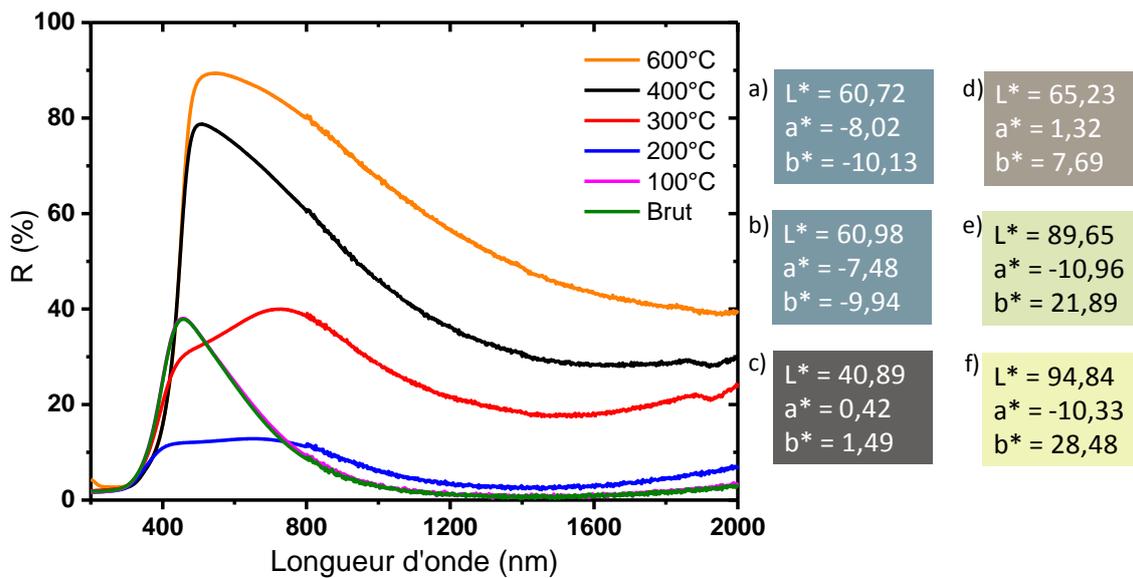


Figure II.37 : Réflexion diffuse et paramètres colorimétriques L^* a^* b^* des poudres recuites à différentes températures. a) WO_{3-x} -brut, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400°C et f) 600°C.

Cette étude montre qu'il est possible de moduler l'intensité de l'absorption dans l'infrarouge en faisant varier la cristallinité du produit à partir du contrôle de la température de traitement thermique.

II.2.2. Influence de l'atmosphère de traitement thermique à température fixe

Pour mener à bien cette étude, un nouveau lot de poudre a été synthétisé. Après lavage à l'éthanol et séchage à l'étuve, les particules ont été traitées thermiquement à 600°C sous différentes atmosphères allant de l'air (pression partielle d'oxygène égale à 0,2 bar) à l'argon (environ 10^{-5} bar de pression partielle d'oxygène), des pressions partielles d'oxygène intermédiaires de 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} bar ont ensuite été obtenues en mélangeant des flux de gaz d'argon et d'air, grâce à des débitmètres posés en amont des tubulures des fours de calcination. Dans une étude conduite avec la même systématique que pour le lot d'échantillons précédent, les caractérisations des poudres par DRX, RPE et réflexion diffuse ont ensuite été effectuées.

II.2.2.1. DRX

La structure cristalline des poudres recuites sous différentes atmosphères a été caractérisée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la Figure II.38. Les poudres recuites à 600°C sous argon (la pression partielle en oxygène du flux d'argon utilisé étant d'environ 10^{-5} bar) et à 10^{-4} bar de pression partielle en oxygène présentent un faible degré de cristallisation ; les pics de diffraction peuvent être indexés dans le groupe d'espace cubique Pm-3m. Les poudres recuites à une $P(O_2)$ supérieure à 10^{-3} bar cristallisent dans la structure monoclinique $P2_1/n$. Cet ensemble de données indique qu'à une température de recuit fixe, l'atmosphère de recuit influe considérablement sur la structure cristalline des particules synthétisées. Cette forte influence semble démontrer la capacité de contrôle de la stœchiométrie en oxygène via l'atmosphère de recuit pour une température fixée à 600°C, puisqu'il a déjà été démontré et discuté la corrélation intime entre rapport stœchiométrique W/O et structure cristalline. Un taux de sous-stœchiométrie critique (ou « limite ») permettant de conserver « un désordre » cristallin semble être franchi pour des $P(O_2)$ comprises entre 10^{-3} bar 10^{-4} bar et donne un changement de comportement apparaissant comme brutal.

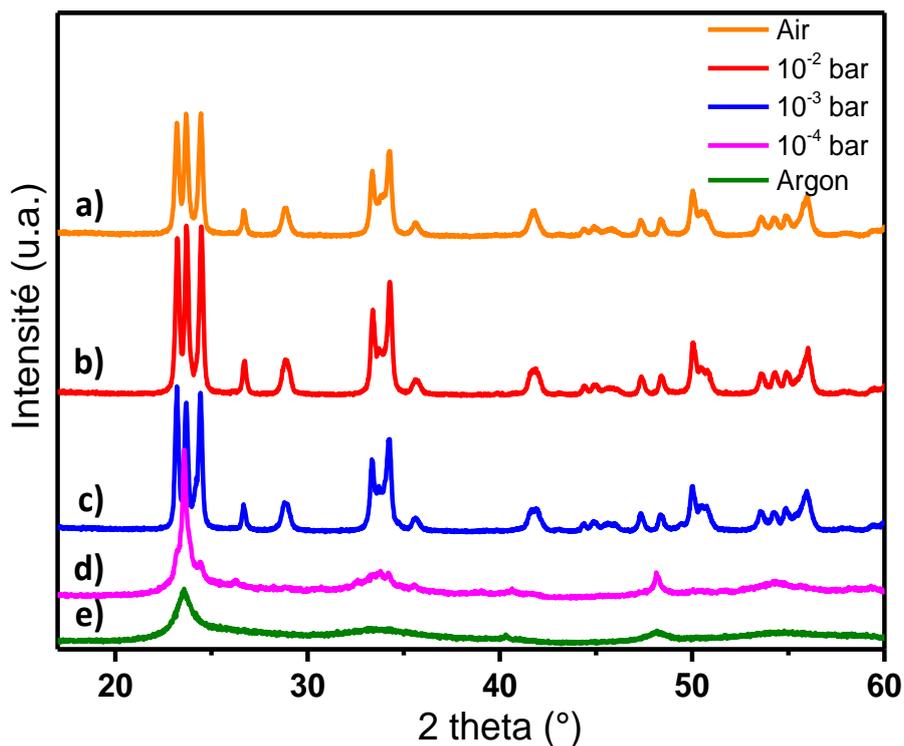


Figure II.38 : Diffractogrammes des poudres recuites à 600°C avec différentes PO_2 . a) air, b) 10^{-2} bar, c) 10^{-3} bar, d) 10^{-4} bar et e) argon

II.2.2.2. RPE

Les produits ont ensuite été caractérisés par RPE à basse température (Figure II.39). Comme indiqué précédemment, le signal à $g = 2,0026$, avec une intensité plus élevée pour la poudre recuite à l'argon, que pour la poudre recuite à 10^{-4} bar, correspond aux électrons libres créés dans les matériaux par l'atmosphère réductrice. Dès que l'atmosphère devient plus oxydante, le signal attribué aux électrons libres disparaît, c'est-à-dire pour les poudres recuites à 10^{-3} bar et 10^{-2} bar (Figure II.39).

Nous montrons bien par cette technique de spectroscopie, la très forte corrélation entre structure cristalline, sous-stœchiométrie en oxygène et présence d'électrons libres.

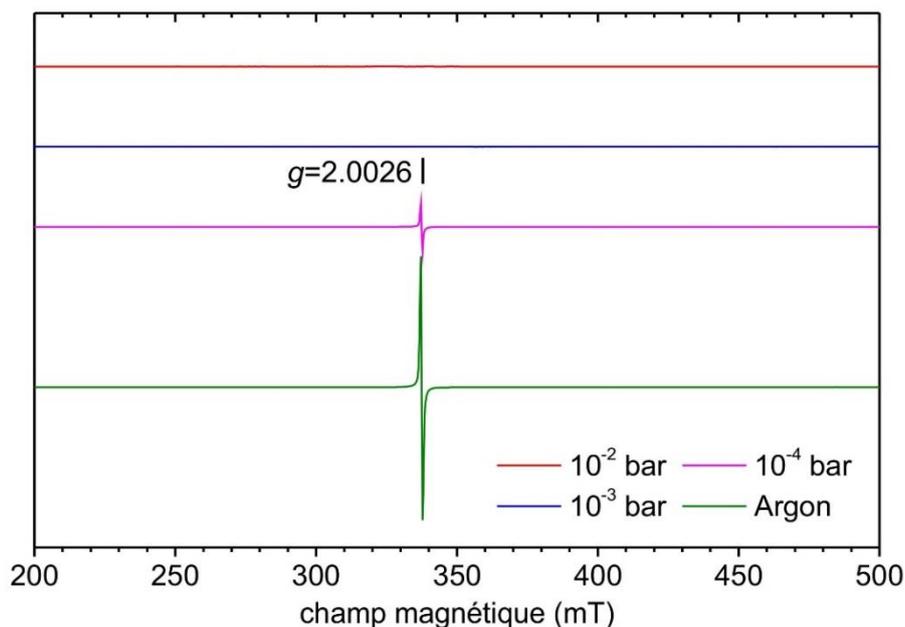


Figure II.39 : Spectres RPE à basse température des échantillons obtenus après un traitement thermique à 600°C sous différentes atmosphères.

II.2.2.3. Réflexion diffuse

Les propriétés optiques des poudres obtenues par réflexion diffuse sont rapportées à la Figure II.40. Les composés peuvent être, là encore, divisés en deux séries : celles recuites avec une pression partielle en oxygène égale à 10^{-4} ou 10^{-5} bar d'un côté (échantillons sombres), de l'autre côté (échantillons clairs) les produits obtenus par des traitements thermiques oxydant, c'est-à-dire pour une pression partielle en oxygène égale à 0,2 (air), 10^{-2} , ou 10^{-3} bar. Dans la première série, toute la partie du spectre : la gamme UV-visible-PIR est soumise à une forte et large absorption. La poudre recuite à 10^{-4} bar présente un comportement très proche de la poudre recuite sous argon. Néanmoins, une fenêtre de réflectivité de faible intensité apparaît pour l'échantillon de 10^{-4} bar ; en termes concrets, ce matériau possède un spectre de réflexion diffuse qui peut être décrit comme intermédiaire entre celui de l'échantillon WO_{3-x} -brut (échantillon bleu) et celui de l'échantillon WO_{3-x} -argon (poudre noire). Dans la deuxième série, la comparaison entre l'échantillon recuit à 10^{-3} bar, 10^{-2} bar et WO_{3-x} -air montre une évolution progressive de leur spectre de réflectance : plus la pression partielle en oxygène est élevée et plus la bande d'intervalle, responsable de l'absorption dans le visible - proche infrarouge (centrée sur une longueur d'onde d'environ 2 microns), est faible. En conséquence, le pourcentage maximal de réflectivité situé à 500 nm augmente de 76% pour l'échantillon

10^{-3} bar à 81% pour l'échantillon 10^{-2} bar et jusqu'à 85% pour WO_{3-x} -air. La luminosité : paramètre colorimétrique L^* , directement liée à ce maximum de réflectance, représente le paramètre adéquat pour quantifier le phénomène d'augmentation progressive de la réflectance entre ces trois derniers échantillons ; ce paramètre L^* augmente d'une valeur de 87,96 à 91,00 puis à 93,18 tandis que le caractère oxydant de l'atmosphère de recuit augmente. À 2000 nm, la comparaison du pourcentage de réflectivité entre les trois échantillons de cette deuxième série présente le même comportement : avec une valeur de réflexion diffuse variant de 15% pour l'échantillon 10^{-3} bar à 18% pour l'échantillon 10^{-2} bars et plus à 40% pour WO_{3-x} -air. Il est intéressant de noter que le contraste de réflectance (ΔR) entre 500 nm et 2000 nm n'est que de 45% pour l'échantillon obtenu sous air, tandis qu'il atteint plus de 60% pour les deux échantillons obtenus à une pression partielle d'oxygène de 10^{-2} et 10^{-3} bar. Par conséquent, ces deux derniers échantillons présentent la meilleure sélectivité visible -infrarouge, c'est-à-dire le meilleur contraste entre la transmission visible et la transmission dans le proche infrarouge. Or, pour l'utilisation de ces composés en tant que filtre solaire, c'est un critère important puisqu'il est très classiquement recherché de conserver la meilleure transparence dans le visible possible tout en absorbant au maximum les rayonnements infrarouges. Les propriétés optiques des deux derniers échantillons, d'un point de vue applicatif, seraient très intéressantes pour leur utilisation en tant que régulateurs de chaleur passifs (limitation des déperditions de chaleur par rayonnement, notamment infrarouge), après leur mise en forme sous la forme de films minces, sur des parois vitrées de bâtiment.

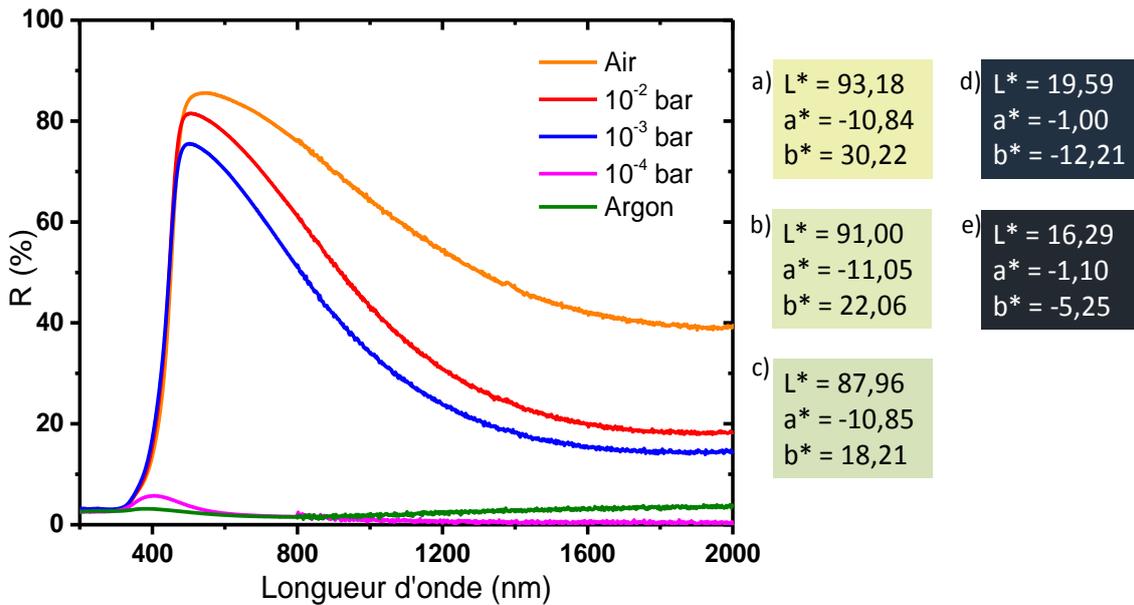


Figure II.40 : Réflexion diffuse et paramètres colorimétriques L^* a^* b^* des poudres recuites sous différentes atmosphères. a) air, b) 10^{-2} bar, c) 10^{-3} bar, d) 10^{-4} bar, et e) argon.

II.2.3. Conclusion sur les expériences de modulation de la stœchiométrie W/O des composés

Les différentes expérimentations menées sur les composés obtenus après un traitement thermique à 600°C , mais en utilisant des pressions partielles d'oxygène variables, ou sur les composés obtenus sous air en modulant la température de recuit, ont montré que les particules d'oxydes de tungstène élaborées sont très sensibles à l'atmosphère et/ou à la température de synthèse, que ce soit du point de vue de leur composition chimique : rapport W/O, de la taille moyenne des cristallites, de leur structure cristallographique, ainsi que de leurs propriétés optiques. En effet, une très légère modification du caractère oxydant-réducteur du traitement thermique, spécialement via la concentration en oxygène dans l'atmosphère de synthèse comme dans la seconde série d'expériences, a un impact considérable sur les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de tungstène ainsi préparé.

En illustration, l'échantillon de structure monoclinique obtenu après un recuit à 600°C à 10^{-2} bar est de couleur très claire, sa réflexion moyenne étant d'environ 60% (pourcentage moyen de réflexion dans le visible compris entre 400 et 800 nm) dans le visible et de 20% dans l'infrarouge alors que l'échantillon, de structure cubique, obtenu après un traitement de recuit à 10^{-4} bar est de couleur très sombre, avec une réflexion visible moyenne

inférieure à 5%. Tout un panel de composés, aux propriétés physico-chimiques forts différentes, peut donc être aisément préparé via le procédé polyol proposé.

Dans la prochaine partie, le comportement photochromique des échantillons préparés sera testé.

II.3. Propriétés photochromes des poudres

La dernière partie de cette étude s'intéresse à la propriété photochromique des poudres de WO_{3-x} . Pour cela, certaines des poudres précédemment préparées ont été irradiées à l'aide d'une lampe UV de 254 nm de 8W de puissance.

Dans un premier temps, les spectres de réflexion diffuse avant et après 90 minutes d'irradiation des échantillons traités par les conditions oxydantes et réductrices les plus extrêmes : WO_3 -air et WO_{3-x} -argon, ainsi que l'échantillon de référence, WO_{3-x} -brut, ont été mesurés (Figure II.41.a).

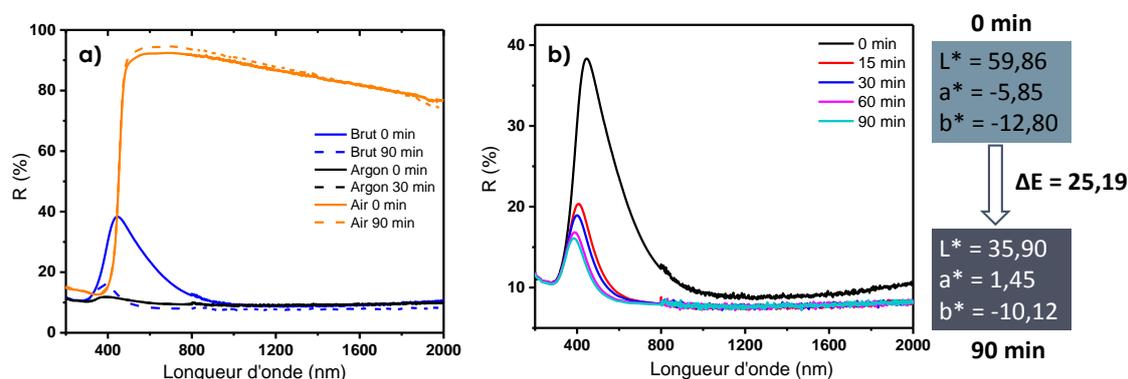


Figure II.41 : Comportement photochromique des échantillons WO_3 -air, WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon, après différents temps d'irradiation UV (254 nm). a) Comparaison des trois échantillons avant et après 90 min d'irradiation. b) Etude cinétique du comportement photochromique de WO_{3-x} -brut.

On remarque que le comportement photochromique dépend considérablement de l'échantillon de départ. L'échantillon WO_3 -air présente un très faible comportement photochromique, c'est-à-dire le spectre de réflexion diffuse obtenu après 90 min d'irradiation se superpose à celui de départ. La phase monoclinique, avec des cristallites de 50 nm, semble donc présenter un photochromisme plus que médiocre. Cela pourrait s'expliquer par une recombinaison très rapide des paires d'excitons (électron créé dans la bande de conduction et trous créés dans la bande de valence lorsque le composé est irradié

par UV). Rappelons que les oxydes de tungstène de structure monoclinique, et de coloration jaune clair (donc semblables à l'échantillon ici obtenu après recuit sous air à 600°C) sont revendiqués comme ayant des propriétés photochromiques dans la littérature [21], [22]. Il a été proposé que la chimisorption de molécules d'eau soit à l'origine du photochromisme observé sur WO₃ grâce à une réaction d'oxydoréduction entre l'eau et les trous d'électrons de la bande de valence créés par irradiation excitonique, conduisant à une photo-réduction des ions tungstène [23], [24]. Pour notre premier échantillon analysé, ce phénomène semble peu probable et peut être considéré comme négligeable. On peut remarquer que l'échantillon WO_{3-x}-argon ne présente pas non plus de comportement photochromique. Pour ce deuxième échantillon, le manque de photochromisme mesurable est plus probablement dû à la coloration de départ, initialement déjà très sombre (et attribuée à une grande quantité d'ions W⁵⁺ déjà présents dans le matériau) plutôt qu'à l'absence de processus rédox impliquant des ions tungstène. Enfin, à l'opposé des deux échantillons précédents, le composé WO_{3-x}-brut présente un photochromisme important par rapport aux études antérieures rapportées sur le photochromisme des oxydes WO₃ [23]–[26]. Le contraste optique ΔE, calculé dans le système L* a* b* (pris comme la norme du vecteur séparatif des deux couleurs quantifiées dans cet espace colorimétrique trichromatique, voir équation II.8), entre l'échantillon non irradié et l'échantillon irradié pendant 90 min est environ 25, soit 5 fois le contraste optique qui peut être facilement détecté par la sensibilité de l'œil humain. En effet, l'œil humain détecte une variation de teinte entre deux couleurs à partir d'un ΔE de 5.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (II.8)$$

Une étude cinétique a ensuite été menée sur ce produit, par réflexion diffuse ex situ réalisée sur des échantillons après 15, 30, 60 et 90 min d'irradiation (Figure II.41.b). Le photochromisme met en évidence une réponse rapide avec une coloration presque stabilisée pour des durées d'irradiation supérieures à 15 min.

Enfin, l'analyse du photochromisme a été étendue à deux composés représentatifs, élaborés à différentes températures et dans différentes atmosphères, pour lesquels on a observé un changement radical des propriétés chimiques, structurales, morphologiques et optiques. Les deux échantillons que nous avons choisi de comparer sont ceux placés juste en « amont » et en « aval » de la frontière comportementale délimitant les composés tels que séparés en deux séries (ces deux séries étant, pour rappel, délimitées par le

changement radical de l'ensemble des propriétés physico-chimiques) : le premier échantillon est le composé monoclinique à l'absorption dans le proche infrarouge la plus intense (avec le paramètre L^* le plus bas, dans la série des échantillons de structure monoclinique), à savoir l'échantillon recuit à 10^{-3} bar ; le second échantillon est le composé cubique présentant encore la plus grande fenêtre de réflectivité dans la gamme du visible, à savoir le composé de référence WO_{3-x} -brut (Figure II.42).

D'emblée, indiquons que la légère différence de coloration initiale entre le composé WO_{3-x} -brut étudié dans cette dernière partie et le produit de même appellation étudié précédemment, provient du fait que ces deux échantillons sont issus de différentes synthèses (différents « baches »). Ainsi, les légères différences de propriétés optiques initiales peuvent être liées au lavage des poudres ou bien à la façon dont a été réalisé la synthèse (les temps de mûrissement et les vitesses de montée en température lors de la précipitation en milieu polyol ne peuvent être rigoureusement reproduites). En effet, les particules sont très réactives et sont sensibles à la capacité réductrice de la synthèse ; ainsi, si les particules restent un peu plus longtemps dans le ballon, il est possible qu'une plus grande partie de W^{6+} soit réduite en W^{5+} et donc que le produit final soit d'une coloration bleue légèrement plus profonde

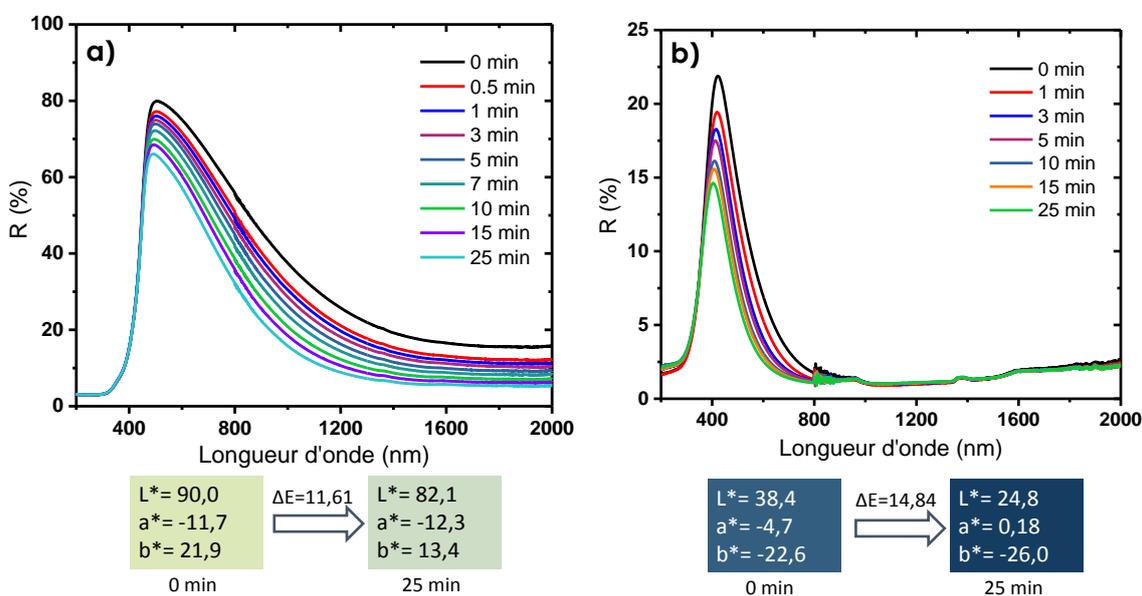


Figure II.42 : Comportement photochromique de deux poudres. a) poudre recuite à 10^{-3} bar et b) poudre WO_{3-x} -brut.

Les deux échantillons présentent un effet photochromique remarquable. Cet effet est principalement concentré dans la partie proche infrarouge du spectre pour l'échantillon

recuit sous une $P(O_2)$ de 10^{-3} bar, il est caractérisé par un faible contraste ΔE visible (environ 11,6) mais un ΔR (contraste dans le pourcentage de réflexion) à 1200 nm d'environ 16%. Par opposition, pour l'échantillon WO_{3-x} -brut, le comportement photochromique n'est limité qu'à la région visible (de par l'absorption totale de la partie infrarouge du spectre quel que soit le temps d'irradiation) avec un contraste visible ΔE d'environ 15%. Afin d'illustrer la variation de la réflexion diffuse au cours du temps d'irradiation dans les domaines les plus réactifs de chaque échantillon, un suivi de la réflexion diffuse normalisée a été réalisé à 500 nm pour la poudre recuite à 10^{-3} bar (Figure II.43.a) et pour WO_{3-x} -brut (Figure II.43.b).

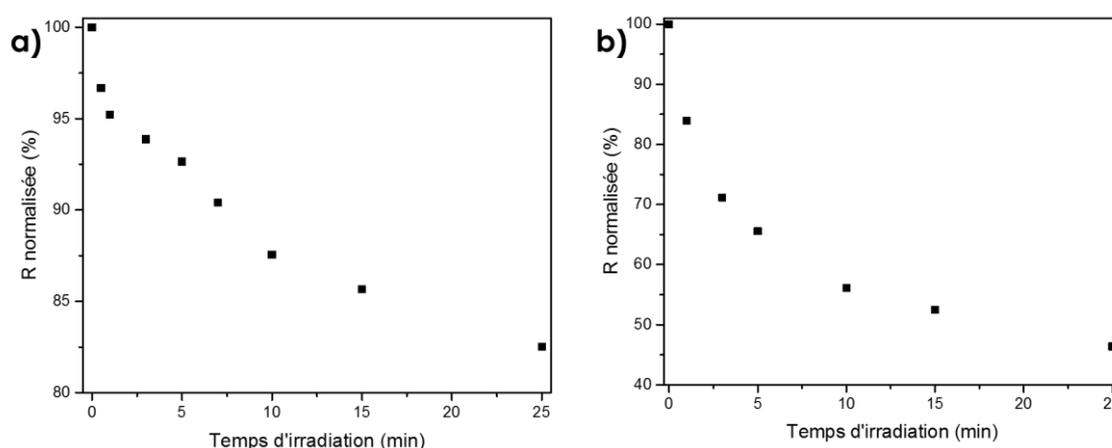


Figure II.43 : Evolution de la réflexion normalisée à 500 nm a) pour la poudre recuite à 10^{-3} bar, b) pour WO_{3-x} -brut.

Les allures des courbes de variations de la réflexion normalisée sont similaires pour les deux produits. La diminution globale de la réflexion à 500 nm pour la poudre recuite à 10^{-3} bar est d'environ 20 % après 25 minutes d'irradiation, alors que pour WO_{3-x} -brut, cette même diminution est de l'ordre de 55 %. Cela signifie que la cinétique de coloration de WO_{3-x} -brut est plus rapide que celle de la poudre recuite à 10^{-3} bar.

Ainsi, plusieurs conclusions très intéressantes peuvent être tirées de cette étude. Tout d'abord, la photo-réduction de certains ions W^{6+} à l'origine du comportement photochromique n'est pas l'exclusivité des oxydes de tungstène de structure cubique. Néanmoins, des conditions de synthèse permettant la présence de quelques ions W^{5+} préexistants (et de lacunes en oxygène) sont essentielles pour promouvoir un photochromisme efficace. C'est pour cela que le produit recuit à 10^{-3} bar en oxygène est nettement plus réactif (photochrome) que le composé de référence WO_3 -air.

Enfin, dans une dernière étude, l'accent a été mis sur la réversibilité de l'effet photochromique (décoloration alors que l'échantillon est protégé de l'exposition aux UV) ; l'étude est réalisée sur WO_{3-x} -brut. Les résultats sont rapportés à la Figure II.44.

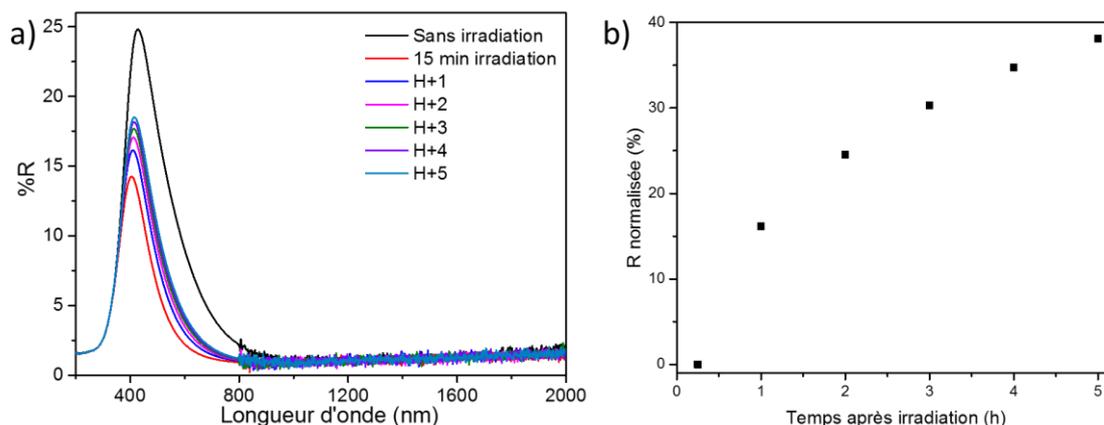


Figure II.44 : Réversibilité du comportement photochromique de WO_{3-x} -brut après 15 min d'irradiation à 254 nm : a) spectres de réflexion diffuse pour différents temps après l'irradiation ; b) évolution de la réflexion normalisée à 500 nm après arrêt de l'irradiation

L'étude de réversibilité montre que l'effet photochromique est en grande partie réversible ; cependant, la cinétique de la réversibilité est faible par rapport à la cinétique de l'effet de coloration obtenu en fonction du temps d'irradiation. En effet, 5 heures après l'irradiation, la réversibilité n'a atteint que 40%. Par conséquent, le processus de récupération complète peut être estimé à environ 15 à 20 heures, ce qui est assez long selon l'application visée. En considérant les applications de telles poudres dans une utilisation en tant que filtre solaire pour fenêtres intelligentes, il sera montré dans le chapitre suivant que le phénomène d'éclaircissement présente un comportement complexe, avec un impact sur la cinétique de blanchiment de paramètres variables tels que le temps, la puissance et la longueur d'onde de l'irradiation. En outre, les recherches actuelles sur ces matériaux viennent de montrer que, selon le processus de mise en forme, des échantillons de poudre préparés à la fabrication aux films minces, c'est-à-dire sans ajout de matrice amorphe, avec possibilité de revêtement de systèmes multicouches, etc., la cinétique de l'étape de blanchiment est fortement impactée.

Conclusion du chapitre

La synthèse par précipitation en voie polyol est une méthode efficace pour l'élaboration de particules de WO_{3-x} nanostructurées possédant des propriétés chimiques, morphologiques, structurales et optiques spécifiques. Les particules d'oxyde de tungstène ainsi obtenues sont de tailles nanométriques et présentent une sous-stœchiométrie en oxygène très importante, « exotique » par rapport aux oxydes décrits dans la littérature, permettant d'explorer ici des propriétés, notamment photochromes, tout à fait exceptionnelles.

En effet, au cours de cette étude nous avons montré que la possibilité de « jouer » sur la sous-stœchiométrie, soit en modifiant les températures de traitement thermique à atmosphère fixe, soit en modifiant l'atmosphère de recuit à température fixe, permettait le changement structural des particules qui passaient alors d'une structure cubique $Pm-3m$ (forte sous-stœchiométrie) à une structure monoclinique $P2_1/n$ (faible sous-stœchiométrie). La variation de ces différents paramètres influence aussi grandement les propriétés optiques des poudres. La modulation de la sous-stœchiométrie permet en effet d'accéder à des composés présentant une fenêtre de réflexion diffuse limitée aux gammes de longueurs d'onde du visible (forte absorption des infrarouges et absorption totale des UV de par le caractère semi-conducteur avec un gap proche de 400 nm des oxydes de tungstène). Les échantillons ainsi préparés qui présentent les propriétés les plus intéressantes peuvent offrir un contraste optique « d'absorption » entre le visible et l'infrarouge de près de 60% dans le meilleur des cas. Ces propriétés font de ces composés des objets potentiellement novateurs pour une application en tant que filtres solaires.

Cette étude nous a également permis d'évaluer le comportement photochromique de nos différents produits. Nous avons remarqué que des produits totalement oxydés (WO_3 -air) ou bien, initialement, trop réduits (WO_{3-x} -argon) ne présentaient aucun comportement photochrome. En revanche, les échantillons partiellement réduits, c'est-à-dire possédant une faible concentration molaire de défauts chimiques actifs (comme les échantillons WO_{3-x} -brut ou obtenus par recuit à 600°C sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-3} bar) possèdent une réponse photochromique notable, très supérieure à ce qui a pu, à notre connaissance, être reporté dans la littérature sur des poudres d'oxydes de tungstène (par ailleurs pourtant déjà référencé comme un des photochromes inorganiques les plus respectables).

Références

- [1] P. Porkodi, V. Yegnaraman, et D. Jeyakumar, « Polyol mediated synthesis of tungsten trioxide and Ti doped tungsten trioxide: Part 1: Synthesis and characterisation of the precursor material », *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, n° 8, p. 1476-1486, août 2006.
- [2] P. M. Woodward, A. W. Sleight, et T. Vogt, « Structure refinement of triclinic tungsten trioxide », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 56, n° 10, p. 1305-1315, oct. 1995.
- [3] B. O. Loopstra et H. M. Rietveld, « Further refinement of the structure of WO_3 », *Acta Crystallogr. B*, vol. 25, n° 7, p. 1420-1421, juill. 1969.
- [4] I. Trenque, S. Mornet, E. Duguet, et M. Gaudon, « New Insights into Crystallite Size and Cell Parameters Correlation for ZnO Nanoparticles Obtained from Polyol-Mediated Synthesis », *Inorg. Chem.*, vol. 52, n° 21, p. 12811-12817, nov. 2013.
- [5] S. Nakakura *et al.*, « Direct synthesis of highly crystalline single-phase hexagonal tungsten oxide nanorods by spray pyrolysis », *Adv. Powder Technol.*, vol. 30, n° 1, p. 6-12, janv. 2019.
- [6] A. I. Aleksandrov, N. N. Bubnov, et A. I. Prokof'ev, « Stabilization of elements in unusual oxidation states and temperature-reversible dynamics of electron pairs in oxide glasses. EPR-investigation », *Appl. Magn. Reson.*, vol. 9, n° 2, p. 251-266, mai 1995.
- [7] C.-C. Ding, S.-Y. Wu, L.-J. Zhang, X.-F. Hu, et G.-L. Li, « Studies of the local distortions for nd1 (Mo^{5+} and W^{5+}) impurities in KTP crystals », *Polyhedron*, vol. 105, p. 71-76, févr. 2016.
- [8] A. Goldstein, V. Chiriac, et D. Becherescu, « On some d1 ions spectra in oxide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 92, n° 2, p. 271-277, juill. 1987.
- [9] F. Studer, N. Rih, et B. Raveau, « Mixed valence tungsten phosphate glasses: ESR and diffuse reflectance investigation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 107, n° 1, p. 101-117, déc. 1988.
- [10] D. Möncke, J. Jiusti, L. D. Silva, et A. C. M. Rodrigues, « Long-term stability of laser-induced defects in (fluoride-)phosphate glasses doped with W, Mo, Ta, Nb and Zr ions », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 498, p. 401-414, oct. 2018.
- [11] I. D. Brown, *The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model*, Reprinted. Oxford: Oxford Univ. Press, 2009.
- [12] T. H. Fleisch et G. J. Mains, « An XPS study of the UV reduction and photochromism of MoO_3 and WO_3 », *J. Chem. Phys.*, vol. 76, n° 2, p. 780-786, janv. 1982.
- [13] J. Diaz-Reyes, R. Castillo-Ojeda, M. Galvan-Arellano, et O. Zaca-Moran, « Characterization of WO_3 Thin Films Grown on Silicon by HFMOD », *Advances in Condensed Matter Physics*, 2013. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.hindawi.com/journals/acmp/2013/591787/>. [Consulté le: 19-juill-2017].
- [14] H. Y. Wong, C. W. Ong, R. W. M. Kwok, K. W. Wong, S. P. Wong, et W. Y. Cheung, « Effects of ion beam bombardment on electrochromic tungsten oxide films studied by X-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford back-scattering », *Thin Solid Films*, vol. 376, n° 1, p. 131-139, nov. 2000.
- [15] A. Siokou, G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, et P. Yianoulis, « Effect of the tungsten and molybdenum oxidation states on the thermal coloration of amorphous WO_3 and MoO_3 films », *Surf. Sci.*, vol. 482, p. 294-299, juin 2001.

- [16] X. G. Wang, Y. S. Jang, N. H. Yang, L. Yuan, et S. J. Pang, « XPS and XRD study of the electrochromic mechanism of WO_x films », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 99, n° 1-2, p. 82-86, févr. 1998.
- [17] J. Zhang et K. Colbow, « Optical properties of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, n° 10, p. 1013-1014, mars 1991.
- [18] H. Kamal, A. A. Akl, et K. Abdel-Hady, « Influence of proton insertion on the conductivity, structural and optical properties of amorphous and crystalline electrochromic WO₃ films », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 349, n° 1, p. 192-205, juin 2004.
- [19] D. J. E. Ingram, J. G. Tapley, R. Jackson, R. L. Bond, et A. R. Murnaghan, « Paramagnetic Resonance in Carbonaceous Solids », *Nature*, vol. 174, n° 4434, p. 797-798, oct. 1954.
- [20] M. Duttine, P. Guibert, A. Perraut, C. Lahaye, F. Bechtel, et G. Villeneuve, « Effects of thermal treatment on TL and EPR of flints and their importance in TL-dating: application to French Mousterian sites of Les Forêts (Dordogne) and Jibouli (Drôme) », *Radiat. Meas.*, vol. 39, n° 4, p. 375-385, août 2005.
- [21] A. I. Gavriluk, « Photochromism in WO₃ thin films », *Electrochimica Acta*, vol. 44, n° 18, p. 3027-3037, mai 1999.
- [22] Y. Shigesato, « Photochromic Properties of Amorphous WO₃ Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° 7R, p. 1457, juill. 1991.
- [23] A. I. Gavriluk, « Aging of the nanosized photochromic WO₃ films and the role of adsorbed water in the photochromism », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 364, p. 498-504, févr. 2016.
- [24] B. Liu *et al.*, « Proton exchange growth to mesoporous WO₃·0.33H₂O structure with highly photochromic sensitivity », *Mater. Lett.*, vol. 91, p. 334-337, janv. 2013.
- [25] C. O. Avellaneda et L. O. S. Bulhões, « Photochromic properties of WO₃ and WO₃:X (X=Ti, Nb, Ta and Zr) thin films », *Solid State Ion.*, vol. 165, n° 1, p. 117-121, déc. 2003.
- [26] C. Bechinger, M. S. Burdis, et J.-G. Zhang, « Comparison between electrochromic and photochromic coloration efficiency of tungsten oxide thin films », *Solid State Commun.*, vol. 101, n° 10, p. 753-756, mars 1997.

Chapitre III :

Des films électrochromes et
photochromes

Chapitre III : Des films électrochromes et photochromes

III.1. Elaboration des films	98
III.1.1. Films épais	98
III.1.1.1. Préparation	98
III.1.1.2. Caractérisations structurales et microstructurales des films épais.....	99
III.1.2. Films minces.....	103
III.1.2.1. Suspensions de WO_{3-x}	103
III.1.2.2. Optimisation de la concentration pour avoir la meilleure transparence	107
III.1.3. Films composites	118
III.1.3.1. Sol-gel de Ta_2O_5	118
III.1.3.2. Composites : particules WO_{3-x} dispersées dans matrice vitreuse Ta_2O_5	125
III.1.3.3. Composites de type « sandwich ».....	127
III.2. Electrochromisme	130
III.2.1. Voltampérométrie.....	130
III.2.2. Chronoampérométrie	132
III.2.3. Mesures optiques	135
III.2.4. Conclusion sur l'électrochromisme	139
III.3. Photochromisme	141
III.3.1. Irradiation des films à 254 nm	141
III.3.1.1. Film de WO_{3-x} seul à 4 couches	141
III.3.1.2. Film sandwich de $WO_{3-x} + Ta_2O_5$ à 4 couches.....	152
III.3.2. Irradiation des films à haute fluence à 325 nm.....	156
III.3.2.1. Film de WO_{3-x} seul à 4 couches	156
III.3.2.2. Film à 4 couches de $WO_{3-x} + 1$ couche de Ta_2O_5	163
III.3.3. Conclusion sur le photochromisme	168
Conclusion du chapitre	171
Références	173

Chapitre III : Des films électrochromes et photochromes

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser plus en détail aux propriétés « X-chromes » des composés précédemment obtenus. Pour cela, nous allons travailler sur des films, épais ou minces, élaborés à partir de particules en suspension. Les propriétés électrochromes seront caractérisées sur des films épais obtenus à partir de « tape-casting » de suspensions des nano-poudres d'oxyde de tungstène dispersées dans de l'éthanol tandis que les propriétés photochromes seront étudiées sur des films minces, obtenus par « dip-coating » des mêmes suspensions. La réalisation de films composites ($\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{WO}_{3-x}$) en combinant les suspensions précédentes et des sols (voie sol-gel) d'oxyde de tantale sera également abordée.

III.1. Elaboration des films

III.1.1. Films épais

Dans cette étude, la réalisation de films épais servira à évaluer les propriétés électrochimiques de nos produits.

III.1.1.1. Préparation

Les films épais sont obtenus à partir des poudres de référence WO_{3-x} -brut, WO_{3-x} -argon et WO_3 -air (soient, les échantillons « bleus », « noirs » et « jaunes » dont les propriétés physico-chimiques ont été détaillées dans le chapitre précédent), mises en suspension dans l'éthanol. Pour cela, une quantité de 500 mg de chaque poudre a été dispersée dans 2 mL d'éthanol et placée sous agitation à température ambiante pendant 1 heure afin d'obtenir une suspension « homogène » (de concentration en poudre identique en tout point de la suspension) et visqueuse. La suspension est ensuite déposée sur une lame de verre recouverte d'un film mince d'ITO (In_2O_3 : Sn) et étalée à l'aide d'une lame selon le principe du « doctor blade » (Figure III.45), c'est-à-dire déposée par un procédé de type

« tape-casting » : dépôt passant par le « raclage » contrôlé de la suspension permettant un dépôt d'épaisseur fixée (Figure III.46).

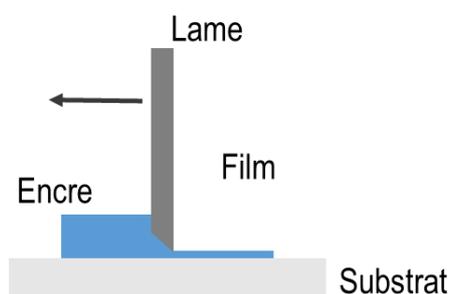


Figure III.45 : Schéma représentatif de la technique de dépôt par doctor blade.

Les films obtenus sont représentés sur la Figure III.2.

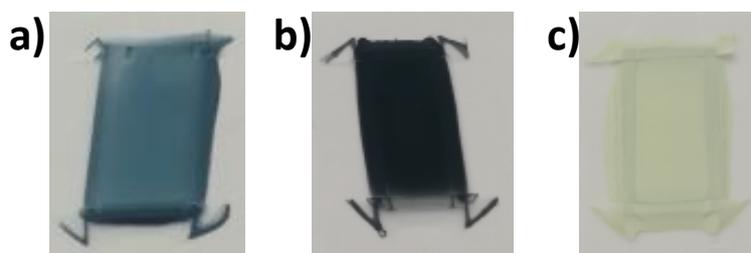


Figure III.46 : Photographies des films obtenus par doctor blade. a) WO_{3-x} -brut, b) WO_{3-x} -argon, c) WO_3 -air

III.1.1.2. Caractérisations structurales et microstructurales des films épais

Afin de connaître la chimie, la cristallinité du film (vérification de la conservation de la structure cristalline) ainsi que sa morphologie (notamment son état de surface), le film issu de WO_{3-x} -brut a été caractérisé par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB) et profilométrie optique (rugosité, porosité, défauts de surface).

a) Analyse cristallographique par DRX

Le film a été analysé par diffraction des rayons X à l'aide du PANalytical X'pert MDP-PRO en compteur de routine de 30 minutes entre 8° et 80° , afin de s'assurer de la conservation de la structure cristallographique entre la poudre et le film (Figure III.47). Le diffractogramme du film nous montre que la structure cristallographique de la poudre

est bien maintenue après mise en forme en film épais, aucun changement significatif quant à l'allure des diffractogrammes n'ayant été observé. La plus faible intensité du signal récolté pour le diffractogramme issu du film, associé à une légère détérioration du rapport signal/bruit ainsi que l'élargissement sensible des pics de diffraction sont principalement dus à la faible épaisseur du film, et donc à l'analyse d'une faible quantité de matière dans ce cas. En effet, les rayons X pénètrent au-delà de l'épaisseur du film de particules faisant ainsi apparaître des pics liés au revêtement d'ITO, ainsi qu'un bruit de fond important lié à la lame de verre amorphe (substrat). Quoiqu'il en soit, le diffractogramme du film issu de la poudre WO_{3-x} -brut montre des pics de diffraction tous associés à la structure pseudo-cubique Pm-3m, structure caractéristique de la poudre WO_{3-x} -brut.

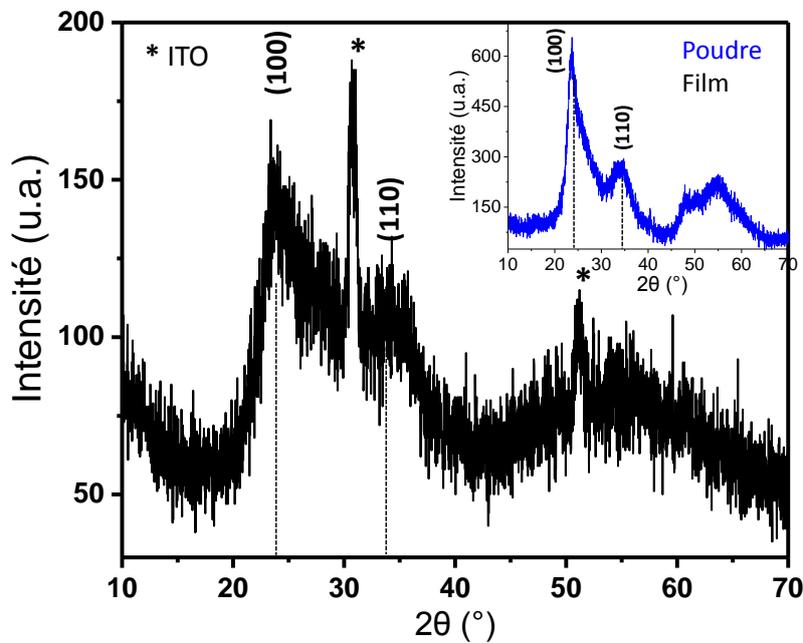


Figure III.47 : Diffractogramme d'un film et de la poudre de WO_{3-x} -brut

b) Analyse surfacique par MEB et profilométrie optique

La morphologie de surface (rugosité, apparition de fissures) du film a été analysée par MEB (Figure III.48). Les images MEB du film, vues de dessus, montrent une surface de film possédant beaucoup de défauts ; on note notamment la présence de fissures (d'une largeur d'environ 1 à 1,5 μm) séparant des îlots de taille récurrente (l'espace inter-fissures moyen étant estimé à une dizaine de μm). Malgré cela, le film est relativement compact et présente une bonne adhérence au substrat (les films supportent par exemple des lavages

à l'éthanol). De plus, une telle morphologie, avec une surface accessible importante est très favorable, notamment en tant qu'utilisation comme électrode de dispositifs électrochromes. En effet, les films en contact avec l'électrolyte, présenteront avec celle-ci une interface d'échange importante, ce qui est favorable à l'insertion d'éléments alcalins au sein du matériau.

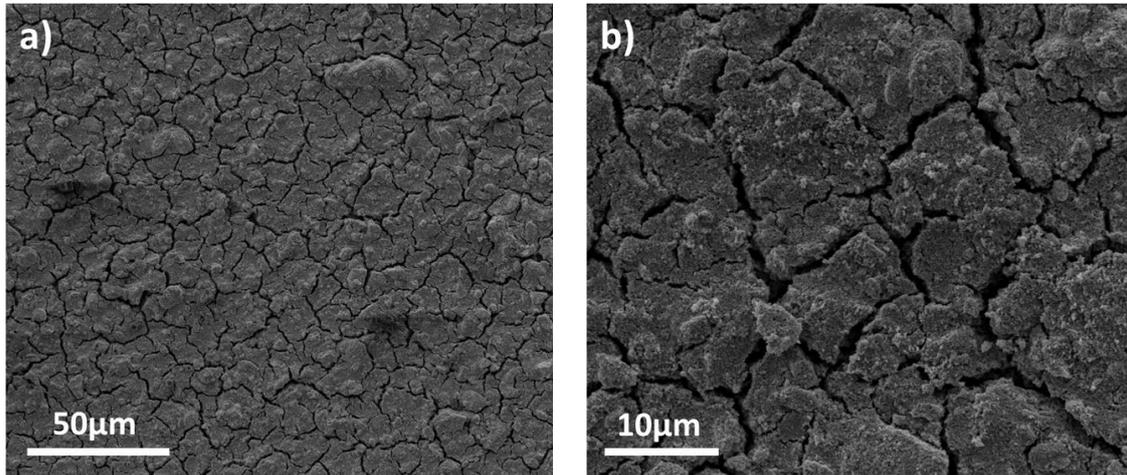


Figure III.48 : Images MEB de la surface d'un film de de WO_{3-x} -brut obtenu par doctor blade.

L'épaisseur et la rugosité du film ont été mesurées par des mesures à l'aide d'un profilomètre optique WYCO NT1100 d'une résolution de 2 nm. La Figure III.49 rend compte de la rugosité du film. Le film est extrêmement rugueux, le coefficient de rugosité moyenne (Ra) du film est d'environ 1 μm (ce coefficient de rugosité moyen Ra varie entre 0,9 et 1 μm en fonction de la ligne de profil analysée). Cette forte rugosité peut être rapprochée des micrographies MEB précédentes, qui montraient une structure dense en microfissures.

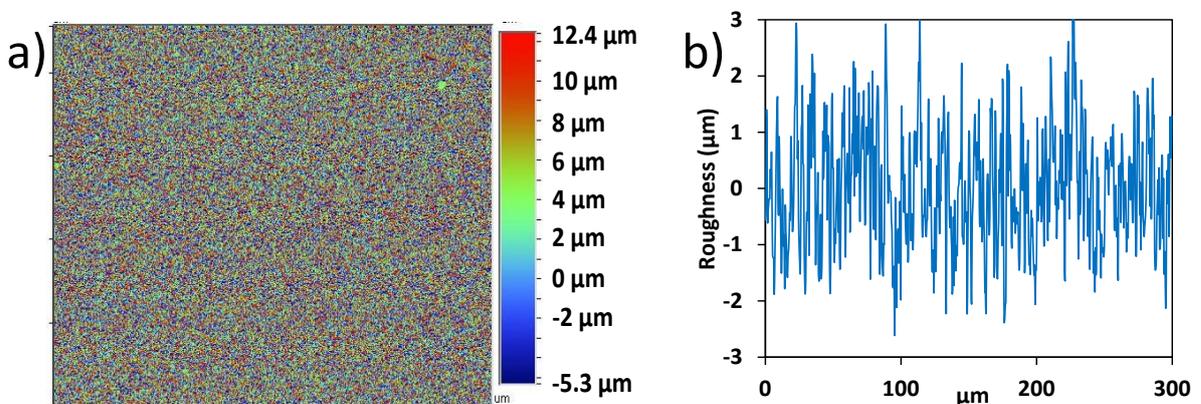


Figure III.49 : Rugosité d'un film de de WO_{3-x} -brut obtenu par doctor blade

L'épaisseur moyenne du film étant du même ordre de grandeur que la rugosité, elle est par conséquent très difficile à évaluer avec précision. Pour une évaluation d'épaisseur approximative mais réaliste, on peut se référer à l'image du profilomètre prise sur une zone de l'échantillon où une partie du substrat est nue (en bleu foncé), l'autre étant recouverte par le film (Figure III.50). En prenant comme hauteur de référence, la surface du substrat, deux images ont été prises, avec une échelle colorimétrique cartographiant la surface de l'échantillon avec un jeu de couleur allant du bleu au rouge en fonction de la hauteur mesurée, mais avec des échelles différentes : le rouge étant associé à une hauteur de $1\ \mu\text{m}$ plus haut que le plan du substrat dans le premier cas (Figure III.50.a) et de $1,5\ \mu\text{m}$ dans le second cas (Figure III.50.b). Sur la Figure III.50.a, on remarque que 50% de la surface du film est rouge, donc avec une hauteur supérieure à $1\ \mu\text{m}$, alors que sur la Figure III.50.b, la surface est de coloris jaune-vert, donc à une hauteur par rapport au substrat inférieure à $1,5\ \mu\text{m}$. On peut donc estimer que l'épaisseur moyenne du film est comprise entre 1 et $1,5\ \mu\text{m}$.

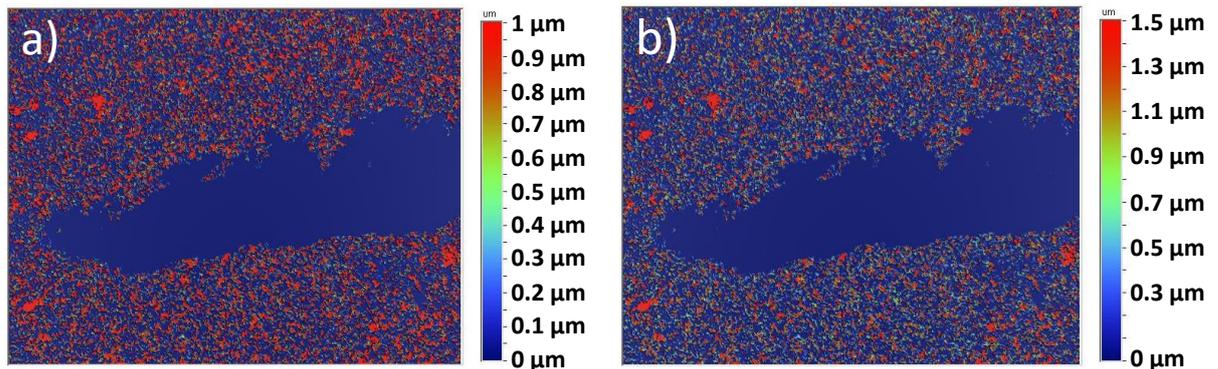


Figure III.50 : Epaisseur d'un film de de WO_{3-x} -brut.

Les films élaborés par la technique du doctor blade conservent donc la structure cristalline de la poudre ayant servi à les confectionner. De plus, bien que ces films soient très rugueux, et possèdent une surface très craquelée, ils sont homogènes (régularité de la microstructure et de l'épaisseur du film) et semblent bien adhérer au substrat. Les films ainsi obtenus possédant une épaisseur d'environ $1\ \mu\text{m}$, ils sont considérés comme épais pour notre étude.

III.1.2. Films minces

L'élaboration de films minces permettra de tester les propriétés photochromes de nos produits. L'un des intérêts de nos particules étant la modulation de l'absorption entre le visible et l'infrarouge selon l'irradiation UV reçue pour des applications en tant que filtre solaire, la réalisation de films minces prend tout son sens. En effet, un filtre solaire appliqué sur des fenêtres se doit de conserver un maximum de transparence dans le domaine du visible et donc d'être mince. De plus, nous avons vu dans le chapitre 2 que le produit qui présentait sous forme de poudre, les propriétés photochromes les plus intéressantes était celui issu de la synthèse WO_{3-x} -brut ; dans cette partie, nous nous sommes donc concentrés sur l'élaboration de films à partir de ce dernier échantillon.

III.1.2.1. Suspensions de WO_{3-x}

Le choix de travailler avec le produit WO_{3-x} -brut présente un autre avantage. En effet, ce produit étant directement issu de l'étape de synthèse (n'ayant pas été soumis à des traitements thermiques additionnels), il est possible d'élaborer une suspension à partir de ces particules sans jamais avoir eu recours à une calcination qui aurait provoqué l'agrégation des particules avec l'augmentation de la température, voire sans jamais avoir eu à sécher entièrement cette poudre (les particules peuvent être transférées de leur solvant de précipitation : DEG au solvant de suspension en vue du dépôt : éthanol, sans avoir recours à un séchage total). Ainsi, une fois la synthèse réalisée selon le protocole établi au chapitre 2 : précipitation des oxydes de tungstène dans le diéthylène glycol activée par élévation et maintien de la température à $180^{\circ}C$, les particules de WO_{3-x} sont lavées 5 fois à l'éthanol, séparées par une simple activation de leur sédimentation par centrifugation, puis remises en suspension dans l'éthanol. On obtient alors une suspension bleue foncée dont les particules sédimentent rapidement (Figure III.51).

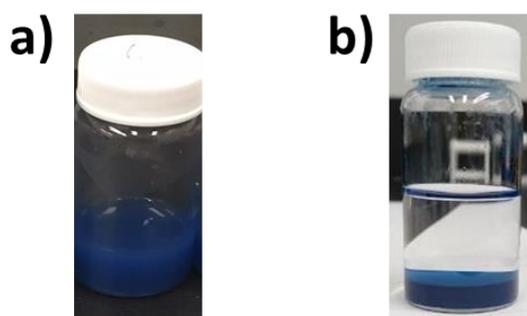


Figure III.51 : Suspension de WO_{3-x} dans l'éthanol. a) juste après agitation, b) après 8h sans agitation.

La suspension sédimentant très rapidement, il a fallu mettre au point une stratégie pour obtenir une suspension plus stable. Nous avons déterminé le point isoélectrique de nos particules afin de connaître leur état de charge de surface et en déduire les domaines de pH correspondant à une plus ou moins grande stabilité des particules en suspensions. Pour cela, les particules ont tout d'abord été centrifugées puis remises en suspension dans de l'eau distillée. Un prélèvement de 0,5 mL de cette nouvelle suspension a été fait et ajouté à 5 mL de différentes solutions tampons de différents pH. Les valeurs de potentiels de surface des particules d'oxyde de tungstène obtenus en fonction du pH de la solution aqueuse de mise en suspension sont présentées en Figure III.52.

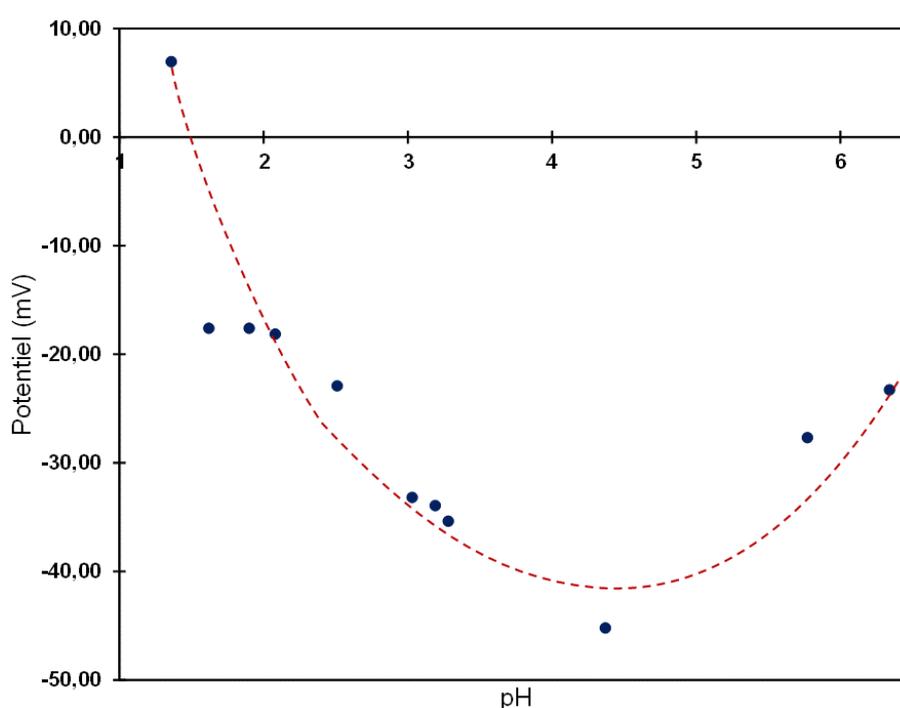


Figure III.52 : Courbe représentant l'évolution du potentiel des particules de WO_{3-x} -brut en fonction du pH de la solution de suspension.

Cette figure montre les différents comportements des particules en suspension selon le pH. Ainsi, le point isoélectrique de nos particules se situe à un pH très acide de 1,5 comme déjà répertorié dans la littérature [1], [2]. Notons, que cela peut être interprété comme caractéristique d'une surface très riche en cations (W^{6+} , W^{5+}), la surface a donc une très nette tendance à l'hydroxylation au détriment d'une protonation. En conséquence, le point isoélectrique est atteint pour un médium de dispersion très riche en protons. Cette caractérisation vient donc en appui des observations du chapitre précédent, ayant montrées une large sous-stœchiométrie en oxygène dans les nanoparticules d'oxyde de

tungstène élaborées. Par ailleurs, cela nous indique que les particules sédimentent aisément pour des suspensions de pH compris entre 1 et 2,2 (généralement une suspension est dite stable lorsque le potentiel, en valeur absolue, est supérieur à 20 mV). La suspension est stable pour des pH compris entre 2,2 et 6 ou au contraire des pH très acides inférieurs à l'unité. Pour des valeurs de pH supérieures à 7 les particules sont progressivement dissoutes. La remontée paradoxale du potentiel de surface entre des pH compris entre 4 et 6 (la charge de surface devient moins négative) peut être vue comme un signe précurseur à la dissolution, avec transformation de la nature des particules dispersées : passage d'oxydes de tungstène à des hydroxydes de tungstène.

Cette mesure en solution aqueuse nous a permis de mettre au point un protocole de stabilisation de nos suspensions de particules dans l'éthanol. Pour ce faire, une fois les lavages à l'éthanol réalisés, les particules ont été mises en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 M, le but étant de charger positivement la surface de nos particules. Les particules acidifiées ont par la suite été lavées une fois à l'eau distillée, afin de retirer les anions chlorure, puis remises en suspension dans l'éthanol. La suspension finale obtenue est bleue et beaucoup plus stable vis-à-vis de la sédimentation, même sur des temps longs.

Afin d'illustrer l'influence d'un tel lavage acide sur les particules en suspension, une mesure de diffusion quasi-élastique de la lumière (DLS) a été réalisée. Cette mesure, qui nous donne une indication sur la taille des agrégats en suspension, a été réalisée sur une suspension avant le lavage à l'acide (utilisée comme référence) et sur une suspension après lavage à l'acide, les résultats sont présentés en Figure III.53.

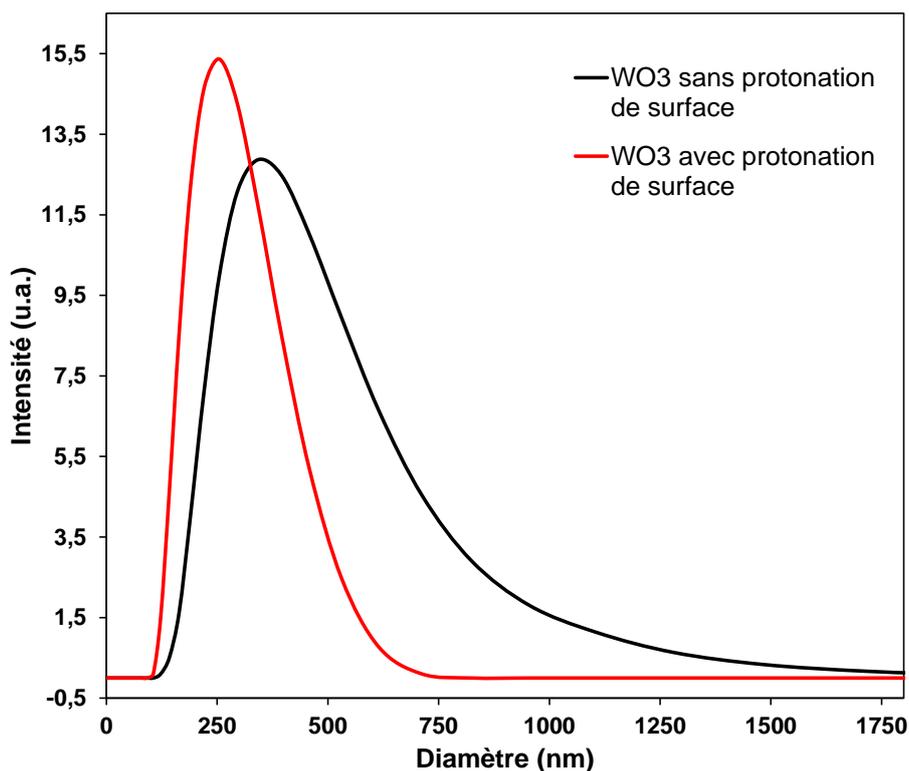


Figure III.53 : Distributions en taille des suspensions d'oxydes de tungstène avec ou sans pré-protonation des surfaces de particules.

Cette étude nous montre que pour des particules n'ayant pas été pré-protonées par lavage en milieu acide, la dispersion en taille des différents agrégats est très large avec une valeur moyenne de l'ordre de 400 nm environ. En revanche, les particules ayant subies un pré-lavage à l'acide tendent à former des agrégats de taille plus régulière (la largeur de la distribution en taille est significativement plus étroite) et de taille moyenne plus petite, de l'ordre de 250 nm. Le lavage à l'acide a donc réellement permis de charger positivement la surface des particules entraînant par la suite une répulsion électrostatique limitant l'agrégation entre ces particules dispersées dans l'éthanol.

Par la suite, des films ont été réalisés à partir de ces suspensions. Pour évaluer la concentration massique des suspensions, 1 mL de suspension préalablement homogénéisée par agitation est prélevé à l'aide d'une micropipette et placé à l'étuve à 90°C dans un pilulier afin de ne récupérer que la fraction inorganique (particules d'oxyde de tungstène). Après 1h de séchage, la masse de poudre sèche est relevée afin de connaître la concentration de la suspension à l'aide du calcul suivant :

$$C \text{ (g/L)} = m_{\text{poudre sèche}} \text{ (g)} / V_{\text{prélevé}} \text{ (L)}.$$

Des tests préliminaires ont été réalisés afin de déterminer dans quelle gamme de concentration il était préférable de travailler (de l'ordre du gramme par litre ou bien de la centaine de gramme par litre). Pour cela, des films de faible concentration (5 g/L et de concentration plus élevée (30 g/L et 50 g/L) ont été réalisés. Pour tous ces films, la transmission dans le proche infrarouge et le visible était supérieure à 80%. Dans la suite de l'étude, présentée ci-dessous, nous avons donc augmenté de nouveau la concentration afin de déterminer quelle pouvait être la concentration optimale, c'est-à-dire la concentration qui nous permettrait d'obtenir des films de WO_{3-x} transparents tout en déposant la plus grande quantité de matière possible sur nos substrats.

III.1.2.2. Optimisation de la concentration pour avoir la meilleure transparence

Tous les films minces ont été réalisés par la méthode du « dip-coating » (Figure III.54), le substrat de dépôt étant une lame de microscope en verre sodocalcique dont une face est recouverte d'un morceau d'adhésif afin que le dépôt final soit effectué uniquement sur un seul côté, et une vitesse de dépôt choisie à 133 mm/min (vitesse de retrait du substrat). Pour réaliser des dépôts multicouches le procédé mis en place a été le suivant : le substrat est immergé une première fois dans la suspension puis mis à l'étuve à 90°C pendant 30 minutes afin de provoquer une évaporation totale du solvant. Après ces 30 minutes, le substrat recouvert de la première couche sèche est retiré de l'étuve et refroidi à température ambiante avant de l'immerger à nouveau dans la suspension. Entre chaque dépôt, le substrat est séché 30 minutes à l'étuve. Pour chaque test, de 1 à 6 dépôts successifs ont été réalisés.

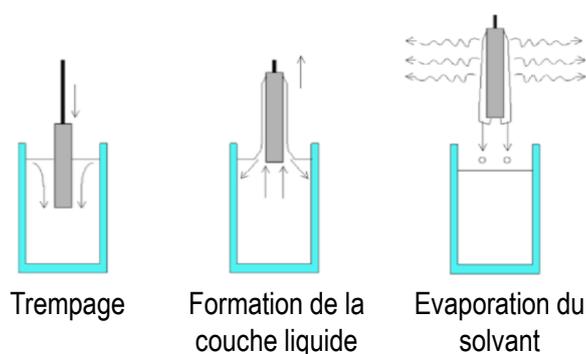


Figure III.54 : Schéma illustratif du procédé de dépôt par dip coating [3]

a) *Etude à partir d'une suspension non modifiée à 86 g/L en WO_{3-x}.*

Les premiers films ont été réalisés à partir d'une suspension dont les surfaces de particules n'ont pas été modifiées chimiquement et de concentration massique de 86 g/L. Plusieurs dépôts ont été réalisés afin d'étudier l'influence d'une superposition de couches sur la transparence des films. Des photographies des films ont été prises afin de rendre compte de la transparence du film (Figure III.55.b.c). Les propriétés optiques des films ont été évaluées par transmission sur la gamme 200 nm – 2000 nm (Figure III.55.a).

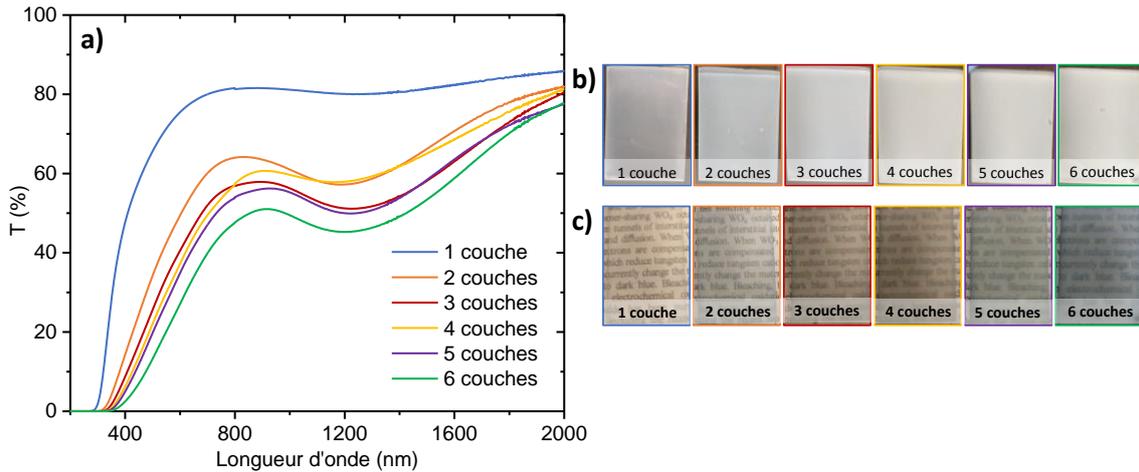


Figure III.55 : a) Spectres de transmission et photographies des films de WO_{3-x} issus de la suspension à 86 g/L b) sur fond noir et ,c) sur texte.

Seuls les dépôts issus d'une seule couche ont une bonne transparence. En effet, les différentes photos nous montrent que les films deviennent très vite diffusants, dès un dépôt de 2 couches, un texte imprimé recouvert des échantillons constitués de l'empilement substrat en verre et couche d'oxydes de tungstène, devient illisible. Les spectres de transmission vont dans le même sens, le film à une couche possède une bonne transparence avec une transmission de 80% dans toute la gamme visible proche infrarouge. Dès la seconde couche, les films diffusent et perdent donc en transparence, avec une transmission de 60% à 1200 nm pour les films à 2 et 3 couches et jusqu'à 47% pour le film le plus épais à 6 couches. Cela montre que si la dégradation de la transparence est brutale entre les films d'une et deux couches, la transparence n'est ensuite que très peu dégradée lors de l'addition de nouvelles couches.

Des clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés afin d'observer l'état de surface de ces différents films (Figure III.56).

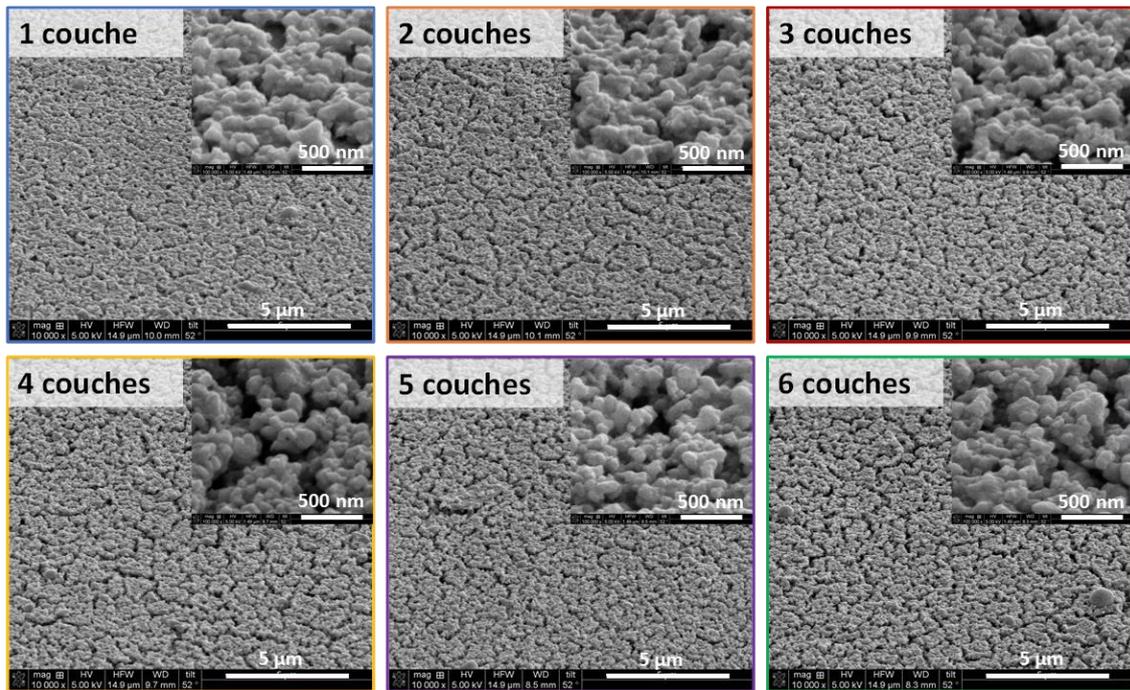


Figure III.56 : Images MEB des films de WO_{3-x} issus de la suspension à 86 g/L.

Tous les films ont des surfaces avec des défauts, mais en bonne adéquation avec les résultats précédents, les films peuvent là aussi être classés en deux catégories : le film issu d'une monocouche d'un côté, tous les autres films, de l'autre. La surface du film issu d'une seule couche semble en effet un peu plus lisse que les autres, surtout les fissurations apparaissent, pour ce film, moins larges que pour les suivants, ce qui explique la meilleure transparence. La superposition des couches semble augmenter l'aspect craquelé, non pas de par une augmentation de la quantité de fissures mais bien par un élargissement de celles-ci. Par conséquent, la diffusion des films est alors augmentée, le phénomène de diffusion prenant pied sur chaque interface bien définie (les pores ou fissures sont remplis d'air et la différence d'indice de réfraction entre l'air et le film produit le phénomène de diffusion), la diffusion est directement liée à la porosité (largeur des fissures) des films.

Par la suite, des films ont été réalisés à partir de suspensions stabilisées afin de voir l'influence de la modification surfacique des particules sur les propriétés des films.

b) Etude à partir d'une suspension à 86 g/L en particules WO_{3-x} préalablement protonées

Le premier test a été effectué avec une suspension modifiée de concentration massique de 86 g/L afin de pouvoir directement comparer les films obtenus avec ceux précédemment étudiés. Les photographies des films sont représentées en Figure III.57.b.c. Les défauts observables sur les bords des films sont liés à l'adhésif utilisé pour masquer une face du substrat : lors de la pose de l'adhésif au verso de la lame de verre, il arrive que l'adhésif déborde créant ainsi des effets de bord indésirables du côté du dépôt; Les propriétés optiques des films sont évaluées par des mesures de transmissions (Figure III.57.a).

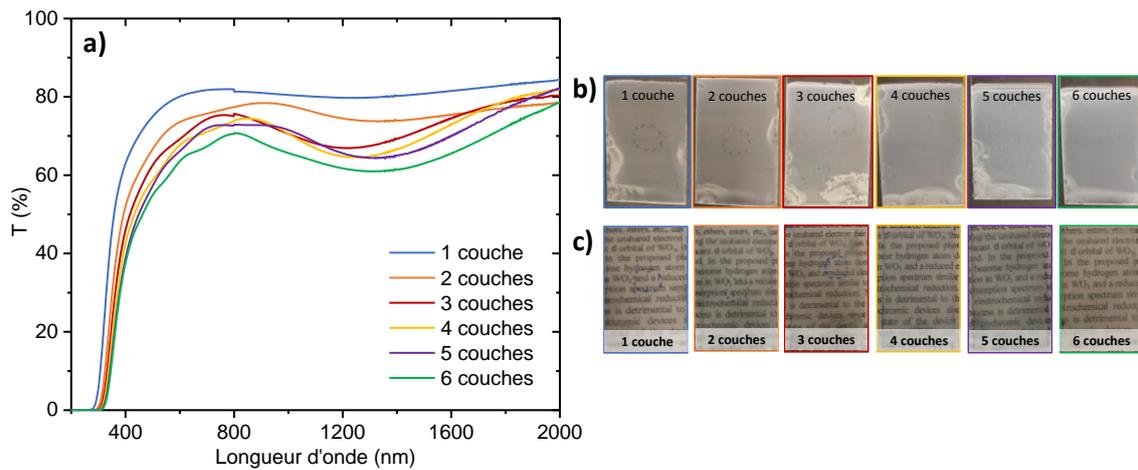


Figure III.57 :a) Spectres de transmission et photographies des films de WO_{3-x} issus de la suspension protonée à 86 g/L b) sur fond noir et c) sur texte.

Les photographies et les spectres de transmission montrent que les films issus de la suspension modifiée sont beaucoup moins diffusants que ceux obtenus à partir de la suspension non modifiée. Dans le proche infrarouge, la transmission à 1200 nm varie de 80% pour le film à 1 couche, à 62% pour le film à 6 couches. En améliorant la qualité de la suspension, les films ont également gagné en transparence dans le visible. On remarque également qu'à partir de 3 couches, apparaît une bande d'absorption distincte centrée à 1200 nm, cette bande d'absorption est liée à la présence des ions W⁵⁺ (cette bande est clairement la bande de transfert d'intervalence discutée dans le chapitre précédent sur les poudres). Cette observation est intéressante étant donné que l'on cherche à ce que l'absorption soit visible par mesure de spectre de transmission, (au-delà de 5% d'absorption) afin que la quantité de matière traversée soit suffisante pour mener à bien

les études sur le photochromisme. Pour cela, il est nécessaire d'avoir une épaisseur de couche suffisante.

La surface des films a par la suite été analysée par MEB, les micrographies étant reportées en Figure III.58.

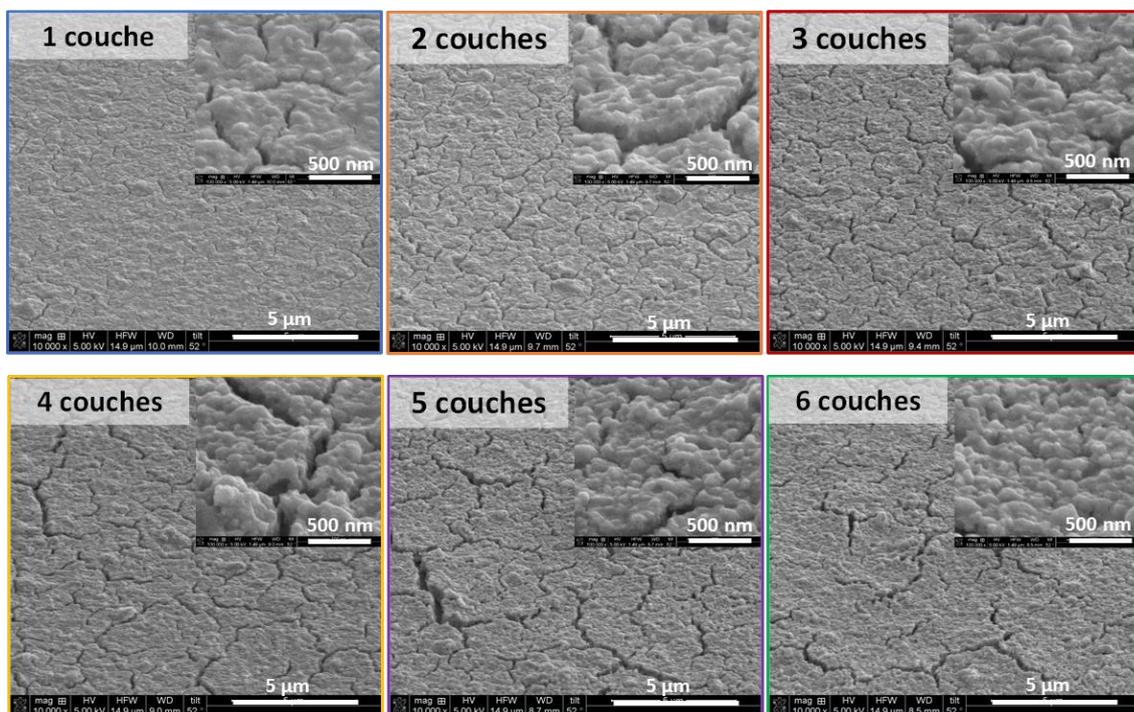


Figure III.58 : Images MEB des films de WO_{3-x} issus de la suspension protonée à 86 g/L.

En comparaison avec les images de la Figure III.56, ces images MEB montrent que la surface des derniers films est un peu plus compacte que celles des films obtenus à partir de la suspension non modifiée. On remarque toutefois la présence de fissures notamment sur les films à partir de 5 couches. Ces fissures, de largeurs très restreintes jusqu'au film obtenu à partir de quatre dépôts successifs, et moins nombreuses par unité de surface que précédemment, influent sur la diffusion des films mais d'une façon moins prononcée.

Les épaisseurs des films ont été déterminées à l'aide du profilomètre optique et sont représentées en Figure III.59.

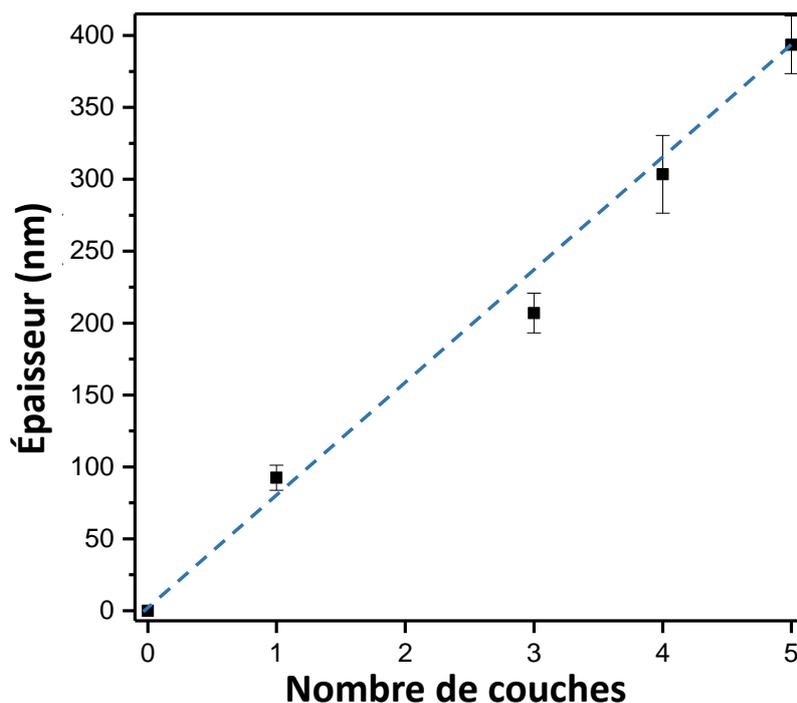


Figure III.59 : Epaisseurs des films de WO_{3-x} issus d'une suspension protonée à 86g/L.

Ces mesures permettent d'évaluer l'épaisseur des films. On constate que l'évolution des épaisseurs n'est pas linéaire, en effet, bien que chaque immersion dans la suspension de WO_{3-x} permette d'ajouter de la matière, cet ajout n'est pas totalement cumulatif, la nouvelle couche remplissant en premier lieu les défauts de la couche précédente. Cette mesure permet toutefois de montrer la capacité du multicouche à augmenter l'épaisseur globale des films.

La modification de la chimie de surface des particules de la suspension a donc conduit à une franche amélioration de la qualité finale du film. En effet, cette modification, en stabilisant les particules de la suspension par répulsion électrostatique, conduit à la formation d'agrégats plus petits, ce qui, lors du dépôt, permet d'obtenir une surface de film plus homogène. En améliorant la qualité de surface des films, nous avons pu observer de manière plus marquée dans les spectres de transmission des films la bande liée à l'intervalence entre W^{5+} et W^{6+} .

Par la suite, nous avons essayé d'accentuer ce contraste optique visible-proche infrarouge en augmentant la concentration massique des particules en suspension.

c) Etude à partir d'une suspension à 180 g/L en particules WO_{3-x} préalablement protonées

Pour le premier test, la concentration initiale en particule (à partir d'une suspension protonée) a été doublée pour obtenir une suspension à 180 g/L. Les photographies des films obtenus avec les spectres de transmission associés sont représentées en Figure III.60.

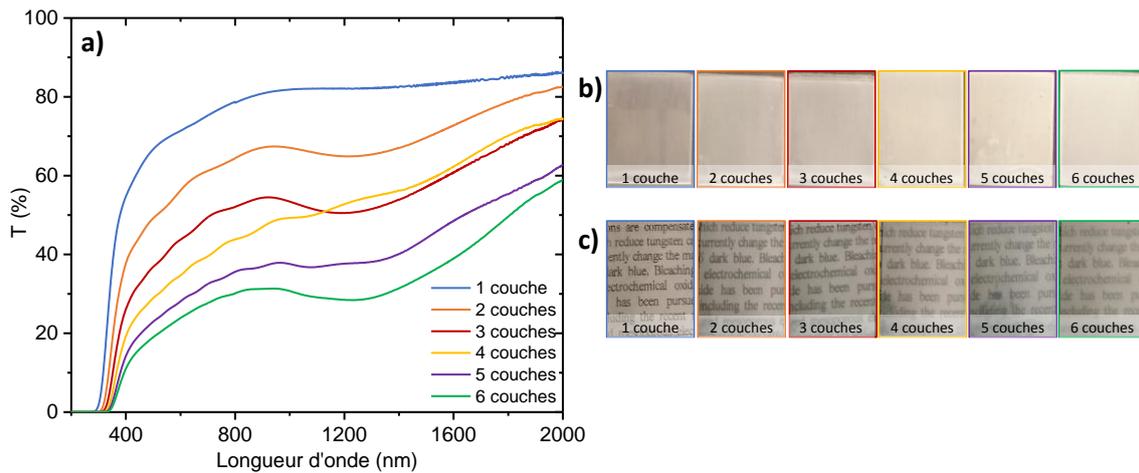


Figure III.60 : a) Spectres de transmission et photographies des films de WO_{3-x} issus de la suspension modifiée à 180 g/L b) sur fond noir et c) sur texte.

Les spectres et les photos montrent que les films sont très diffusants, l'augmentation du nombre de couches accentuant le phénomène. Seul le film à une seule couche conserve une bonne transparence. Cependant, même sur le spectre de transmission du film issu d'une seule couche, la contribution des ions W⁵⁺ (bande d'intervallence) demeure invisible (la quantité de matière traversée n'est donc pas suffisante pour voir l'absorption naturelle liée à W⁵⁺).

En parfaite adéquation avec les remarques ci-dessus, concernant la morphologie de surface des films, les images MEB (Figure III.61) nous montrent que les surfaces sont très craquelées et ce même à partir d'une seule couche. En plus des fissures, on observe également la présence d'agrégats formant des irrégularités en surface amplifiant le phénomène de diffusion. En effet, lorsque la taille des défauts de surface est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde incidente, le régime de diffusion de Mie s'applique avec une forte efficacité, la lumière est alors fortement diffusée vers l'avant des centres diffuseurs, créant ainsi un film rapidement turbide, d'aspect blanchâtre.

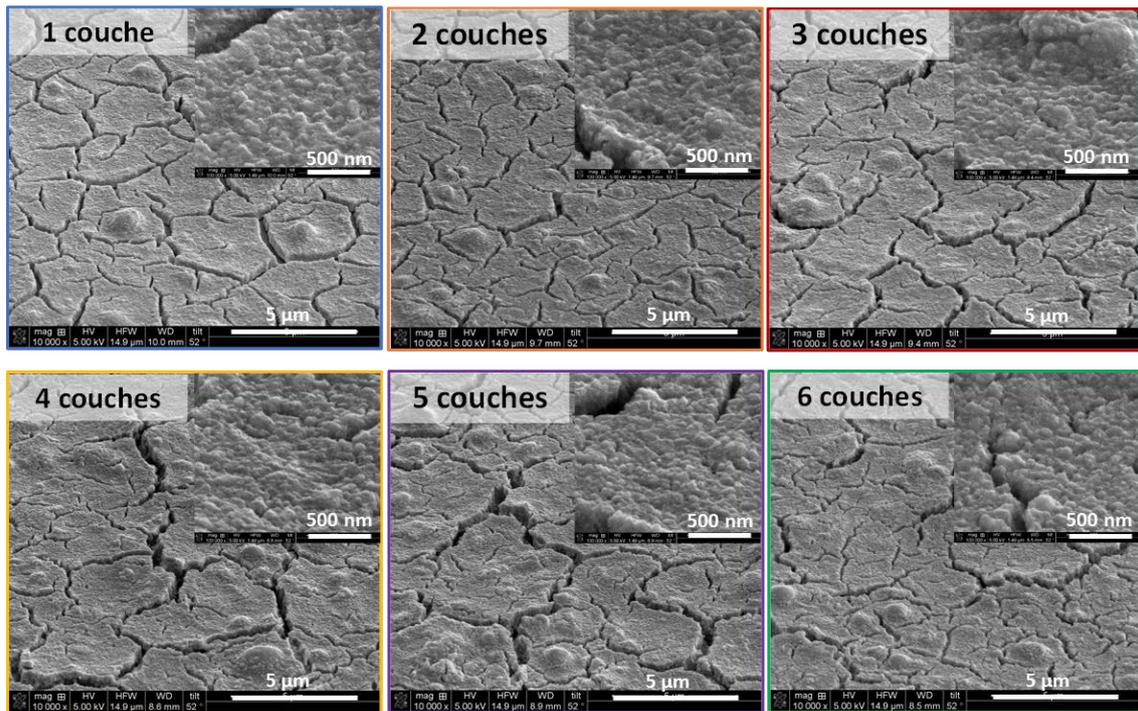


Figure III.61 : Images MEB des films de WO_{3-x} issus de la suspension modifiée à 180 g/L.

d) Etude à partir d'une suspension à 134 g/L en particules WO_{3-x} préalablement protonées

Un dernier test a été réalisé à partir de suspensions protonées de concentration intermédiaire entre celle à 86 g/L et celle à 180 g/L, afin de trouver le meilleur compromis permettant d'augmenter les épaisseurs de films en essayant de ne dégrader la transparence visible que le moins possible. C'est donc avec une suspension d'une concentration de 134 g/L que les films suivants ont été faits. Comme précédemment, les photos des films et les spectres de transmission sont représentés en Figure III.62.

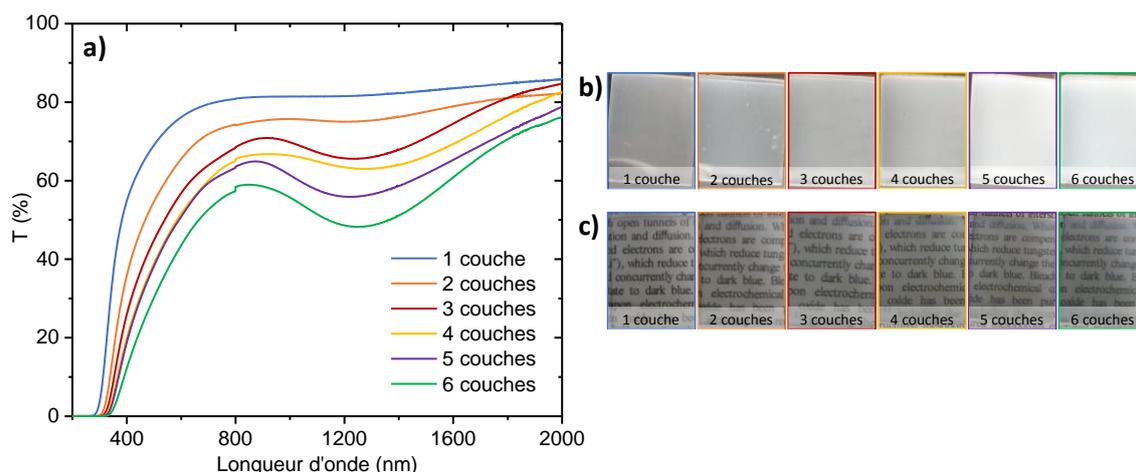


Figure III.62 : a) Spectres de transmission et photographies des films de WO_{3-x} issus de la suspension modifiée à 134 g/L b) sur fond noir et c) sur texte.

La bonne lisibilité d'un texte à travers les films jusqu'à 4 couches révèle la bonne transparence des films. Au-delà de 4 couches les films commencent légèrement à diffuser et donc à rendre le texte moins lisible. Ces premières observations sont corrélées par les spectres de transmission, de 1 à 4 couches, les films transmettent entre 80% et 65% de la lumière à 1200 nm, avec l'apparition de la bande d'absorption de W^{5+} à partir de 3 couches. Et à partir de 5 couches, la transmission baisse fortement dans le visible.

L'analyse de la surface par MEB (Figure III.63) présente comme précédemment des films avec des fissures, la surface semble toutefois légèrement plus rugueuse que pour les films obtenus avec une concentration de 86 g/L. On peut supposer que, bien que la suspension soit stable, la taille des agrégats en solution augmente avec l'augmentation de la concentration. Cette augmentation de la taille des agrégats en suspension influencerait alors la qualité de surface des films après dépôts en augmentant la quantité ou bien la profondeur/largeur des fissures et donc la rugosité de surface, limitant ainsi la transparence du film.

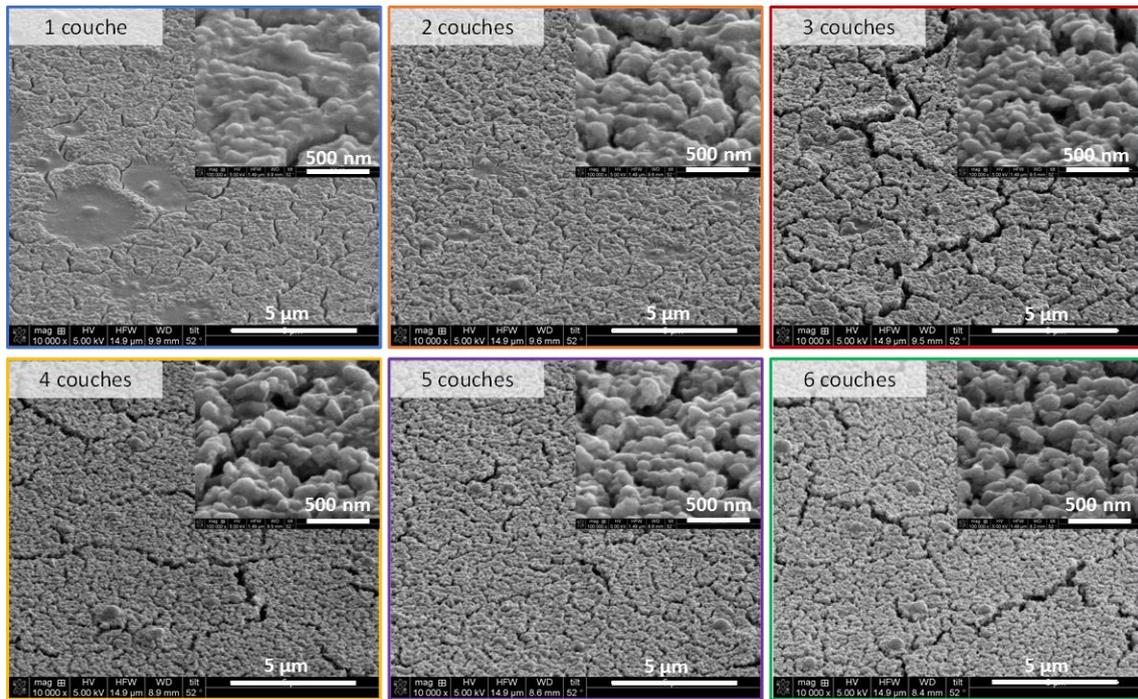


Figure III.63 : Images MEB des films de WO_{3-x} issus de la suspension modifiée à 134 g/L.

Afin d'améliorer la surface des films, nous avons essayé de ralentir la vitesse de séchage des films, notre hypothèse étant qu'une vitesse de séchage plus lente limiterait la propagation des fissures en surface. Pour cela, trois nouveaux films de 5 couches ont été réalisés à partir de la suspension à 134 g/L. Un film a été séché à l'étuve à 90°C (protocole appliqué jusqu'à présent), un film a été placé sous un bécher dans le but d'éviter les courants d'air saturant ainsi l'air en vapeur d'eau et retardant le séchage du film, enfin le troisième film a été séché à l'air libre ; tous les films étant à chaque fois laissés dans leur environnement de séchage pendant 30 minutes. Les caractérisations usuelles de mesure de transmission (Figure III.64) et analyse par MEB (Figure III.65) ont par la suite été réalisées.

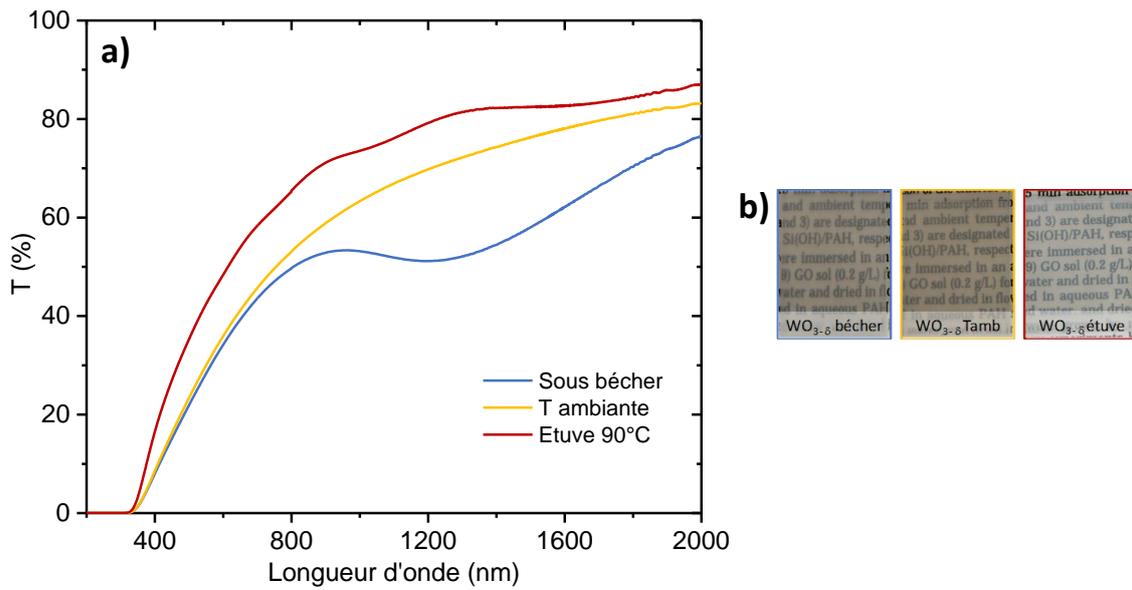


Figure III.64 : a) Spectres de transmission et b) photographies des films de WO_{3-x} séchés par différentes méthodes.

Les photos des films sur texte semblent montrer que le film séché sous b cher et celui séché à l'air ambiant diffusent plus que notre film de référence séché à l'étuve. Les spectres de transmission vont également dans ce sens, le film séché sous b cher montre un comportement diffusant d'allure typique, l'efficacité de diffusion augmente rapidement lorsque la longueur d'onde diminue. Les deux autres films ont également ce caractère diffusant mais de manière moins prononcée. Les images MEB montrent que les trois surfaces sont très similaires, la vitesse de séchage a donc peu d'influence sur la surface finale du film. En tout cas, le ralentissement de la vitesse de séchage n'apparaît pas comme une solution permettant l'amélioration de la microstructure des films réalisés.

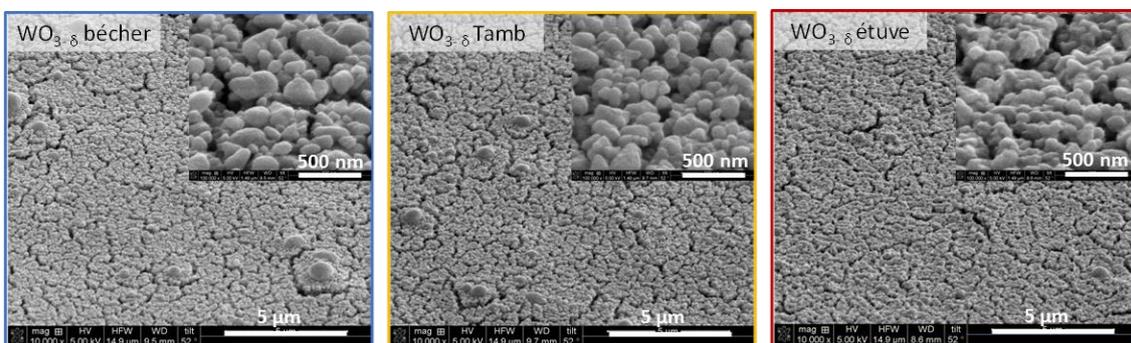


Figure III.65: Images MEB des films de WO_{3-x} séchés par différentes méthodes.

En conclusion, cette étude nous a permis de mettre en avant la nécessité d'avoir une suspension stable pour avoir des films de bonne qualité. Cependant, la stabilité de la suspension ne fait pas tout, la concentration en particule a également une grande influence sur les propriétés finales des films. Ainsi, une concentration trop importante accentue les défauts de surface des films et conduit à une forte diffusion de la lumière. Il est donc préférable d'avoir une concentration en particules faible et de privilégier un dépôt multicouche pour augmenter l'épaisseur des films pour préserver une bonne transparence. Nous avons également vu qu'une vitesse de séchage plus lente n'améliorait pas la transparence des films. Après cette étude nous avons déterminé que la concentration massique optimale était d'environ 90 g/L.

Par la suite nous nous sommes intéressés à des films dits composites en intégrant nos particules dans un sol de Ta_2O_5 ou bien en confectionnant des films de type « sandwich » en superposant les films de WO_{3-x} -brut et ceux de Ta_2O_5 .

III.1.3. Films composites

Avant de réaliser les films composites la première étape consiste à mettre au point un sol d'oxyde de tantale qui gélifiera lors du dépôt sous forme de film.

III.1.3.1. Sol-gel de Ta_2O_5

a) Films issus du protocole de référence

La mise au point du sol de Ta_2O_5 s'appuie sur une étude précédemment réalisée au sein du groupe de Y. Messaddeq de l'Université Laval.

Le sol est obtenu à partir d'éthoxyde de tantale (Sigma Aldrich, 99,98%), d'éthanol anhydre, d'acide chlorhydrique à 37% et d'eau distillée. Le protocole consiste à faire deux solutions distinctes avant de les mélanger pour obtenir un sol stable.

Dans la solution 1, 1g d'éthoxyde de tantale est ajouté à 4,92 mL d'éthanol anhydre. Le tout est mis sous agitation pour 10 minutes. Dans la solution 2, 2,46 mL d'éthanol sont mélangés avec 0,0664 mL d'eau distillée et 0,01 mL d'acide chlorhydrique. Après mélange, par addition de la solution 2 goutte à goutte dans la solution 1, le tout est mis sous agitation pendant 1h afin de bien homogénéiser la solution avant de démarrer l'hydrolyse de l'alcoxyde.

Le sol ainsi créé est laissé sous agitation.

Dans ce protocole le choix de l'éthanol anhydre permet de contrôler la quantité d'eau ajoutée au sol, le rapport H₂O/Ta ayant une grande influence sur la gélification (transition sol-gel). L'eau favorisant l'hydrolyse, une trop grande quantité conduirait à une gélification très rapide et non contrôlée du sol.

Le travail en milieu acide est quant à lui motivé par la volonté d'obtenir un revêtement final dense. En effet, le pH de réalisation du sol a une influence sur la forme finale du gel. Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement aux pH basiques. Ainsi, un pH acide défavorise la croissance des entités colloïdales au bénéfice de la création d'un réseau inorganique « polymérique ». En retardant donc le point de gel en fonction de la concentration de sel métallique, un réseau très dense peut être obtenu. La possibilité de travailler alors avec de plus hautes concentrations de tantale conduit en effet à une obtention de films possiblement plus denses. En milieu basique, au contraire, l'hydrolyse étant défavorisée au bénéfice de la condensation, l'étape de nucléation amène à la formation d'une solution colloïdale dont les colloïdes sont de dimensions importantes. Le dépôt d'un tel sol colloïdal donne des films poreux, de porosité de taille importante et difficilement éliminable par des recuits ultérieurs. (Figure III.66)

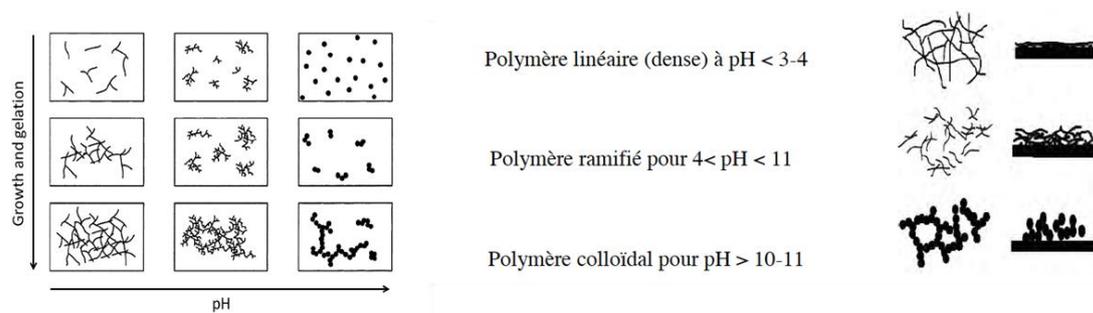


Figure III.66 : Evolution du comportement d'un sol selon le pH du milieu.

Une fois le sol préparé, des films ont été réalisés par dip-coating avec une vitesse de dépôt (vitesse de retrait du substrat lors du dip-coating) fixée à 133 mm/min et un temps de séchage après chaque dépôt de 30 minutes à 90°C. Des dépôts constitués d'une à cinq couches ont été réalisés. En sortie d'étuve, contrairement aux autres films, le film à 5 couches est totalement craquelé et n'adhère plus au substrat : une épaisseur critique semble avoir été atteinte. Le phénomène de fissuration est lié aux contraintes mécaniques intervenant pendant le séchage du film et dont l'origine dépend de différents processus :

l'évaporation du solvant, l'écoulement du liquide et les forces d'adhésion au substrat. Lors du séchage du film, ces contraintes induisent des forces de cisaillement dans le film qui, lorsqu'elles dépassent un seuil critique, c'est-à-dire au-delà d'une certaine épaisseur limite tous les autres paramètres étant par ailleurs égaux, entraînant la formation de fissures. La présence de fissures traduit la nécessité de relaxation des trop fortes contraintes dans le film. On appelle épaisseur critique l'épaisseur au-delà de laquelle il y a formation de fissures [4], [5].

Les quatre autres films (issus d'un à quatre dépôts successifs) ont été caractérisés par une mesure de transmission (Figure III.67), par MEB (Figure III.69) et une évaluation de l'épaisseur a été réalisée par le profilomètre mécanique (Figure III.70).

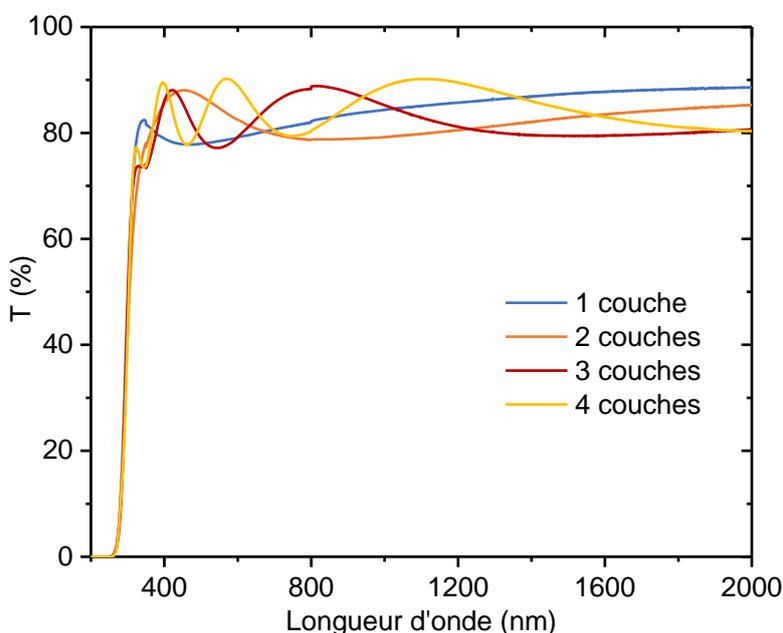


Figure III.67 : Spectres de transmission des films de Ta_2O_5 .

Les spectres de transmission montrent que les quatre films étudiés sont transparents avec une transmission dans le domaine du visible de plus de 80% ; même avec l'augmentation du nombre de dépôts une très grande transparence est conservée. De plus, l'apparition de franges d'interférences, (avec une seule frange très large pour les films issus d'un ou deux dépôts successifs et deux franges nettement visibles pour les films issus de trois ou quatre dépôts), est également un signe que la surface des films est très lisse et l'épaisseur des films est très régulière. En effet, les franges d'interférence apparaissent lorsque la rugosité du film est faible et l'épaisseur régulière pour permettre des interférences

cohérentes entre les réflexions multiples apparaissant aux différentes interfaces : film/air et film/substrat.

A partir de ces données et à l'aide de la méthode proposée par Swanepoel [6] il est possible d'estimer la valeur de l'indice de réfraction du film de Ta₂O₅ à partir de l'enveloppe qui englobe les frange d'interférence avec T_M et t_m correspondant respectivement aux valeurs maxima et minima (Figure III.68).

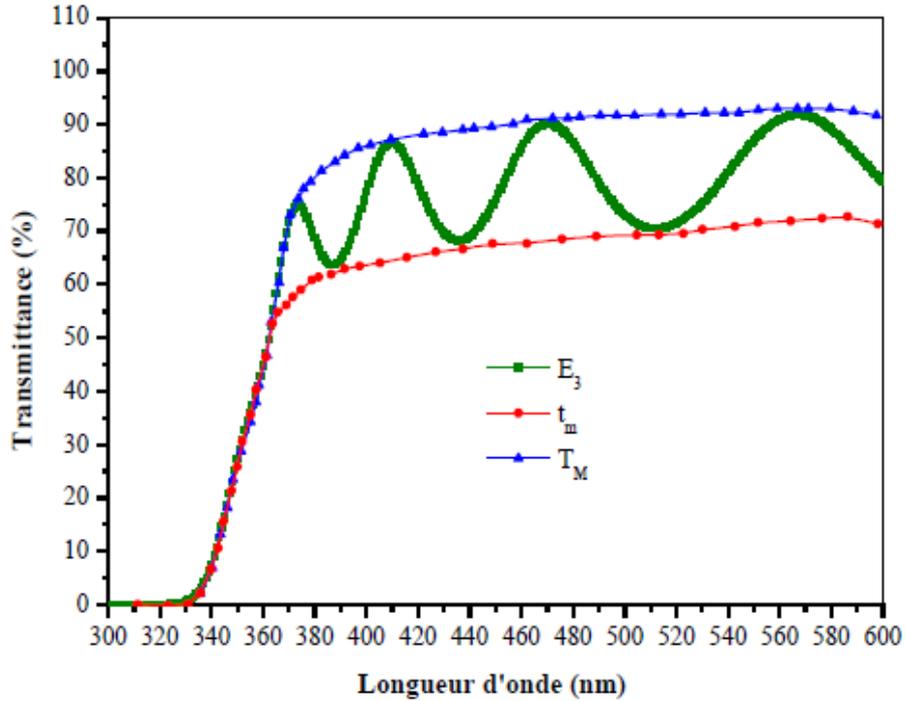


Figure III.68 : Courbe de transmittance et enveloppes supérieure (T_M) et inférieure (t_m)[7].

L'indice de réfraction du film peut ensuite être déterminé à partir de la formule suivante :

$$n = (N + (N^2 - n_s^2)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \quad (III. 1)$$

Avec n_s l'indice de réfraction du substrat (ici lame de verre d'indice 1,52) et N déterminé à partir de la formule :

$$N = 2n_s \times \frac{T_M - t_m}{T_M t_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (III. 2)$$

A l'aide de ces deux expressions nous avons pu déterminer que l'indice de réfraction du film de Ta₂O₅ est de l'ordre de 1,9 à 570 nm, le calcul ayant été réalisé à partir de l'enveloppe de la courbe de transmission du film à 4 couches de Ta₂O₅. Cette valeur est

proche des valeurs que l'on peut retrouver dans la littérature où n varie entre 1,85 et 2,04 à 550 nm pour des films amorphes recuits à 100°C ou 500°C [8]. Ces valeurs correspondent à un réseau tantalate peu dense, pour des réseaux plus dense, l'indice de réfraction à 550 nm peut atteindre une valeur de 2,23 [9].

Les images MEB réalisées sur un film à 1 couche montrent bien que l'état de surface est lisse et homogène. (Figure III.69)

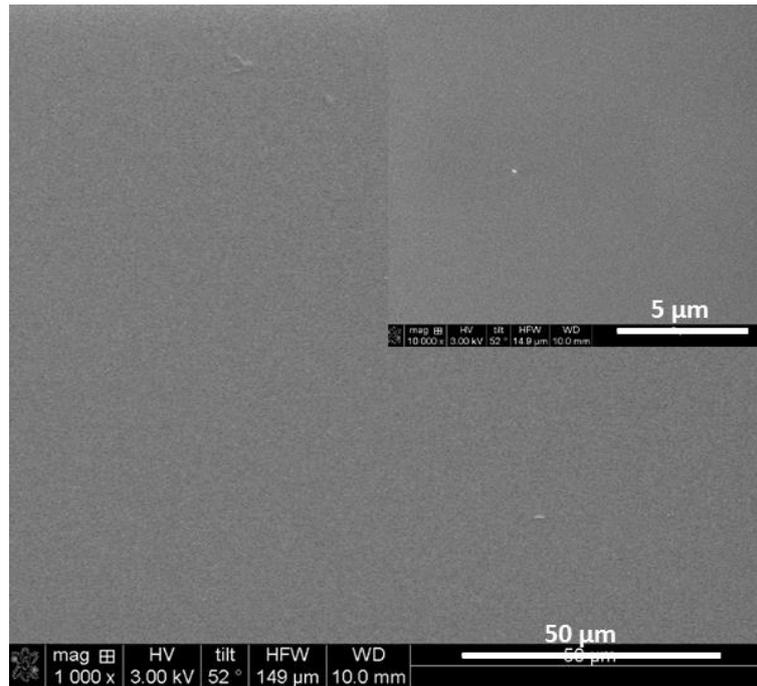


Figure III.69 : Images MEB du film de Ta_2O_5 à une couche.

L'évolution des épaisseurs des films obtenues par profilomètre mécanique en fonction du nombre de couches successives effectué, est représentée sur la Figure III.70. Bien que l'évolution de l'épaisseur ne soit pas linéaire, mais puisse plutôt être décrite par une loi de puissance asymptotique, l'opération qui consiste à multiplier les trempages du substrat dans le sol permet d'augmenter significativement l'épaisseur du film.

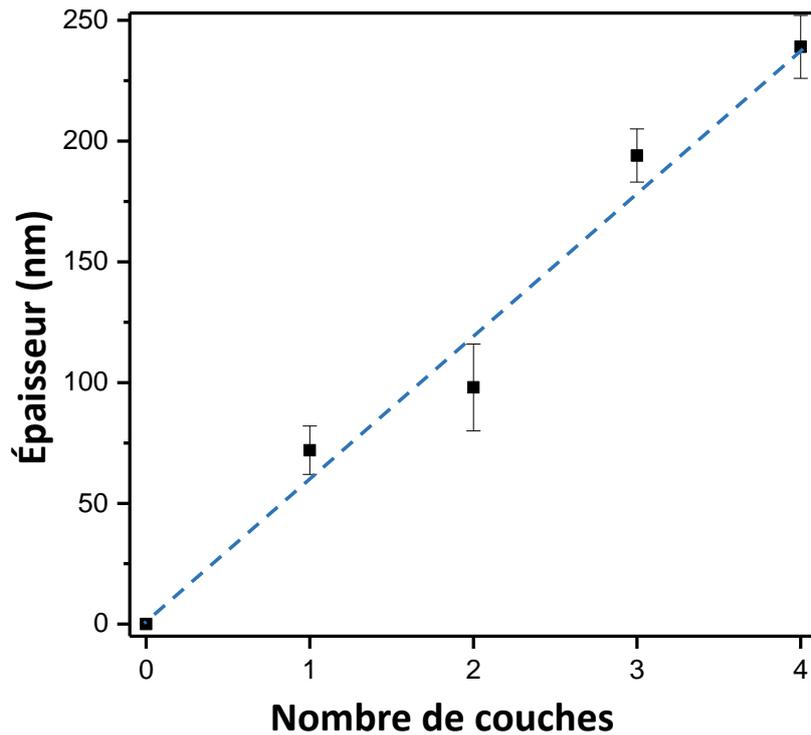


Figure III.70 : Evolution de l'épaisseur des films de Ta_2O_5 .

b) Films issus de sols stabilisés par agents chélatants

Les films obtenus à partir du sol ont donc de bonnes propriétés optiques. Cependant, le sol d'oxyde de tantale permettant leur préparation gélifie rapidement : la transition sol-gel se produit quelques 48h après la confection initiale du sol, tout en conservant pourtant ces sols en salle blanche, dans un environnement où la température et l'humidité ne fluctuent pas. De plus, le coût de l'alcoxyde de tantale étant élevé, il est nécessaire de stabiliser le sol pour prolonger sa durée d'utilisation. Pour cela, deux sols ont été préparés avec deux agents chélatants différents. Pour le premier sol, l'acide acétique (AcOH) a remplacé l'acide chlorhydrique par rapport au protocole préalablement décrit ; pour le deuxième sol, de l'acétylacétone a été ajouté dans la première solution de préparation (solution 1).

Le premier sol a été stabilisé à l'acide acétique, cet acide étant connu pour chélater les alcoxydes métalliques, comme illustré sur la Figure III.71 avec l'alcoxyde de titane, et ainsi ralentir la réaction d'hydrolyse, retardant ainsi le point de gel.

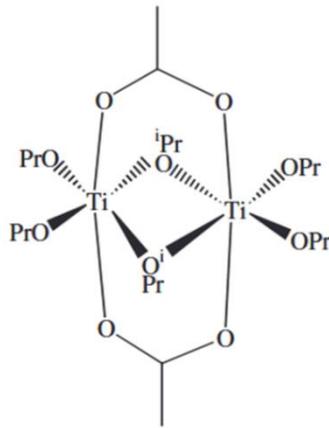


Figure III.71 : Chélation de l'alcoxyde de titane par l'acide acétique.

Le sol a donc été réalisé en remplaçant l'acide chlorhydrique préalablement utilisé pour ajusté le pH à de basses valeurs, par de l'acide acétique. Cet acide acétique est introduit pour avoir un rapport molaire entre l'éthoxyde de tantale et l'acide acétique de 0,13 ; le protocole est en tout autre point, identique à celui précédemment décrit. Un film a été réalisé à partir de ce sol, le film ainsi obtenu est devenu totalement blanc lors du séchage alors que le sol était translucide. Notons que deux autres tests ont alors été faits en doublant et en triplant la quantité d'acide acétique. Les films obtenus à partir de ces sols ont à chaque fois blanchi lors du séchage. Cette option de stabilisation du sol a donc été abandonnée au profit de l'acétylacétone.

Comme l'acide acétique, l'acétylacétone (Acac) est connue pour être un agent chélatant puissant. Ainsi, l'acétylacétone est très souvent employée comme agent stabilisant de nombreux alcoxydes métalliques comme les alcoxydes de titane et de zirconium. La Figure III.72 illustre la chélation de l'alcoxyde de titane par l'acétylacétone.

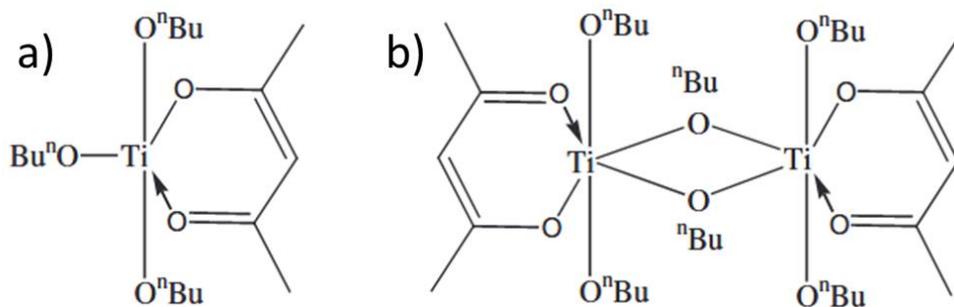


Figure III.72 : Chélation de l'alcoxyde de titane par l'acétylacétone. a) chélation simple, b) chélation double.

Un premier sol a été préparé avec un rapport molaire Ta : Acac de 1 : 1 selon le protocole suivant en introduisant l'acétylacétone dans la solution contenant l'éthoxyde de tantale.

Le film obtenu à partir de ce sol est transparent. Cependant, après quelques heures le sol est devenu laiteux et on observe la formation de larges particules. La formulation du sol a donc été adaptée en divisant par deux et par quatre la quantité d'acétylacétone.

Les deux sols ainsi obtenus sont transparents et donnent des films transparents. Après 10 jours, les sols sont toujours liquides, demeurent eux-mêmes parfaitement transparents et donnent toujours des films transparents. Pour la suite les sols de Ta₂O₅ seront stabilisés avec de l'acétylacétone avec un rapport molaire Ta : Acac de 1 : 0,25.

III.1.3.2. Composites : particules WO_{3-x} dispersées dans matrice vitreuse Ta₂O₅

Le premier test d'élaboration de films composites a été réalisé en remplaçant la totalité du volume d'éthanol nécessaire à la confection du sol de Ta₂O₅ par une suspension de WO_{3-x} stabilisée. Le protocole procède par le mélange de deux solutions précurseurs :

Solution 1 : 1,5 g d'éthoxyde de tantale est ajouté à 7,38 mL d'une suspension de particules de WO_{3-x} à 86 g/L, particules préalablement modifiées par lavage acide, et 0,093 g d'acétylacétone. Le tout est mis sous agitation pour 10 minutes.

Solution 2 : 3,69 mL d'une suspension de WO_{3-x} à 86 g/L, préalablement modifiées, sont mélangés avec 0,0996 mL d'eau distillée et 0,015 mL d'acide chlorhydrique à 37%. Le tout est mis sous agitation pendant 10 minutes.

Comme précédemment, à l'issue de ces 10 minutes d'agitation, la solution 2 est ajoutée goutte à goutte dans la solution 1 toujours sous agitation. Le sol ainsi créé est laissé sous agitation pendant 1h avant d'être utilisé. La concentration en particule dans ce sol final, « composite » puisque comprenant à la fois des particules stabilisées d'oxyde de tungstène et le précurseur alcoxyde de la matrice vitreuse, est de 85 g/L de particules de WO_{3-x} .

A partir de ce sol composite, 6 films, issus d'un nombre de dépôts successifs allant de 1 à 6 couches sont réalisés par dip-coating à 133 mm/min pour la vitesse de retrait du substrat. Des photographies de ces films montrant leur transparence sont présentées en Figure III.73, les spectres de transmission de ces mêmes films sont aussi présentés. Les photos montrent des films très opaques et cela même pour celui issu d'une seule couche. Les mesures de transmission illustrent bien cette caractéristique, tous les films sont extrêmement diffusants, avec notamment des pourcentages de transmission dans le domaine du visible très faibles.

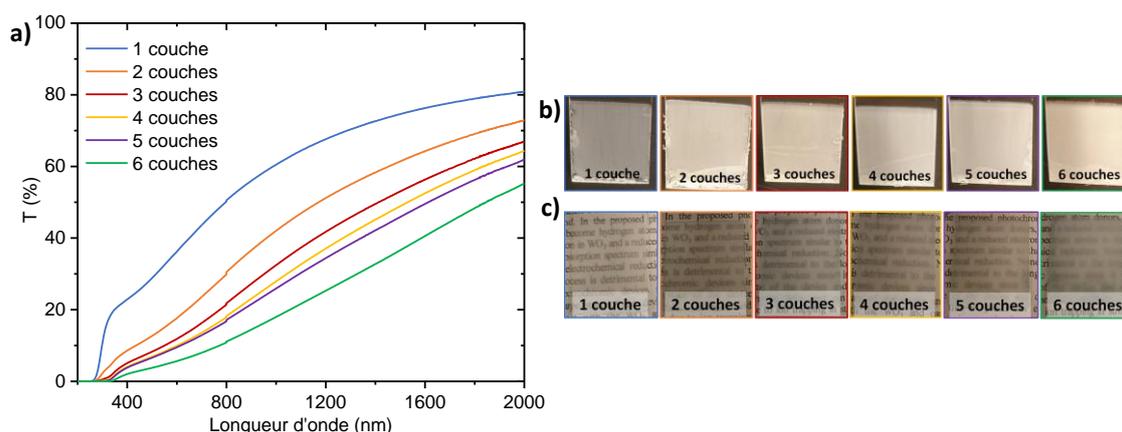


Figure III.73 : a) Spectres de transmission et photographies des films composites de WO_{3-x}/Ta_2O_5 à 85 g/L b) sur fond noir et c) sur texte.

Les surfaces des films observées par MEB sont représentées en Figure III.74. On remarque que les surfaces semblent extrêmement rugueuses et composées d'îlots de particules agrégées. De toute évidence, la stabilité de la dispersion des particules d'oxyde de tungstène n'a pu être maintenue lors de la transition sol-gel de la matrice d'oxyde de tantale. Cette méthode d'obtention de films composites apporte beaucoup de défauts diffusant à ces films composites. L'une des hypothèses est que le milieu acide aqueux, nécessaire à la réalisation du sol, entraîne l'agglomération des particules de WO_{3-x} conduisant ainsi à des films rugueux très diffusants.

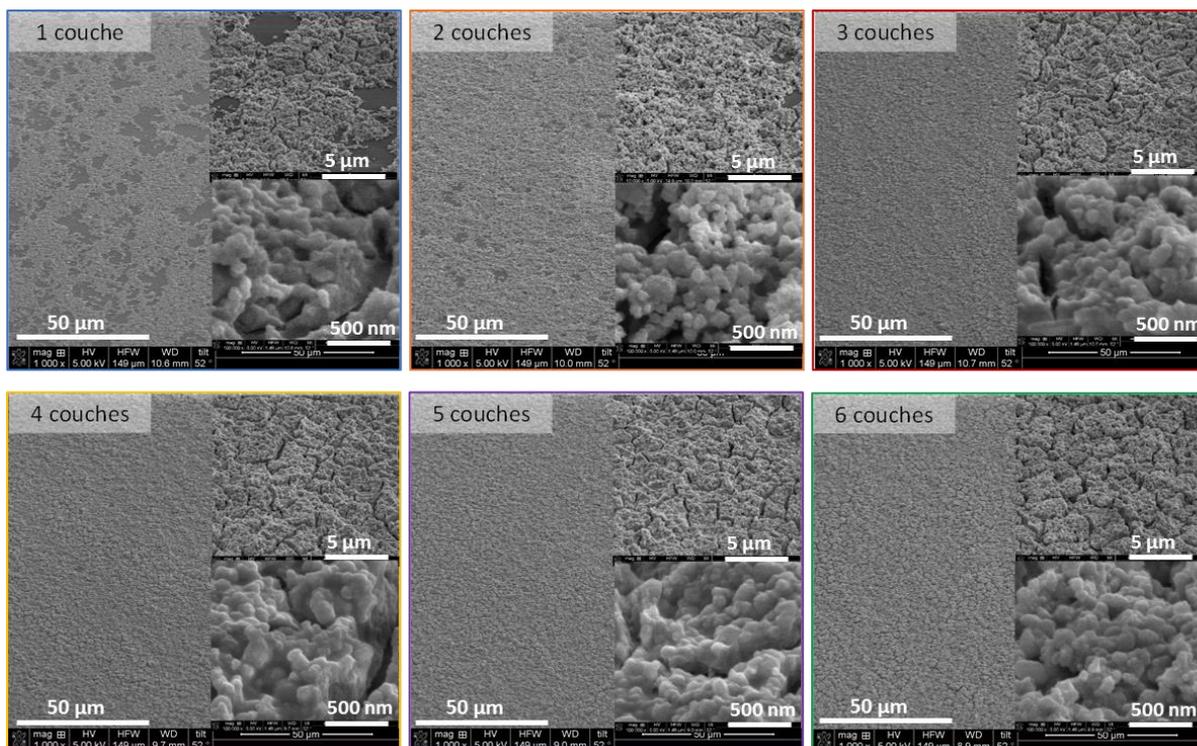


Figure III.74 : Images MEB des films composites de WO_{3-x}/Ta_2O_5 à 85 g/L.

Cette méthode de réalisation de films composites a par la suite été mise de côté au profit des films dits « sandwichs ».

III.1.3.3. Composites de type « sandwich »

L'autre méthode choisie pour réaliser des films composites est la réalisation de films de type « sandwich » ; il s'agit ici de réaliser dans un premier temps des dépôts de WO_{3-x} puis de recouvrir ces dépôts par une couche finale de Ta_2O_5 . L'idée est de venir remplir les défauts de surface des films de WO_{3-x} par du Ta_2O_5 et ainsi limiter la diffusion des films grâce à la proximité des indices de réfraction de ces deux composés. Par ailleurs, la couche supérieure d'oxyde de tantale constitue aussi une couche protectrice du film de particules d'oxyde de tungstène (vis-à-vis notamment d'attaque oxydante du milieu extérieur).

Ces films sont donc préparés à partir de deux solutions différentes, une suspension de WO_{3-x} modifiée de 86 g/L, ainsi que d'un sol de Ta_2O_5 stabilisé à l'acétylacétone.

La première étape consiste à réaliser six films de WO_{3-x} de 1 à 6 couches selon le même protocole que précédemment. Les films sont ensuite recouverts d'une couche de Ta_2O_5 . Les films ainsi obtenus sont représentés en Figure III.75.

Ces photos nous permettent de voir clairement le gain de transparence apporté par la couche de Ta_2O_5 par rapport aux films de WO_{3-x} équivalents (en comparaison avec les films de la Figure III.57). Les spectres de transmission des films sont également joints à la Figure III.75.

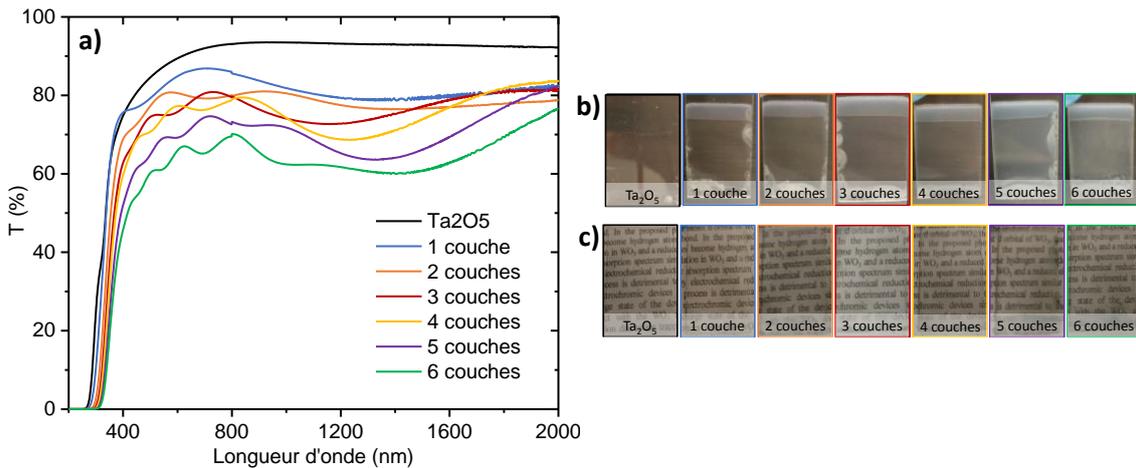


Figure III.75 : a) Spectres de transmission et photographies des films sandwich de $WO_{3-x}+Ta_2O_5$ b) sur fond noir et c) sur texte.

A partir des spectres de transmission, plusieurs éléments méritent discussion. Tout d'abord, la bonne transparence dans le domaine du visible des films, déjà démontrées par les photographies de ces films, est confirmée par les spectres de transmission. Par ailleurs, l'apparition de franges d'interférence signifie que la qualité optique (rugosité) de la surface des films est améliorée par l'addition de la couche de Ta_2O_5 . Enfin, la bande d'absorption relative à la présence des ions W^{5+} (bande d'intervalence), centrée à 1200 nm, apparaît pour les films issus d'un nombre de dépôts successifs supérieur à 3 couches.

L'analyse de la surface des films par microscopie électronique à balayage (Figure III.76), montre bien que la rugosité de surface des films est améliorée par la couche additionnelle de sol de Ta_2O_5 , on observe toutefois encore une rugosité liée aux couches inférieures de WO_{3-x} (surtout visible sur les images au grossissement 500 nm). De plus, pour les dépôts élaborés avec moins de 2 couches d'oxyde de tungstène, les craquelures ne sont plus visibles.

On remarque également un décollement des films du substrat pour les films à 3 et 4 couches (délamination à l'interface film/substrat), ce décollement bien que moins marqué est également visible pour les films à 5 et 6 couches. Ce phénomène de délamination peut être lié à une plus grande affinité de la couche de WO_{3-x} avec le Ta_2O_5 qu'avec le substrat de verre. Les contraintes créées lors de la gélification de la couche supérieure de Ta_2O_5 (lors de la transition sol-gel), la gélification s'accompagnant d'une densification et donc d'un retrait du volume de la couche supérieure, peuvent se propager à l'interface entre le film WO_{3-x} et le substrat.

Des études récentes, ont montré que ce décollement pouvait être annulé en déposant comme première couche d'apprêt, une couche de sol de Ta_2O_5 . Une architecture sandwich $Ta_2O_5/WO_{3-x}/Ta_2O_5$ sans détériorer les propriétés optiques en comparaison aux films sandwich WO_{3-x}/Ta_2O_5 présentés ici, permet de supprimer les phénomènes de délamination aux interfaces.

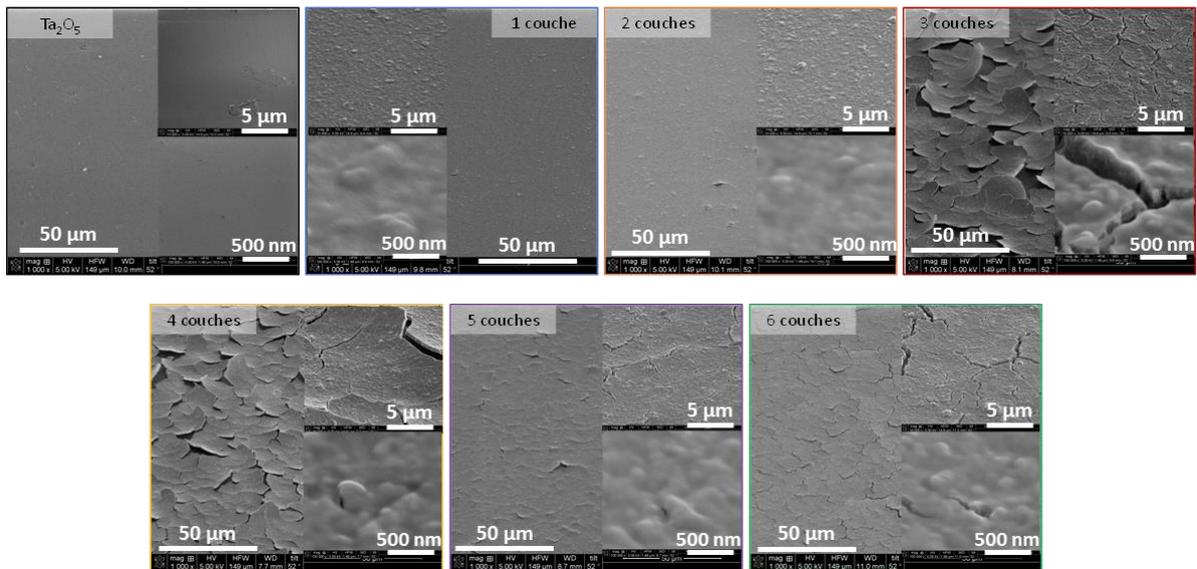


Figure III.76 : Images MEB des films sandwich de $WO_{3-x} + Ta_2O_5$.

III.2. Electrochromisme

Les mesures électrochimiques sur les différents films de WO_3 déposés sur des lames de verre/ITO ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes en utilisant un appareil potentiostat/galvanostat BioLogic SP50. La tension de fonctionnement a été contrôlée entre l'électrode de travail WO_3 et l'électrode de référence au calomel saturé SCE ($\text{SCE} = 0,234 \text{ V/ENH}$) entre $-1,0$ et $+1,0 \text{ V}$ à une vitesse de balayage de 20 mV/s , dans un électrolyte à base de lithium (LiTFSI, Solvionic, pureté N 99,99%) dans le 1-éthyl-3-méthylimidazoliumbis (trifluorométhanesulfonyl-imide (EMITFSI, pureté N 99,99%) à l'aide d'une contre-électrode de Pt. L'étude des propriétés électrochimiques s'appuie principalement sur des cyclages voltampérométriques (CV) et chronoampérométriques (CA).

III.2.1. Voltampérométrie

Pour réaliser une mesure voltampérométrique il faut appliquer un gradient de tension au cours du temps ($U = f(t)$) (Figure III.77.a) sur un intervalle de potentiel défini entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La pente de ce signal désigne la vitesse de balayage du cyclage. La Figure III.77.b, représente un cycle voltampérométrique ($j = f(V)$) permettant de suivre la variation de la densité de courant j dans l'intervalle de potentiel balayé.

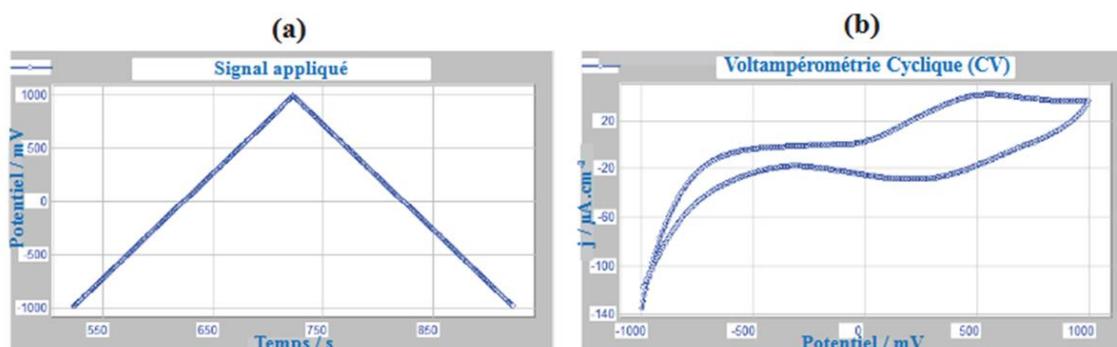


Figure III.77 : a) Tension appliquée au cours d'un cycle : signal triangulaire et b) voltampérogramme associé pour un matériau quelconque.

Le voltampérogramme, permet ainsi d'analyser le comportement électrochimique des matériaux, en terme de variation de densité de courant ; cette densité de courant étant liée

soit aux réactions d'oxydation dans la partie anodique ($j > 0$), soit aux réactions de réduction dans la partie cathodique de la courbe ($j < 0$).

La Figure III.78.a présente les voltampéromogrammes des trois films obtenus à partir de WO_{3-x} -brut, WO_{3-x} -argon et WO_3 -air, cyclés dans une cellule à trois électrodes, $\text{WO}_3/\text{LiTFSI}$ dans EMITFSI/Pt vs SCE. Les cyclages voltampérométriques (CV) de WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon sous-stœchiométriques montrent que ces produits possèdent une réponse électrochimique significative, caractéristique de matériau acceptant l'insertion/désinsertion d'ions lithium. Les voltampéromogrammes sont bien « ouverts » et présentent une forme globalement caractéristique de l'oxyde de tungstène, en se référant à divers travaux de la littérature[10]–[12]. On observe toutefois un décalage entre des maximums entre ces deux produits qui reste inexpliqué et nécessite une étude plus poussée. A contrario, le voltampéromogramme associé à WO_3 -air est relativement plat, signe d'une activité électrochimique très limitée.

La Figure III.78.b montre l'évolution du voltampéromogramme du film de WO_{3-x} -brut au cours du cyclage. On constate qu'au cours du temps le voltampéromogramme s'écrase signe que le film perd en capacité électrochimique. Pourtant, dans la littérature, les films de WO_3 sont généralement présentés comme très robustes au cyclage, avec une perte de capacité électrochimique infime observée après plus de 2000 cycles [10]. La diminution de l'activité électrochimique de nos films avec le temps peut être le signe d'une dégradation physique de notre film au cours du cyclage, liée par exemple à une faible adhésion du film au substrat, ce manque d'adhésion entraînant un mauvais contact et donc une mauvaise réactivité du film dans ces zones.

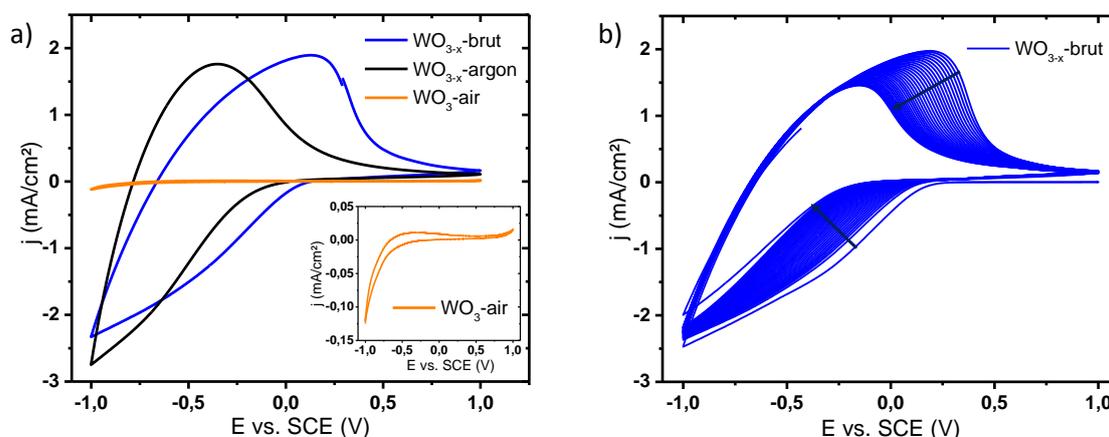
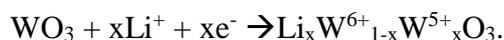


Figure III.78 : a) Voltampéromogrammes du cinquième cycle pour les trois films. b) Evolution du voltampéromogramme de WO_{3-x} -brut au cours des 30 premiers cycles.

La réaction chimique d'oxydo-réduction associée à l'insertion/désinsertion de Li^+ dans WO_3 est schématisée comme suit [13], [14] :



Les taux d'insertion/désinsertion du lithium (x) peuvent être calculés à partir de l'équation : $Q = F.n(\text{WO}_3).x$ où Q représente la capacité électrochimique, $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ et $n(\text{WO}_3)$ est le nombre de moles du matériau en supposant que le film a une densité de 60% (cette densité est estimée en se basant sur le fait que les films préparés se présentent comme un compact crû de particules sphériques de formes relativement isotropes et de distribution granulométrique assez large). Le Tableau III.1 regroupe les taux d'insertion et de désinsertion des ions Li^+ dans les poudres d'oxyde de tungstène calculés à partir de l'équation précédente.

Tableau III.1 : Taux d'insertion/désinsertion de l'ion Li^+ (x) dans les films WO_{3-x} -brut, WO_{3-x} -argon et WO_{3-x} -air

	WO_{3-x}-brut	WO_{3-x}-argon	WO_{3-x}-air
Taux d'insertion de Li^+	0,33	0,28	0,006
Taux de désinsertion de Li^+	0,31	0,25	0,002

La forme aplatie du CV du film WO_{3-x} -air est associée à une valeur x très faible. Par ailleurs ce film ne présente aucune activité optique (le film ne varie pas de couleur au cours de l'insertion du lithium). Au contraire, la valeur x est d'environ 0,3 pour les films issus de WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon, ce qui suggère que presque un tiers des cations tungstène participent au processus de réduction de W^{6+} à W^{5+} . Cette observation ne permet pas de déterminer si les ions lithium s'insèrent en volume ou uniquement en surface (sur les toutes premières couches superficielles) dans les particules d'oxyde de tungstène (électrochromisme de cœur ou de surface) puisque pour des particules d'un diamètre de 5 nm, plus de 30% des atomes sont situés à la surface de l'échantillon.

III.2.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie s'intéresse à l'étude du comportement électrochimique du matériau, en fonction du temps, sous l'application d'un signal carré de tension ($U = f(t)$) (Figure III.79.a). La Figure III.79.b montre la variation de densité de courant en fonction du temps de trois cycles continus, les potentiels étant bornés par les potentiels de

coloration et de décoloration des films épais étudiés (dans cet exemple, entre -50 et -700 mV). La chronoampérométrie cyclique permet notamment de calculer les temps de réponse des matériaux au cours de sa coloration et de la décoloration.

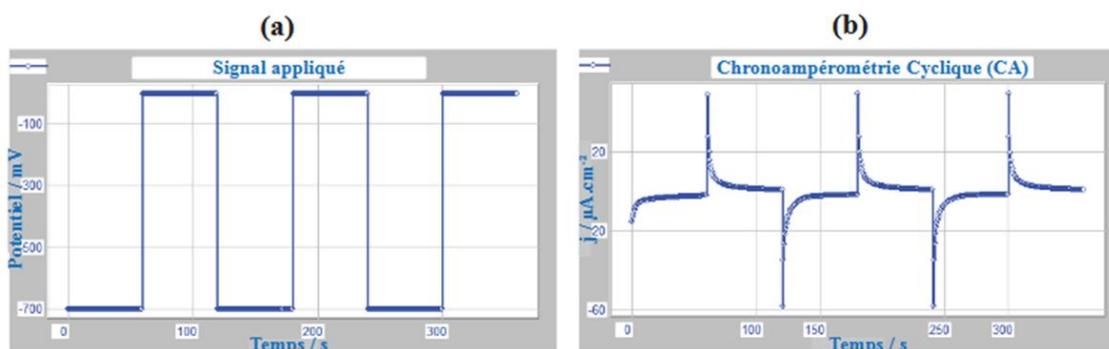


Figure III.79 : a) Exemple de signal carré pour la tension appliquée et b) chronoampérométrie associée.

La cinétique de commutation des trois échantillons a été déduite de mesures chronoampérométriques. Les chronoampérogrammes ont été réalisés entre +1V et -1V avec à chaque fois un temps de 60 secondes pour un demi-cycle. La Figure III.80.a présente un focus sur le deuxième cycle pour les trois échantillons de référence, tandis que la Figure III.80.b regroupe les premiers cycles redox, mais uniquement pour WO_{3-x}-brut. Comme observé en voltampérométrie cyclique, seuls les films issus des poudres sous-stœchiométriques présentent une activité électrochimique significative avec des cinétiques d'oxydation et de réduction possédant deux comportements différents. En effet, dans les deux cas, le pic anodique/oxydation peut être décomposé en trois parties : une première diminution lente (pente faible) d'environ 5 secondes suivie d'une autre diminution (pente plus importante) pendant quelques secondes supplémentaires avant une décroissance asymptotique jusqu'à la fin du demi-cycle. La présence de deux pentes distinctes peut être associée à deux phénomènes de désinsertion différents ; ainsi, une évaluation triviale consisterait à attribuer le phénomène de la première partie à une désinsertion de surface et le phénomène de la seconde partie à une désinsertion volumique (en profondeur) des ions lithium. Au contraire, le pic cathodique/de réduction associé à l'insertion de lithium apparaît régulier, sans changement brutal en terme de cinétique.

Le film constitué de WO₃-air présente une seule pente très raide, illustrant un phénomène d'insertion/désinsertion d'ions rapides. Cette dernière est à corrélérer à l'activité électrochimique négligeable déduite des CV qui est probablement limitée à une réactivité

de la seule extrême surface du composé. Cette tendance renforce donc l'idée que la cinétique d'insertion/désinsertion du lithium dans les premières couches atomiques de la structure de WO_3 est plus rapide que l'insertion/désinsertion dans des couches cristallines plus profondes.

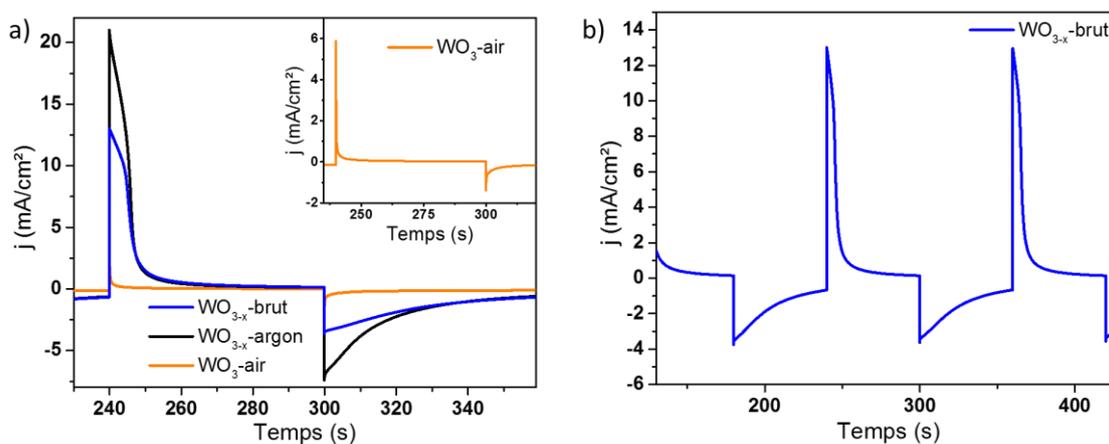


Figure III.80 : a) Chronoampérogrammes du cinquième cycle pour les trois films. b) Evolution du chronoampérogramme de WO_{3-x} -brut au cours des premiers cycles.

Lors des mesures électrochimiques, seul le film issu de la poudre brute présente un changement de couleur important (Figure III.81) contrairement à celui recuit à l'argon malgré une activité électrochimique similaire. Le manque de changement chromatique du film issu des traitements argon provient très certainement d'une saturation de l'absorption, ceci même avant introduction des ions lithium (les films de départ sont déjà noirs).

Notons, qu'à contrario de nos résultats sur les films de coloration jaune claire issue des recuits sous air, dans la littérature [15], une activité électrochimique significative a déjà été rapportée pour un film issu d'une poudre jaune et de structure cristallographique monoclinique. Cependant, les auteurs ont montré que les films devaient alors être préalablement aux tests d'activité électrochimique, soumis à un traitement UV additionnel en fin de processus de dépôt de film.

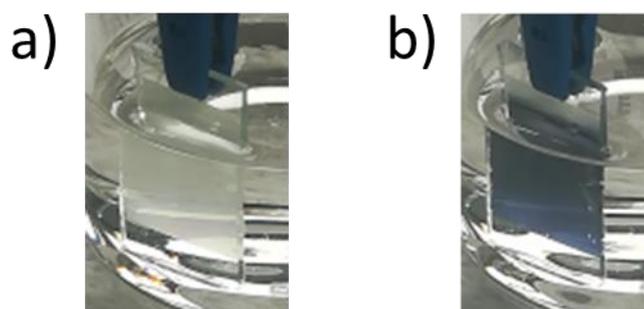


Figure III.81 : Film de WO_{3-x} -brut a) oxydé (décoloré) et b) réduit (coloré)

III.2.3. Mesures optiques

La réponse électrochimique de WO_{3-x} -brut est associée à un changement de couleur visible d'un bleu très peu intense (couleur de départ et de retour après oxydation/désinsertion) vers un bleu très foncé (en fin de processus de réduction) (Figure III.81). Par conséquent, dans ce qui suit, les propriétés optiques sont limitées à la caractérisation de ce produit.

Les propriétés optiques *in situ* au cours du cycle coloration/blanchiment ont été évaluées par des mesures de transmission directe à deux longueurs d'onde différentes, à savoir 550 nm et 1000 nm. La première série de mesures a été effectuée au milieu de la plage visible : à 550 nm, pour illustrer le changement de couleur du film, avec passage d'un film translucide presque incolore à un film bleu foncé (Figure III.82). La deuxième mesure a été réalisée dans le proche infrarouge à 1000 nm (Figure III.83), région sur laquelle le contraste optique est supposé être le plus grand, car la bande d'intervallence $W^{5+} + W^{6+} \rightarrow W^{6+} + W^{5+}$, responsable de l'assombrissement lors de l'étape d'insertion des ions Li^+ (réduction d'ions W^{6+}) est connue dans la littérature pour être centrée autour du micron [16], [17].

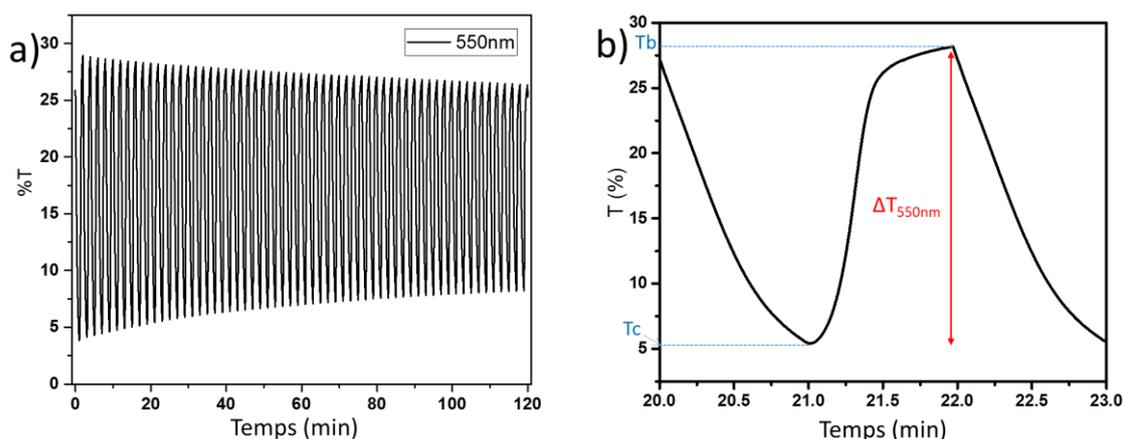


Figure III.82 : Transmittance in situ du film WO_{3-x} -brut/LiTFSI dans EMITFSI/Pt vs SCE enregistrée à 550 nm avec une plage cyclique de -1 V à +1 V: a) sur les 60 premiers cycles, b) focus sur un cycle unique.

Les mesures montrent un comportement réversible avec une bonne cyclabilité associée à d'importants changements de couleur du film. Néanmoins, la légère diminution de la transmittance au cours du processus de l'état incolore comme la légère augmentation de la transmittance au cours du cyclage au travers le film dans son état coloré sont corrélés à une perte de capacité électrochimique du film au fil du temps (diminution faible mais constante du contraste optique entre état coloré et décoloré). Pour le 1^{er} cycle, à 550 nm, l'état blanchâtre (à + 1V) et la couleur bleue (à -1V) sont associés à des valeurs de transmittance de $T_b = 28\%$ et $T_c = 5\%$, la modulation de transmittance optique directe (initiale) est donc de 23%. La faible valeur de la transmittance directe, même à l'état clair/oxydé du film résulte de phénomènes de diffusion importants ; en effet, le film est assez épais et non fritté conduisant à une porosité non négligeable permettant de considérer que chaque pore à l'intérieur du film agit comme un centre de diffusion. Néanmoins, la modulation de la transmittance directe semble assez forte en supposant que 60% de la lumière à 550 nm est dispersée (c'est-à-dire que dans les films opaques, les caractéristiques de transmittance sont limitées à la moitié de la valeur, généralement sur des films minces, l'état blanchi peut atteindre environ 85-90% de la transmission [18], [19], une optimisation supplémentaire du processus d'élaboration afin de réduire la diffusion de la lumière pourrait conduire à un contraste optique d'environ 60% (la densité optique (ΔOD) peut être estimée approximativement à 0,75 à partir de la relation $\Delta OD = \log (T_b/T_c) = \log (28/5)$). Le zoom sur un cycle (Figure III.82.b) montre un pic caractéristique de forme étroitement liée aux aspects cinétiques déjà commentés à partir de mesures chronoampérométriques. En effet, le pic présente, pour la montée en

transmission, demi-cycle d'oxydation (processus d'oxydation associé à Li^+ désinsertion), un processus en deux étapes : une première forte augmentation de la transmission (d'une durée de 20 secondes) suivie d'un phénomène plus lent (environ 20 autres secondes). Pour rappeler, ce processus en deux étapes peut être interprété comme caractéristique d'une désinsertion de surface, suivie d'une désinsertion de volume des ions lithium. De l'autre côté, la diminution de la transmission (processus de réduction associé à une insertion de Li^+) présente une variation de pente plus régulière et moins abrupte (d'une durée totale correspondant au temps de demi-cycle soit 60 secondes), phénomène là aussi en accord avec l'observation cinétique précédente et traduisant une insertion lente et régulière des ions Li^+ au sein du matériau. Les mesures sur les 10 premiers cycles effectuées par Deepa et al. sur des films obtenus par dip-coating et spin-coating à partir d'un sol de tungstène ont montré des temps de réponse d'une centaine de secondes en coloration et d'une cinquantaine de secondes en blanchiment [10]. Par conséquent, les films tels que préparés, en particulier celui préparé à partir de poudre bleue de WO_{3-x} -brut, présentent des performances électrochromes assez rapides.

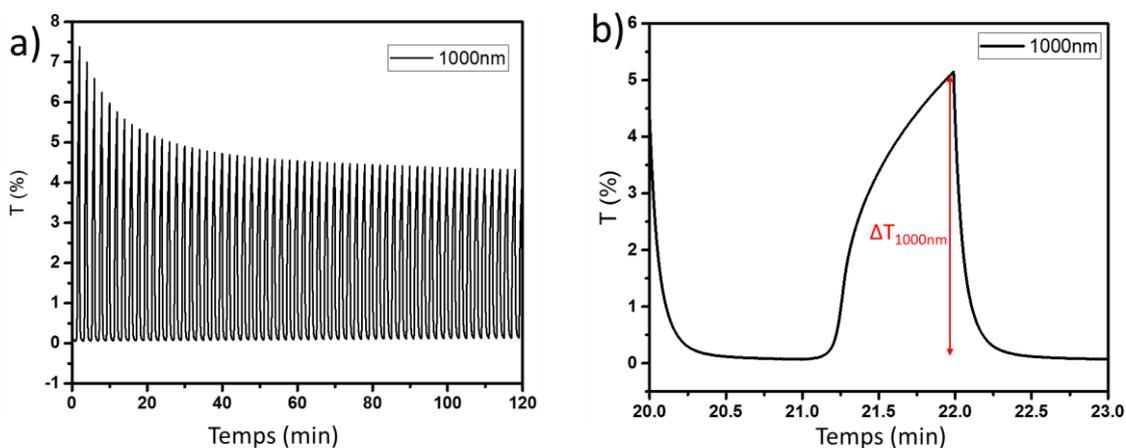


Figure III.83 : Transmittance in situ du film WO_{3-x} -brut/LiTFSI dans EMITFSI/Pt vs SCE enregistrée à 1000 nm avec une plage cyclique de -1 V à +1 V : a) sur les 60 premiers cycles, b) focus sur un cycle unique.

Dans le proche infrarouge, à 1000 nm, la transmittance directe du film est presque nulle après l'étape de réduction/coloration et de 5% à l'état oxydé/blanchâtre. La diffusion du film, de par les lois physiques régissant la diffusion au travers un film poreux (Mie/Rayleigh), peut éventuellement varier en fonction de la longueur d'onde, mais une telle considération ne peut expliquer totalement cet effondrement de l'efficacité de la transmission entre le visible et le proche infrarouge: sous un régime de Rayleigh,

l'efficacité de diffusion diminue d'ailleurs avec l'augmentation de la longueur d'onde, et son efficacité est indépendante de la longueur d'onde du régime de Mie. En fait, une transmission aussi faible pour l'état « oxydé/blanchi » peut être due à la couleur de WO_{3-x} -brut qui est déjà bleu pâle avant même le processus de réduction (présence d'une bande d'absorption autour du micron). Ce fait est confirmé par les mesures de réflexion diffuse effectuées sur un film à l'état oxydé/blanchi et un film à l'état réduit/coloré (Figure III.84.a). L'aspect cinétique du signal collecté à 1000 nm (Figure III.83) présente une différence par rapport au signal collecté à 550 nm. Sur la Figure III.83.a, la transmittance diminue fortement pendant les premiers cycles jusqu'à 20 min. Le zoom de la Figure III.83.b montre une nette diminution de la transmittance jusqu'à 0 en 15 secondes, qui tend à être mono-exponentielle. Cette différence entre l'évolution du signal recueilli à 550 nm et à 1000 nm est compatible avec l'existence d'au moins deux centres absorbants : le premier efficace pour des longueurs d'onde inférieures à 900 nm alors que le second serait efficace dans le proche infrarouge. Au regard des caractérisations physico-chimiques (RPE notamment) précédemment effectuées, ces deux types de centres absorbants correspondraient respectivement aux électrons libres et aux centres isolés W^{5+} .

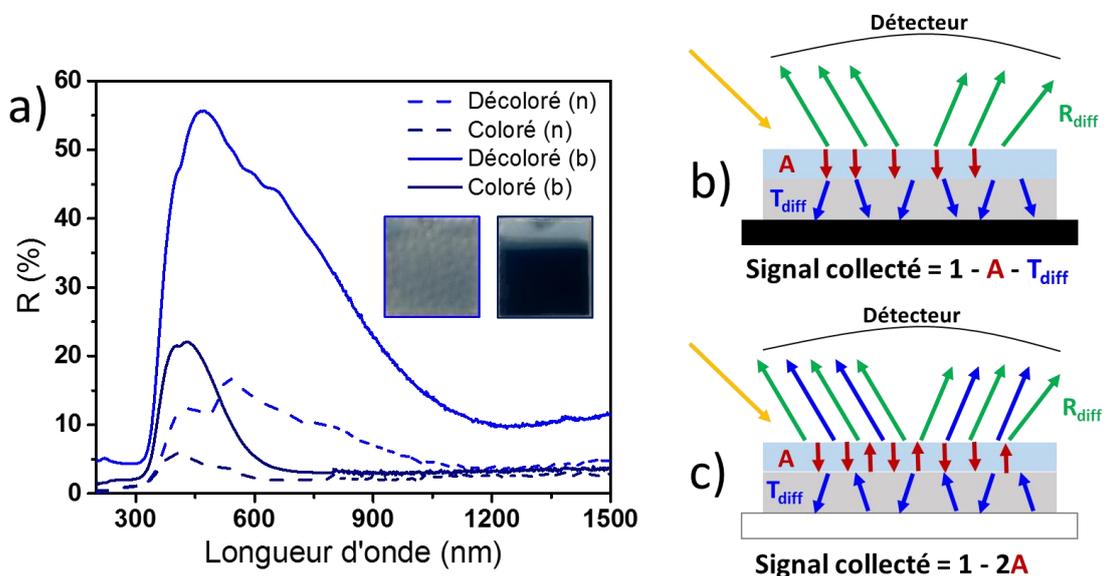


Figure III.84 : a) Réflexion diffuse sur film WO_{3-x} -brut, à l'état coloré et blanchi, réalisée sur un fond noir et un fond blanc. Schéma des différents phénomènes optiques pour le film b) sur un fond noir et c) sur un fond blanc.

Enfin, les spectres de réflexion diffuse des films à partir de WO_{3-x} -brut ont été enregistrés sur la plage de 200 nm à 1500 nm. Les films ont été étudiés à l'état réduit/coloré et

oxydé/blanchi, le sandwich film + substrat ITO/verre étant placé soit sur un fond noir (Réflexion : R_n) soit sur un fond blanc (Réflexion : R_b), le fond faisant office d'absorbeur ou de réflecteur arrière (Figures III.84.b et 84.c). Les mesures effectuées sur le fond noir permettent d'obtenir des informations sur la réflexion diffuse à l'interface film/air, l'ensemble des parties transmises et absorbées du signal n'étant pas renvoyé vers le détecteur de collecte (Figure III.84.b). Les spectres enregistrés aux états réduit/coloré et oxydé/blanchi sur fond noir sont associés aux valeurs de réflectance de $R_{bn} = 16,4\%$ et $R_{cn} = 3,3\%$ à 550 nm correspondant à une modulation de réflexion $\Delta R_{n550} = 13,1\%$; à 1000 nm, les valeurs de réflectance sont $R_{bn} = 5,1\%$ et $R_{cn} = 2,5\%$ avec $\Delta R_{n1000} = 2,6\%$. Les mesures effectuées sur fond blanc permettent de collecter à la fois le facteur de réflexion diffuse et le facteur de transmission diffuse du film, c'est-à-dire la partie complémentaire de la lumière qui n'est pas absorbée par le film électrochrome (Figure III.40.c). Les spectres enregistrés sont donc beaucoup plus intenses. Les spectres obtenus aux états réduit/coloré et oxydé/blanchi sur fond blanc sont associés à des valeurs de réflectance de $R_{bb} = 49,4\%$ et $R_{cb} = 9,2\%$ à 550 nm, ce qui correspond à une variation de $\Delta R_{b550} = 40,2\%$; dans le proche infrarouge, à 1000 nm, les valeurs de réflexion sont $R_{bb} = 16,3\%$ et $R_{cb} = 3,2\%$ avec $\Delta R_{b1000} = 13,1\%$. D'après la forme du signal optique recueilli à partir de cette dernière expérience (fond blanc), il apparaît clairement, même à l'état oxydé/blanchi, la présence d'une large bande d'absorption centrée autour de 1200 nm correspondant à la bande d'intervalence entre ions tungstène de degrés d'oxydation différents. Le contraste moins intense obtenu à 1000 nm s'explique donc bien par la couleur bleu pâle du matériau de départ (nanoparticules sous-stœchiométriques de WO_{3-x} -brut) qui contient déjà des ions W^{5+} avant réduction en concentration suffisante pour produire, à cette longueur d'onde, un phénomène d'absorption par intervalence significatif.

III.2.4. Conclusion sur l'électrochromisme

Les particules synthétisées par voie polyol et traitées thermiquement ont pu être mises en forme sous forme de film par la méthode du doctor blade. Ces films épais ont permis d'étudier la réponse électrochimique des trois poudres WO_{3-x} -brut, WO_{3-x} -argon et WO_3 -air et de comparer leur performance. Les mesures voltamétriques effectuées sur les films obtenus à partir de WO_{3-x} -brut, WO_{3-x} -argon (sous-stœchiométriques) montrent que ces derniers présentent une activité électrochimique ainsi que des taux d'insertion de lithium

beaucoup plus élevés que le film WO_3 -air (stœchiométrique). Le film à base de poudre brute présente, lors du cyclage électrochimique, un changement de couleur intéressant, passant d'un blanchâtre (état oxydé/état blanchi) à un bleu foncé (état réduit/coloré). D'autre part, les chronoampérogrammes couplés à des mesures de transmittance *in-situ* indiquent que les films sous-stœchiométriques, électrochimiquement actifs, présentent des comportements cinétiques différents lors de l'oxydation et de la réduction, le processus d'oxydation se déroulant en au moins deux étapes pouvant être associées à des phénomènes de désinsertion des ions lithium en surface et en volume. Cette étude nous a permis d'établir que les nanoparticules sous-stœchiométriques préparées à partir de la synthèse de polyol possèdent, d'un point de vue électrochimique, un grand potentiel par rapport aux particules stœchiométriques.

III.3. Photochromisme

Les mesures de photochromisme ont été réalisées sur les films minces obtenus à partir de la suspension de WO_{3-x} à 86 g/L. Deux types de films ont été analysés, d'une part les films de WO_{3-x} seuls et d'autre part les films composites « sandwich » $\text{WO}_{3-x} + \text{Ta}_2\text{O}_5$. Dans une première partie de l'étude, les films ont été irradiés à l'aide de la lampe UV de 254 nm précédemment utilisée sur les poudres dans le chapitre 2, dans une seconde partie les films seront irradiés à l'aide d'un laser à 325 nm, de fluence beaucoup plus importante que la lampe UV. En effet, lors de l'irradiation avec la lampe UV à 254 nm, l'échantillon reçoit une fluence d'environ $0,5 \text{ mW/cm}^2$ alors que l'irradiation au laser correspond à une fluence de 102 mW/cm^2 , soit une intensité 200 fois supérieure. Dans tous les cas, ces deux longueurs d'onde sont totalement absorbées par le matériau (gap). Le choix de travailler sur film minces plutôt que sur poudre est également justifié par le fait qu'une telle mise en forme permet de diminuer la quantité de matière traversée et ainsi laisser entrevoir des phénomènes qui n'étaient pas visibles sur lit de poudre. On peut par exemple supposer que la très forte absorption présente dans l'infrarouge sur lit de poudre sera atténuée en manipulant des films minces.

III.3.1. Irradiation des films à 254 nm

Le film choisi pour effectuer ces tests est le film à 4 couches, pour lequel une légère bande d'absorption à 1200 nm liée au W^{5+} est visible.

III.3.1.1. Film de WO_{3-x} seul à 4 couches

a) Irradiation

Afin de réaliser les mesures de photochromisme le film a été placé sous la lampe UV à une distance de 10 cm. Le film a par la suite été irradié à différents temps dans le but de déterminer le temps d'irradiation permettant de colorer au maximum le film. Le film a donc été irradié à plusieurs reprises et une mesure de transmission a été réalisée après chaque irradiation, les spectres de transmission sont représentés en Figure III.85.a.

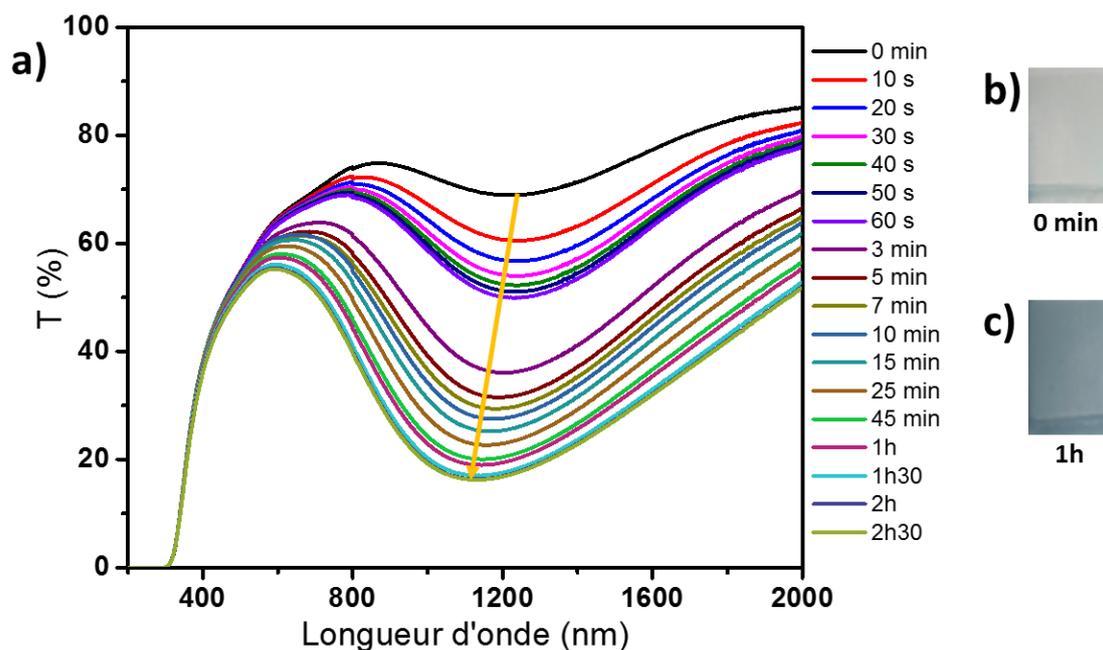


Figure III.85 : a) Evolution des spectres de transmission du film au cours de l'irradiation. b) couleur du film avant irradiation, c) couleur du film après 1h d'irradiation.

On remarque tout d'abord que l'irradiation modifie la transmittance du film dans les domaines du visible et de l'infrarouge avec une plus forte réactivité dans le proche infrarouge due à l'augmentation des W^{5+} photo-induits. La large bande d'absorption observée est de toute évidence, comme dans le cadre de l'étude sur les propriétés électrochromes, attribuable au phénomène d'intervallence entre W^{6+} et W^{5+} . En effet, on observe une forte augmentation de l'absorption à 1200 nm avec une perte de plus de 8% de transmission après seulement 10 secondes d'irradiation alors que cette diminution est seulement de 0,25% à 600 nm. De même, après 2h30 d'irradiation, la transmission a diminuée de 52% à 1200 nm. La photo-réduction du film ayant également une répercussion sur les longueurs d'ondes du visible, cela se traduit visuellement par un bleuissement du film au cours de l'irradiation (Figure III.85.b et c). Cette mesure nous a également permis de déterminer qu'après 2 heures d'irradiation, le film est photo-réduit à son maximum, c'est-à-dire que nous n'observons plus de variation de la transmission après ce temps d'irradiation. A l'issue de cette mesure, Les spectres ont été dé-sommés dans la gamme réagissant à l'irradiation 2000 nm – 620 nm (0,62 eV – 2 eV).

b) Dé-sommation

Pour tenter d'assigner chaque phénomène à une région spécifique du spectre nous avons dé-sommé les spectres avec une, deux et trois gaussiennes afin de tenter de déterminer le nombre de phénomènes entrant en jeu dans le photochromisme de WO_{3-x} . Avant tout, les données ont été retracées en énergie et le spectre obtenu avant toute irradiation (0 minutes) a été soustrait aux autres en tant que ligne de base, les dé-sommations ont ensuite été traitées entre 0,62 eV et 2 eV (2000 nm – 620 nm) afin d'englober la partie du spectre réagissant à l'irradiation. Les bandes d'absorption sont simulées par des gaussiennes selon la relation suivante :

$$y = A \times \exp\left(-0,5 \times \left(\frac{x - x_c}{w}\right)^2\right) \quad (\text{III. 3})$$

La première simulation a été réalisée à partir d'une seule gaussienne, les données pour le premier spectre (à 10 secondes d'irradiation) et le dernier spectre (à 2h30 d'irradiation) sont représentées en Figure III.86.

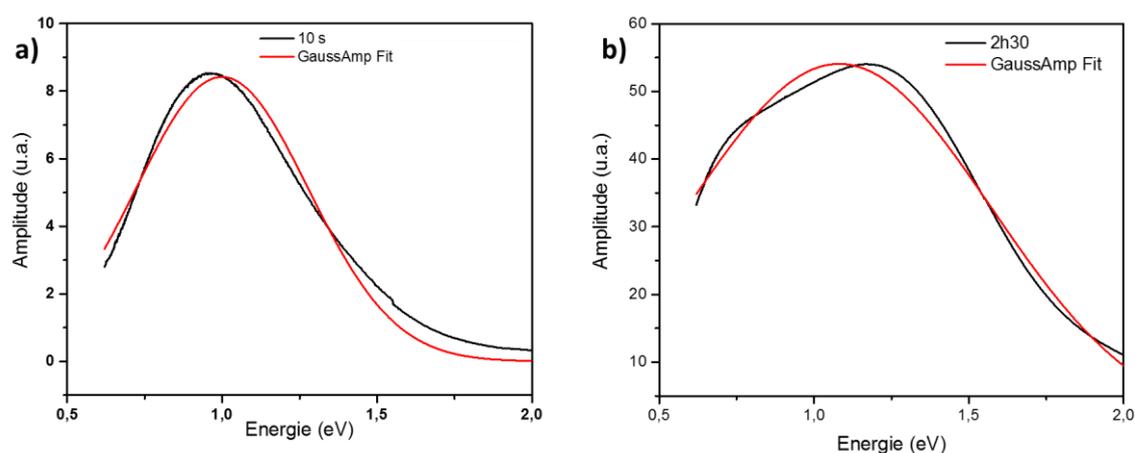


Figure III.86 : Simulation par une gaussienne des spectres après a) 10 secondes d'irradiation et b) 2h30 d'irradiation.

Les spectres simulés obtenus à partir d'une seule gaussienne ne s'ajustent que très partiellement avec les spectres expérimentaux, et ce quel que soit le temps d'irradiation ; l'assignation de la bande d'absorption à un unique phénomène gaussien n'est donc pas adaptée.

Afin de s'approcher au mieux de notre signal expérimental, nous avons par la suite dé-sommé les spectres avec 2 gaussiennes, l'une étant centrée aux alentours de 0,95 eV (1305

nm) (donc au milieu de notre zone d'étude) et l'autre à environ 1,35 eV (918 nm) (au tout début du proche infrarouge). Les spectres dé-sommés pour le premier et le dernier temps d'irradiation sont représentés en Figure III.87.

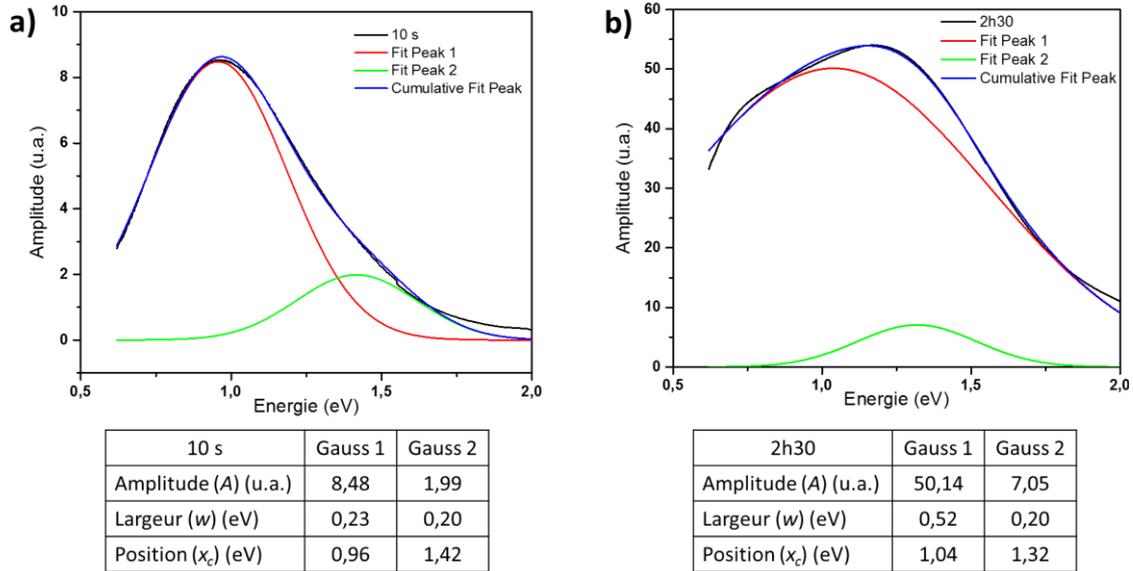


Figure III.87 : Dé-sommation par deux gaussiennes des spectres après a) 10 secondes d'irradiation et b) 2h30 d'irradiation. Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.

Par rapport à la dé-sommation en une seule gaussienne, le modèle à deux gaussiennes conduit à un signal d'absorption calculé qui est très proche du signal obtenu expérimentalement pour les temps d'irradiation courts (jusqu'à 15 minutes), et également, à certains égards, pour les temps plus longs. Cependant, après 15 minutes, le signal semble montrer un épaulement aux basses énergies mal pris en compte en ne s'appuyant que sur un signal calculé issu de la somme de deux gaussiennes. La simulation des spectres par 3 gaussiennes pour 10 secondes et 2h30 d'irradiation est représentée en Figure III.88.

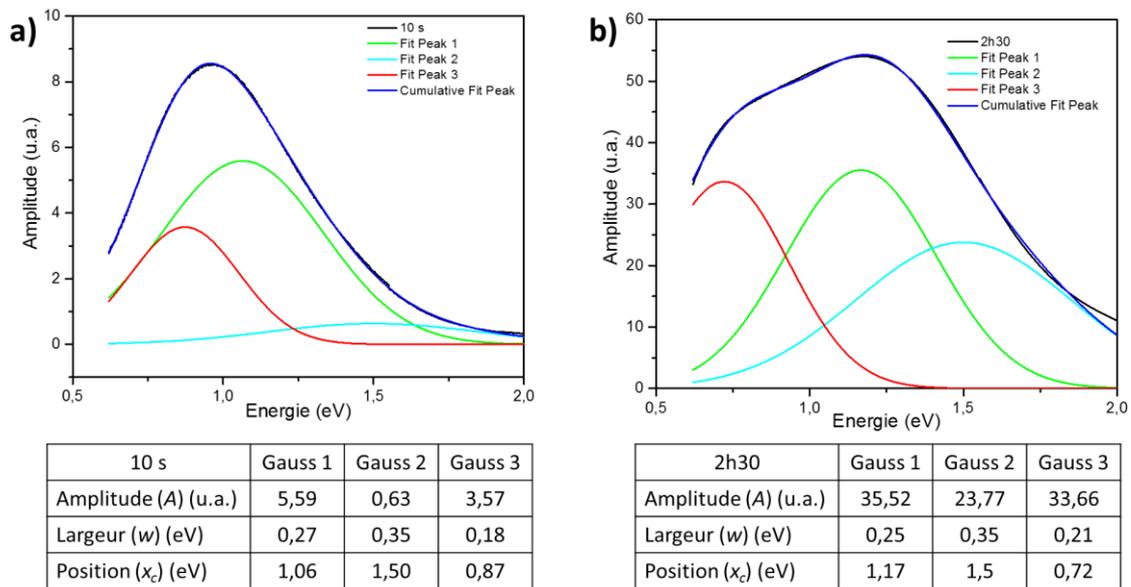


Figure III.88 : Dé-sommation par trois gaussiennes des spectres après a) 10 secondes d'irradiation et b) 2h30 d'irradiation. Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.

La dé-sommation par 3 gaussiennes aux courts temps d'irradiation n'est pas très pertinente, la troisième gaussienne centrée à 1,5 eV (826 nm) est à la fois très large et de très faible intensité, elle peut s'apparenter à un bruit de fond ; au temps courts, les 2 gaussiennes basses énergies semblent suffisantes pour obtenir un ajustement du signal expérimental satisfaisant. Mais, aux longs temps d'irradiation, la dé-sommation par 3 gaussiennes est beaucoup plus proche du signal expérimental qu'en prenant uniquement les 2 gaussiennes basses énergies. En effet, la bande d'absorption haute énergie (1,5 eV) est maintenant nettement marquée. Par la suite, nous avons donc fait le choix de considérer que le signal d'absorption est bien la résultante de 3 gaussiennes sommées, quel que soit le temps d'irradiation. Les 3 gaussiennes ont les positions suivantes : la première centrée vers 1,10 eV (1127 nm), la deuxième est présente à plus basse énergie vers 0,72 eV (1720 nm), et une troisième gaussienne se situe autour de 1,5 eV (826 nm). L'hypothèse avancée pour justifier la prise en considération de 3 gaussiennes est difficile à établir. Trois bandes d'absorption signifie trois phénomènes d'absorption d'énergies différentes. On peut rappeler que l'absorption peut provenir de transferts polaroniques (intervalence), ou bien de la formation d'un gaz électronique (plasmonique). Dans le chapitre précédent, comme vu avec le produit recuit sous argon, l'apparition d'un gaz d'électrons est associée à une couleur noire c'est-à-dire à une absorption à haute énergie (gamme du visible) qui pourrait correspondre ici à l'apparition de la 3^{ème} bande (bande à

1,5 eV), associée à une cinétique d'apparition sous irradiation plus lente. Sachant qu'un potentiel effet plasmonique lié aux électrons libres devrait apparaître après avoir cumulé un nombre critique (déjà élevé) de porteurs libres, une telle attribution apparaît donc justifiée. Quant à l'existence de deux sous bandes pour les transferts polaroniques on peut penser que ces deux énergies correspondent à des transferts en volume, ou en proximité de lacunes d'oxygène, voire en surface. Ces deux bandes évoluent à peu près avec la même cinétique d'augmentation de leur amplitude avec le temps d'irradiation.

Par la suite le tracé de l'évolution de l'absorbance à 2 eV (600 nm) et à 1 eV (1200 nm) a été étudié. Ces valeurs d'énergies ont été choisies pour deux raisons, le travail à 2 eV permet d'évaluer uniquement la variation de la troisième gaussienne centrée à 1,5 eV (à 2 eV les contributions des deux gaussiennes basses énergies sont quasiment nulles), alors que l'étude à 1 eV permet d'évaluer, en un seul mouvement, la variation des deux autres gaussiennes d'amplitude et d'évolution en fonction du temps d'irradiation grossièrement équivalentes. Pour toutes les études cinétiques qui vont suivre, le choix de travailler sur des spectres d'absorbance plutôt qu'en transmission est justifié par le fait que le phénomène d'absorbance est directement relié aux concentrations d'espèces chromophores. En effet, la loi de Beer-Lambert, relie l'absorbance à la concentration de l'espèce absorbante (dans notre cas à la quantité d'ions W^{5+} formés au cours de l'irradiation) par la formule $A = \epsilon l C$. Pour passer des spectres de transmission aux spectres d'absorption relative à l'irradiation, les données des spectres ont tout d'abord été divisées par le spectre obtenu avant irradiation afin d'obtenir une ligne de base à 0, les données ont par la suite été recalculées en absorbance à partir de la formule suivante : $A = -\log(T/T_0)$. La Figure III.89 trace l'évolution de l'absorbance au cours du temps d'irradiation en fonction de l'énergie.

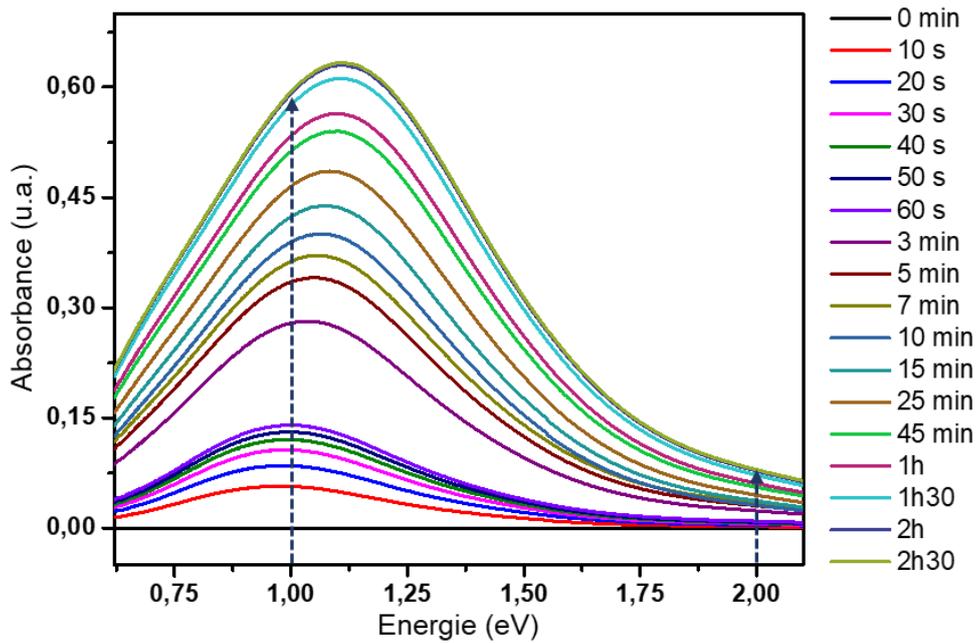


Figure III.89 : Evolution de l'absorbance du film de WO_{3-x} seul au cours du temps d'irradiation.

D'une manière globale, l'absorbance semble évoluer de façon rapide dans les premières minutes d'irradiation, puis semble légèrement ralentir après quelques dizaines de minutes jusqu'à ne quasiment plus évoluer après 2h. On a donc, d'un point de vue macroscopique, une évolution asymptotique. Pour aller plus loin, les évolutions de l'absorbance au cours du temps d'irradiation aux deux énergies de 1 eV et 2 eV sont représentées en Figure III.90 et ont été ajustées par des courbes de tendance (en suivant une loi cinétique de 1^{er} ordre, la plus standard qui soit), suivant l'équation III.4 :

$$y = A_1 \times \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{k_1}\right)\right) + A_2 \times \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{k_2}\right)\right) \quad (III.4)$$

Cette équation prend en considération deux temps caractéristiques associés à un phénomène d'absorption combinant deux phénomènes aux cinétiques distinctes. Les tableaux récapitulent les quatre paramètres d'ajustement (A_1 , k_1 , A_2 , k_2). Ainsi, on constate que, pour les deux longueurs d'ondes étudiées (1 eV et 2 eV), le paramètre k_2 , influençant principalement les premières minutes d'irradiation, est significativement petit par rapport au paramètre k_1 , signe que la cinétique rapide a bien lieu dans les toutes premières minutes d'irradiation (k_2 est de l'ordre de la minute), alors que le paramètre k_1 , influençant très majoritairement le comportement aux temps d'irradiation plus longs, est de l'ordre de l'heure. Le tracé de chaque exponentielle permet de bien visualiser cet

aspect, la courbe rose associée à l'exponentielle avec le paramètre k_2 augmente très rapidement dans les premières secondes puis se stabilise rapidement après un temps d'irradiation de 5-10 minutes, alors que la contribution de l'exponentielle bleue associée au paramètre k_1 , « marque » les longs temps d'irradiation, le phénomène aux hautes énergies n'ayant pas encore atteint la saturation.

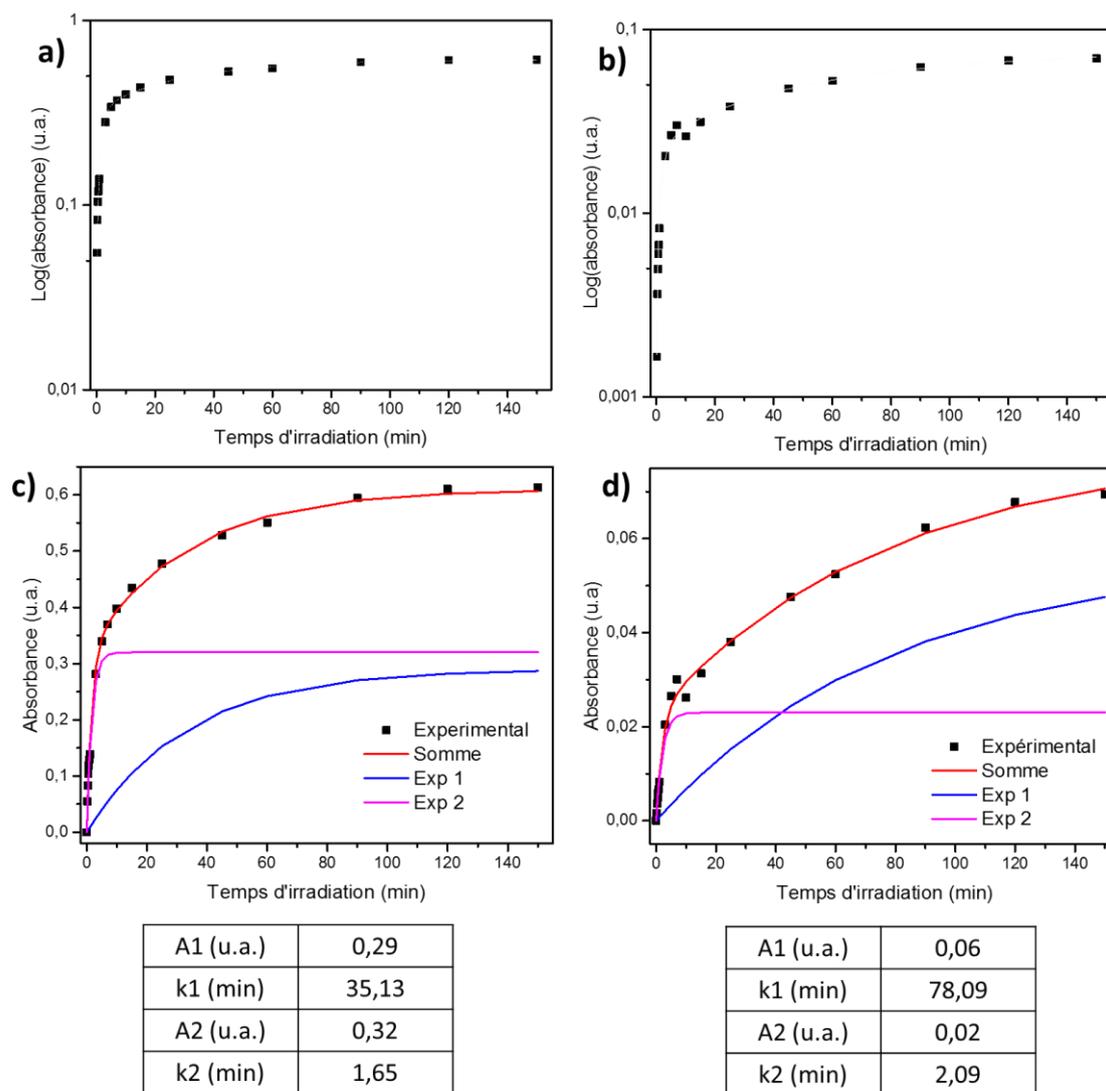


Figure III.90 : Evolution de l'absorbance au cours du temps d'irradiation. a) à 1 eV (1200 nm) en échelle logarithmique, et c) en échelle linéaire b) à 2 eV (600 nm) en échelle logarithmique et d) en échelle linéaire. Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.

En conclusion ici, le suivi de la variation de l'absorbance à 1 eV (1200 nm) et à 2 eV (600 nm) au cours du temps montre deux vitesses caractéristiques successives, cette observation justifie le choix de simuler les points expérimentaux par une somme de deux exponentielles. Ces deux vitesses caractéristiques sont de l'ordre de l'heure pour le

premier phénomène (paramètres A_1 , k_1) et de l'ordre de la minute pour le second phénomène (paramètre A_2 , k_2) et ce à 1 eV comme à 2 eV. Cependant, on remarque également que le phénomène à 2 eV est significativement plus lent que les phénomènes basses-énergies. Une supposition simple nous permet d'associer ces deux évolutions différentes à deux phénomènes photochromiques différents avec dans les premières minutes une réaction très prononcée de la surface du film et dans un second temps une diffusion des porteurs de charges dans le volume du film, la diffusion ayant une cinétique plus lente. Autrement dit, la surface réagit rapidement (photoréduction de W^{6+} en W^{5+}) provoquant une augmentation rapide de la coloration, puis « sature » ; pour aller plus en avant dans la coloration cette surface doit « désaturer » par diffusion électronique de la surface vers le volume du matériau (ainsi il y a un renouvellement des ions W^{6+} en surface).

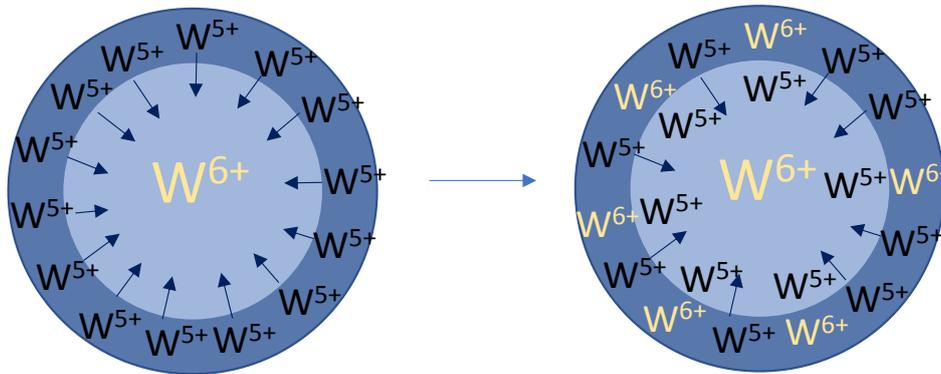


Figure III.91 : Illustration de la photo-réduction de surface dans le premiers temps d'irradiation suivie, dans un second temps, de la diffusion électronique vers le volume du matériau.

c) Irradiation avec différentes atmosphères

Il est communément admis dans la littérature que le photochromisme des films de WO_3 implique des molécules d'eau [20], [21]. Afin de vérifier cette hypothèse avec nos matériaux nous avons réalisé deux nouveaux films irradiés sous deux atmosphères différentes. L'un a été irradié à l'atmosphère ambiante avec un taux d'humidité relative d'environ 65 %, l'autre a été irradié sous cloche dans laquelle des grains de gel de silice déshydratant avait préalablement été placés pour abaisser le taux d'humidité relative à environ 35 %. La transmission des deux films avant irradiation a été mesurée puis les films ont été irradiés plusieurs fois consécutives dans leurs atmosphères respectives. Les spectres de transmission pour les films sans irradiation et irradiés pendant 1h30 sont représentés en Figure III.92.

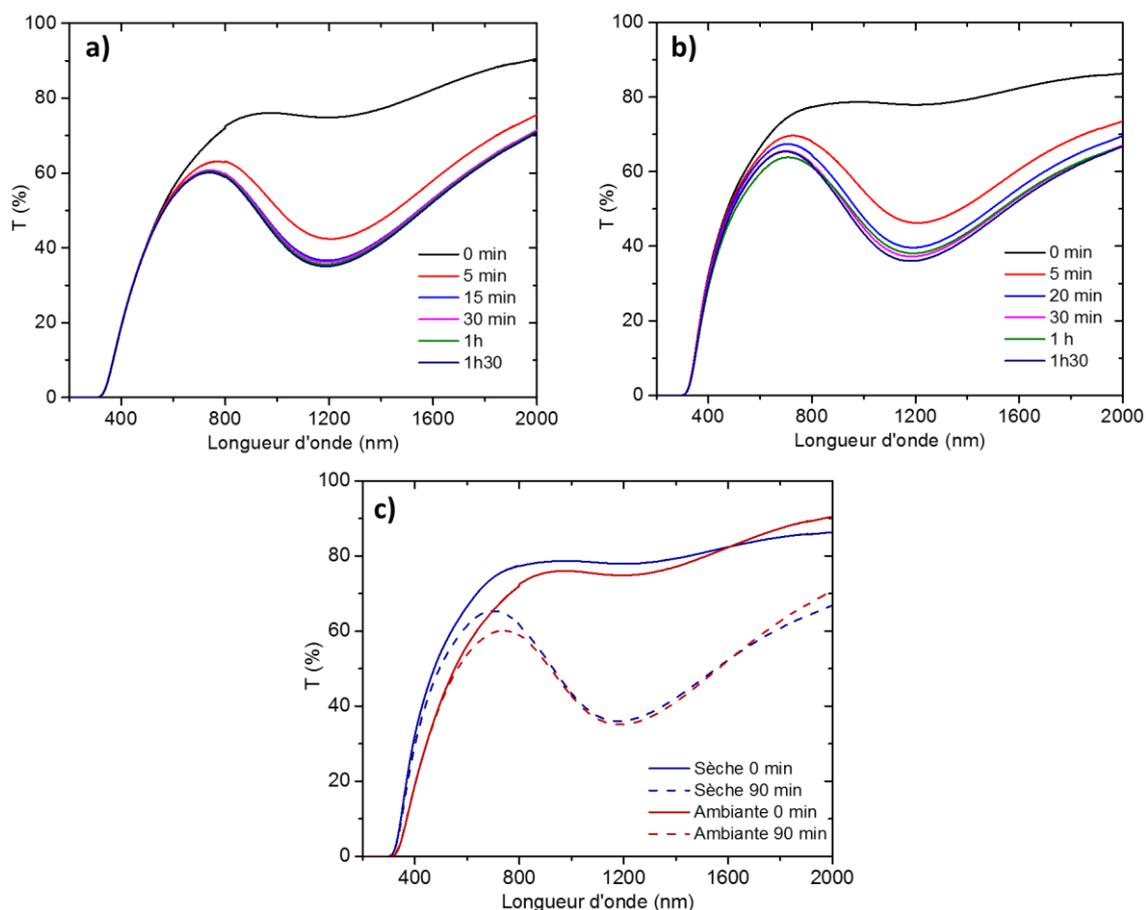


Figure III.92 : Evolution des spectres de transmission au cours de l'irradiation dans a) une atmosphère séchée, b) à l'atmosphère ambiante, c) atmosphère sèche et ambiante avant et après irradiation.

Bien que les spectres ne se superposent pas parfaitement avant l'irradiation, on remarque qu'après 1h30 les valeurs de transmission comprises entre 800 nm et 1600 nm (donc correspondant à la bande d'intervalle $W^{6+} - W^{5+}$ photoinduite) sont parfaitement superposables ce qui tendrait à dire que malgré les différents taux d'humidité, l'intensité de coloration des films après 1h30 d'irradiation est la même. Afin de mieux se rendre compte des éventuelles variations d'intensité de l'absorption entre les deux films au cours des irradiations le suivi de l'absorbance à 1200 nm a été effectué et est représenté en Figure III.93.

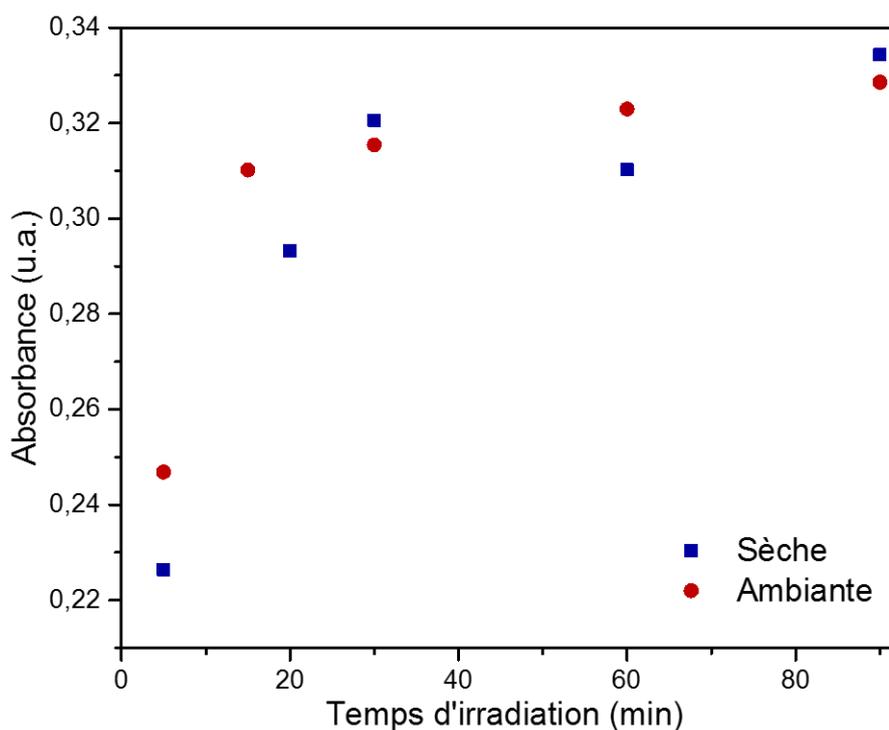


Figure III.93 : Evolution de l'absorbance à 1200 nm au cours du temps d'irradiation pour des films irradiés sous une atmosphère sèche ou ambiante.

On constate que les absorptions évoluent de la même façon et que les valeurs d'absorbance après 90 minutes d'irradiation sont très proches. Cette observation tendrait à montrer que le taux d'humidité de l'atmosphère n'a qu'une influence très infime sur le comportement photochromique du film. Cependant, n'ayant pas pu réaliser cette expérience dans une atmosphère totalement sèche, ni avec un film exempt de toute eau de surface, il est difficile de déterminer définitivement si l'eau physisorbée en surface des films a un rôle, même mineur, sur le photochromisme.

A contrario de la littérature, il semblerait que dans notre cas, la photoréduction des ions W^{6+} en W^{5+} est compensée par une oxydation de l'oxygène anionique en dioxygène gazeux associé à l'augmentation de la sous-stœchiométrie en oxygène déjà présente dans nos matériaux.

d) Etude du vieillissement du film au cours de l'irradiation

Afin d'évaluer le vieillissement d'un film de WO_{3-x} , celui-ci a été irradié plusieurs fois à 254 nm en laissant le temps au film de revenir à son état « initial » entre chaque cycle d'irradiation. Une mesure de transmission a été effectuée sur le film à l'état « initial »

puis le film a été irradié 2h à 254 nm et le retour a été contrôlé en transmission toutes les heures. L'évolution de l'absorbance à 1200 nm pour les trois cycles effectués est représentée sur la Figure III.94. Le temps de relaxation entre le premier et le deuxième cycle étant de 72 h, et de 120 h entre le deuxième et le troisième cycle.

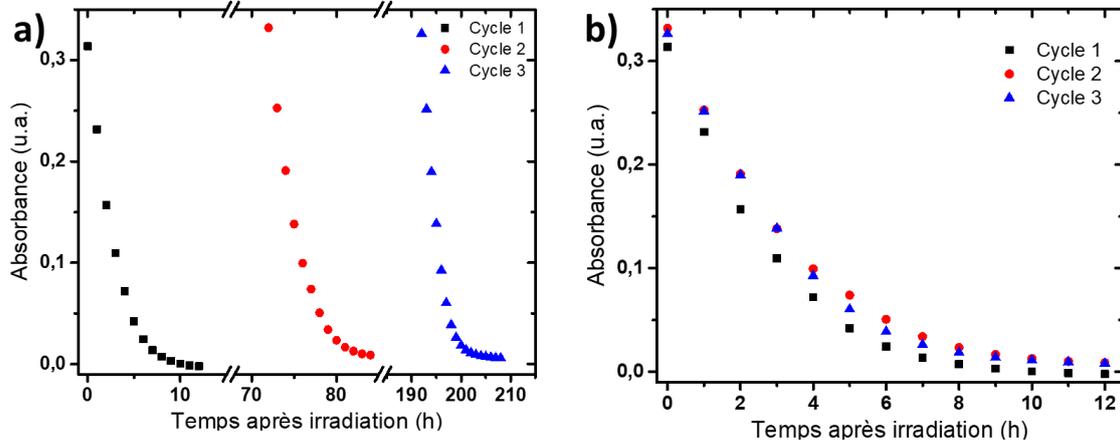


Figure III.94 : Evolution de l'absorbance à 1200 nm après plusieurs heures sans irradiation sur 3 cycles d'irradiation.

L'évolution de l'absorbance au cours des cycles de vieillissement montre que le retour à l'état initial n'est pas tout-à-fait total et ce même en attendant très longtemps avant de reprendre la mesure. Cependant, cette étude en cyclage est largement suffisante pour démontrer que l'allure des courbes de décoloration entre premier, le second et le troisième cycle sont quasiment identiques. Ces résultats tendent à montrer la bonne tenue du film sous irradiations successives, ouvrant la porte vers d'éventuelles applications pour le vitrage intelligent

III.3.1.2. Film sandwich de WO_{3-x} + Ta_2O_5 à 4 couches

Les propriétés photochromes des films de type sandwich ont également été étudiées. Le film étudié pour ces tests est le film à 4 couches de WO_{3-x} recouvert d'une couche de Ta_2O_5 afin d'établir de comparaison avec les films de WO_{3-x} seuls (cf § III 3.1.1).

a) Irradiation

Comme précédemment, le film a été placé sous la lampe UV à une distance de 10 cm puis a été irradié pour différentes durées. Le film a donc été irradié à plusieurs reprises et une

mesure de transmission a été réalisée après chaque irradiation, les spectres de transmission sont représentés en Figure III.95.

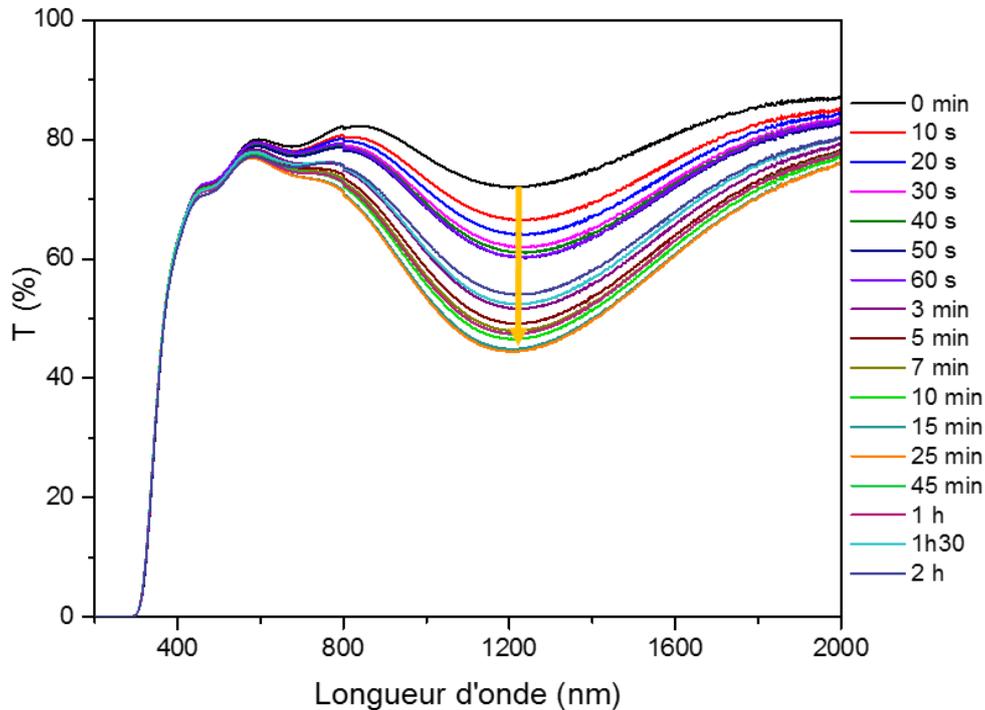


Figure III.95 : Evolution des spectres de transmission du film sandwich au cours de l'irradiation par une lampe UV à 254 nm.

On remarque que le film réagit dans le proche infrarouge mais de manière moins marquée que pour le film de WO_{3-x} seul. En effet, après 2h d'irradiation la diminution de la transmission à 1200 nm n'est que de 18% en comparaison avec la baisse de 52% observée dans le cas du film de WO_{3-x} seul. De même, le film réagit très peu dans la gamme du visible, le film n'est d'ailleurs pas coloré par l'irradiation. Il semble que le phénomène à haute énergie (que l'on avait attribué à la création d'un gaz électronique : plasmonique) soit supprimé par l'addition du film de Ta_2O_5 . Ici nous voyons qu'il n'y a pas de création de ce phénomène car comme le sous-tend la plus faible amplitude de coloration « infrarouge », la concentration de porteurs libres (ou d'ions W^{5+}) est probablement insuffisante.

Comme précédemment pour le film de WO_{3-x} seul, les spectres ont été dé-sommés dans la gamme 2000 nm – 620 nm (0,62 eV – 2 eV).

b) Dé-sommation

La dé-sommation des spectres de transmission a permis de déterminer le nombre de gaussiennes et donc le nombre de phénomènes associés au photochromisme dans la configuration sandwich. La Figure III.96 présente les spectres dé-sommés par 2 gaussiennes pour 10 secondes et 2 heures d'irradiation.

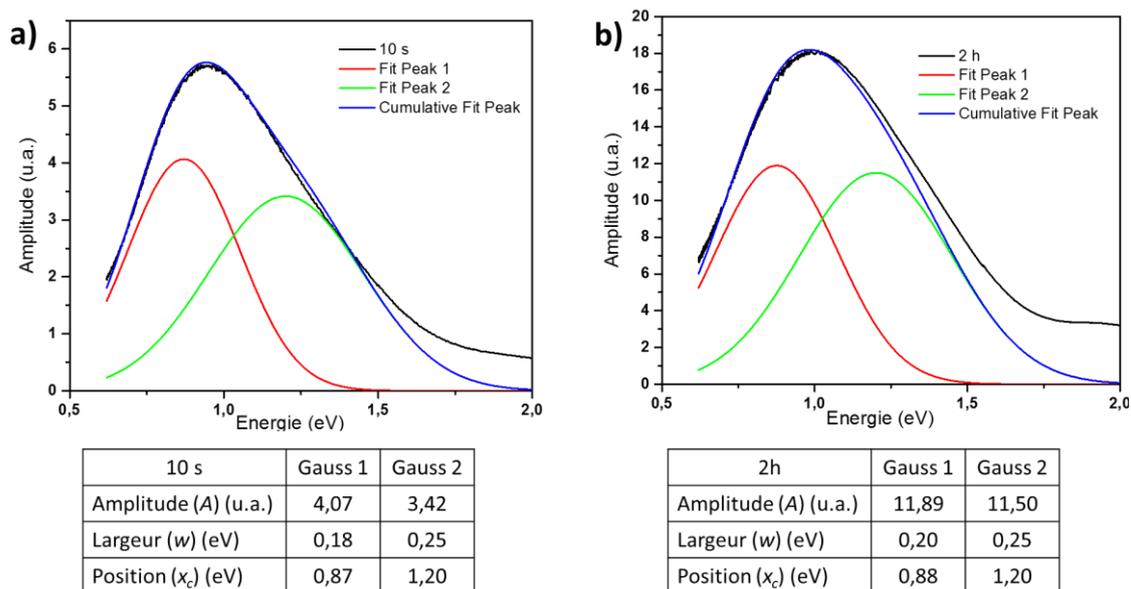


Figure III.96 : Dé-sommation par deux gaussiennes des spectres après a) 10 secondes d'irradiation et b) 2h d'irradiation. Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.

On remarque que la dé-sommation selon deux gaussiennes convient à la fois aux courts et aux longs temps d'irradiation, le photochromisme dans les films sandwich fait donc intervenir deux phénomènes. De plus, cela signifierait à nouveau que la contribution aux hautes énergies visible aux longs temps d'irradiation pour le cas du film de WO_{3-x} seul est bloquée par l'ajout du Ta_2O_5 , laissant ainsi uniquement les deux contributions « polaroniques » à environ 0,9 eV et 1,2 eV préalablement observées sur le film de WO_{3-x} seul. L'ajout d'une couche de Ta_2O_5 en surface de WO_{3-x} limite bien la quantité d'ions tungstène photoréduits. Le film de Ta_2O_5 étant transparent aux longueurs d'irradiation photoréductrices il n'a pas, *a priori*, d'effet sur la création des paires d'excitons. C'est donc, que l'ajout d'un film superficiel de Ta_2O_5 limite la déplétion de charges entre trous et électrons libres au profit de la recombinaison des excitons (ainsi le photochromisme « redox » est diminué : photo-réduction des ions W^{6+} en W^{5+} d'un côté, et l'oxydation

des anions O^{2-} ou de l'humidité de l'air conduisant à la création d'ions H^+ de l'autre). Le départ de l'oxygène anionique sous forme de dioxygène (ce que nous supposons être la demi-oxydation de compensation de la photoréduction, le taux d'humidité de l'atmosphère environnante ayant un impact négligeable) semble limité par la présence de Ta_2O_5 . Cet ajout a donc tendance à diminuer la photoréactivité de WO_{3-x} .

Les spectres ont par la suite été tracés en absorbance en fonction de l'énergie de la même manière que précédemment avec les données du film de WO_{3-x} seul. La Figure III.97 présente l'évolution de l'absorbance au cours du temps d'irradiation en fonction de l'énergie.

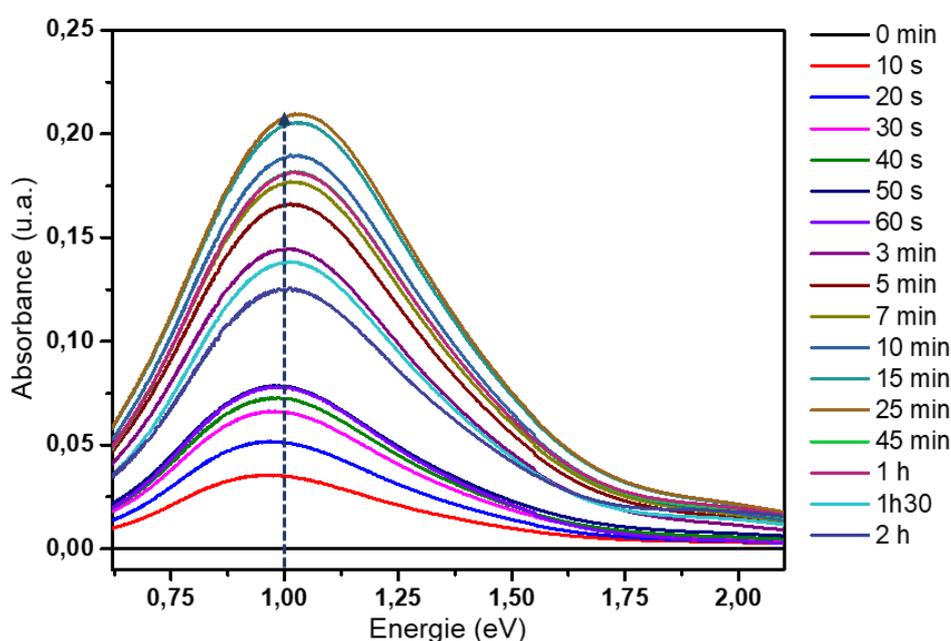


Figure III.97 : Evolution de l'absorbance du film de type « sandwich » au cours du temps d'irradiation par la lampe à 254 nm.

La Figure III.97 montre une absorption qui augmente progressivement au cours de l'irradiation puis, selon un nouveau phénomène, qui diminue clairement après quelques dizaines de minutes d'irradiation.

En effet, le principal phénomène nouveau à noter, notamment pour l'absorbance à 1 eV (1200 nm) (Figure III.98), est que l'absorption augmente jusqu'à 25 minutes d'irradiation puis diminue progressivement à partir de 45 minutes. Jusqu'à 25 minutes l'augmentation semble suivre une exponentielle (comme pour le film de WO_{3-x} seul). La seule hypothèse permettant d'expliquer ce phénomène de décoloration est une légère réoxydation des ions

tungstène pour des longs temps d'irradiation. Le film superficiel de Ta_2O_5 se comporterait telle une source potentielle d'anions O^{2-} qui facilite la réoxydation des films de WO_{3-x} .

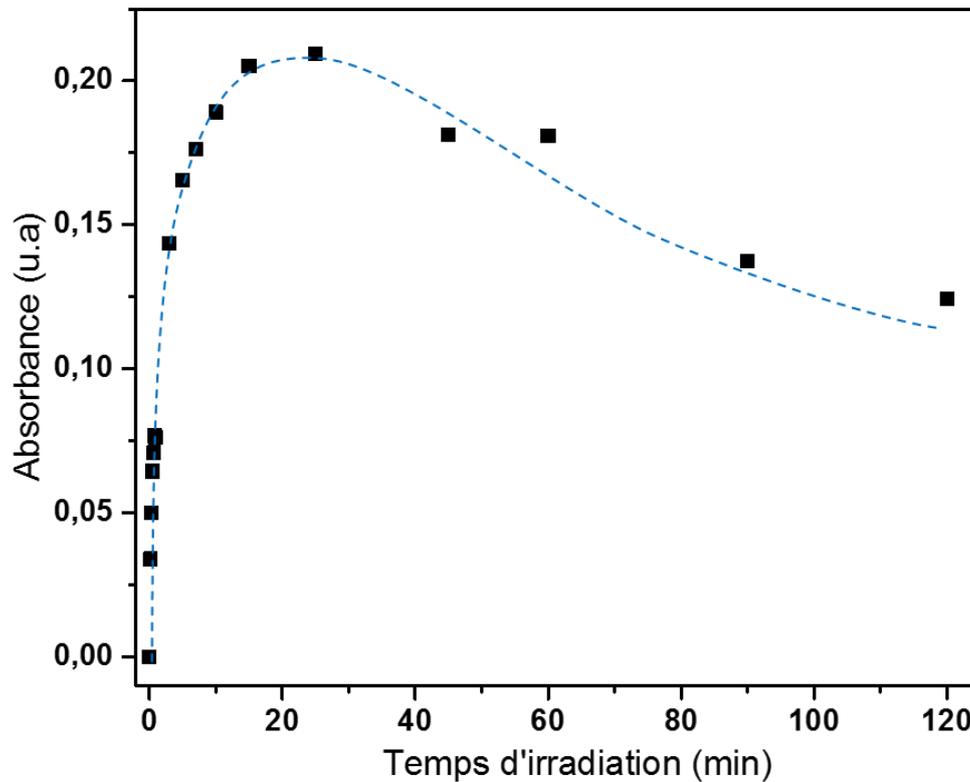


Figure III.98 : Evolution de l'absorbance du film sandwich à 1 eV (1200 nm) au cours du temps d'irradiation.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'influence que pouvait avoir la fluence de la source irradiante sur la réactivité du film, nous avons réitéré les mesures d'irradiation sur les mêmes films que ceux étudiés précédemment mais sur des zones vierges de toute irradiation. Pour ce faire, les films ont été irradiés à l'aide d'un laser Hélium Cadmium à 325 nm de puissance 20 mW (fluence 200 fois supérieure à celle de la lampe UV).

III.3.2. Irradiation des films à haute fluence à 325 nm

III.3.2.1. Film de WO_{3-x} seul à 4 couches

a) Irradiation

Après différents temps d'irradiation, la mesure de transmission réalisée après chaque irradiation, conduit aux spectres de transmission qui sont représentés en Figure III.99.

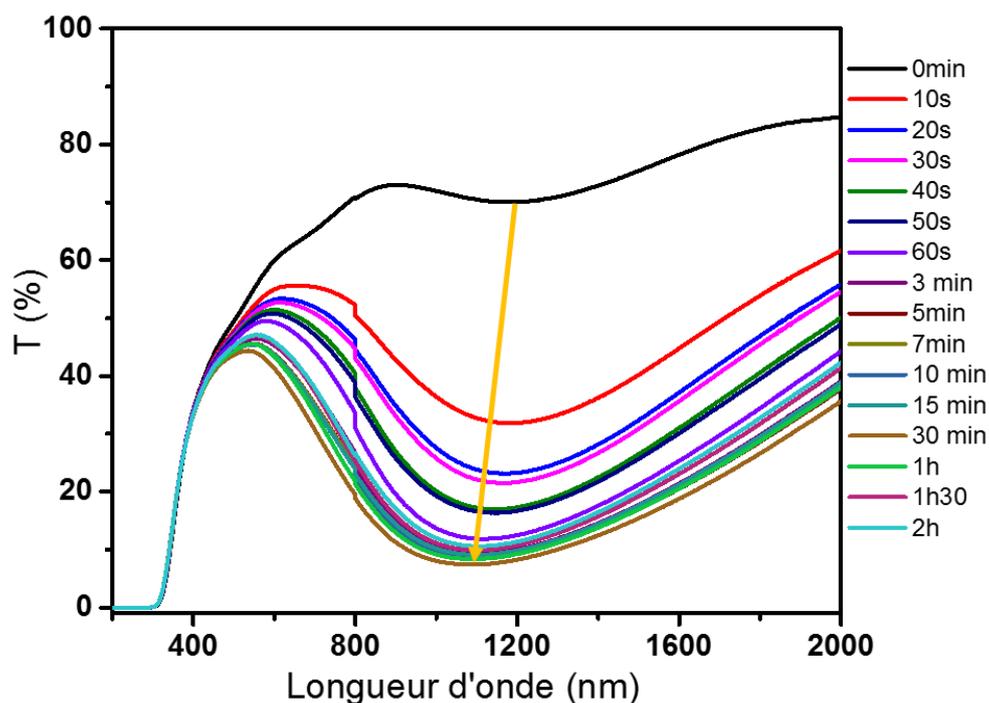


Figure III.99 : Evolution des spectres de transmission du film au cours de l'irradiation par un laser à 325 nm.

Le film réagit déjà très fortement après 10 secondes d'irradiation avec une transmission qui diminue de 38% à 1200 nm et de 5% à 600 nm. Cela provient clairement du changement significatif de fluence entre la lampe UV et le laser He-Cd. La diminution de la transmission est ensuite progressive jusqu'à stabilisation après 1h30 – 2h d'irradiation. L'irradiation à haute fluence exacerbe donc la réactivité du film (les cinétiques de coloration sont plus rapides, les profondeurs de coloration atteintes plus intenses).

La Figure III.100, présente l'évolution de l'absorbance en fonction du temps d'insolation.

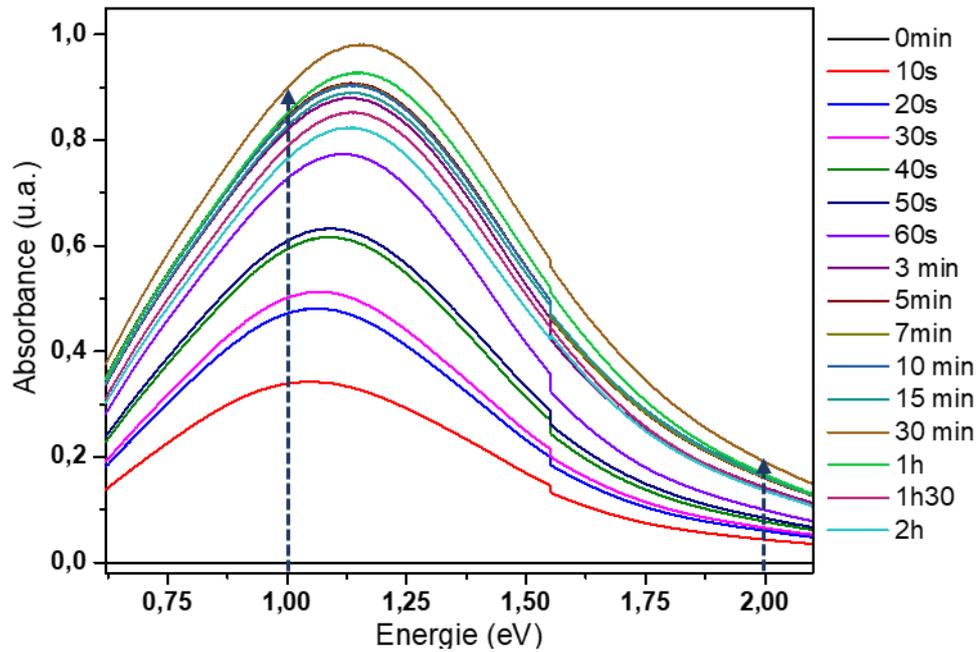


Figure III.100 : Evolution de l'absorbance au cours du temps d'irradiation d'un film de WO_{3-x} seul irradié à 325 nm.

L'absorbance augmente jusqu'à 30 minutes d'irradiation avant de diminuer progressivement. On remarque également que la valeur maximale d'absorbance obtenue est supérieure à celle obtenue au cours de l'irradiation à 254 nm ($A_{\max} = 0,62$ à 254 nm). L'irradiation à 325 nm amplifie grandement l'absorption par une création plus importante que précédemment d'ions W^{5+} , la plus grande réactivité du film est indubitablement liée à la fluence reçue par l'échantillon. L'irradiation laser permet donc d'amplifier le phénomène de photoréduction, et la saturation du phénomène photochrome est beaucoup plus rapidement atteinte.

Les Figures III.101.a et III.101.b représentent l'évolution de l'absorbance à 1 eV (1200 nm) et 2 eV (600 nm).

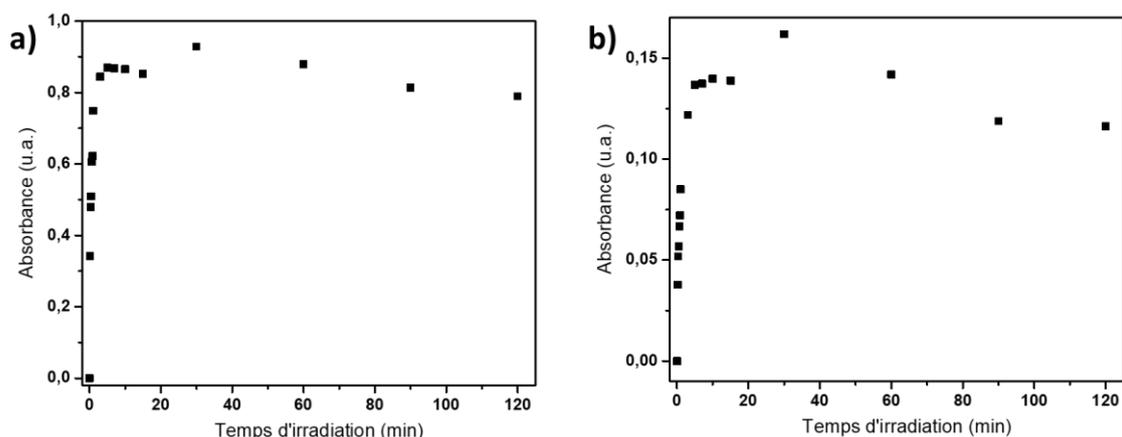


Figure III.101 : Evolution de l'absorbance au cours du temps d'irradiation. a) à 1 eV (1200 nm), b) à 2 eV (600 nm).

L'allure générale des courbes est proche de celles précédemment obtenues au cours de l'irradiation à 254 nm avec une très forte augmentation de l'absorbance dans les premières minutes d'irradiation. L'irradiation à 325 nm permet d'accélérer la réactivité du film, quelques secondes d'irradiations à l'aide du laser équivalent à plusieurs minutes d'irradiation avec la lampe. Ainsi, cette mesure permet de connaître la réactivité du film s'il avait été irradié plusieurs heures avec la lampe UV. On remarque qu'au bout de 30 minutes d'irradiation le film semble se relaxer. Une hypothèse pour expliquer cette relaxation est qu'une fois le film photoréduit au « maximum » (saturation), les ions W^{5+} de surface tendent à se réoxyder avec le dioxygène de l'air ambiant. Ce phénomène peut s'apparenter à celui préalablement observé lors de l'étude du film « sandwich » sous irradiation avec la lampe UV, une étude pour laquelle nous avons observé une diminution de l'absorbance après une heure d'irradiation liée à la réoxydation du film de WO_{3-x} par la diffusion d'ions oxygènes issus de la couche de Ta_2O_5 . On remarque également qu'après plus de 1h30 d'irradiation le film semble avoir atteint un régime d'équilibre entre la création des ions W^{5+} et la réoxydation (très faible variation de l'absorbance au-delà de 1h30 d'irradiation).

b) Réversibilité

Après avoir étudié le comportement photochromique du film en fonction du temps d'irradiation, nous nous sommes intéressés à sa réversibilité. Les données de la littérature rapportent que la cinétique de réversibilité est très lente lorsque le produit est uniquement laissé dans un environnement sombre pour se relaxer et qu'il est nécessaire de chauffer le

film à 80°C – 100°C sous air ou sous ozone pour obtenir une relaxation complète [22]– [24]. Ici nous avons décidé de laisser le film précédemment irradié 2h (légèrement au-delà du temps de saturation) à température ambiante dans le spectrophotomètre Cary 5000 et d’effectuer un spectre de transmission de 200 nm à 2000 nm toutes les heures. Les spectres de transmission ainsi obtenus sont représentés en Figure III.102.

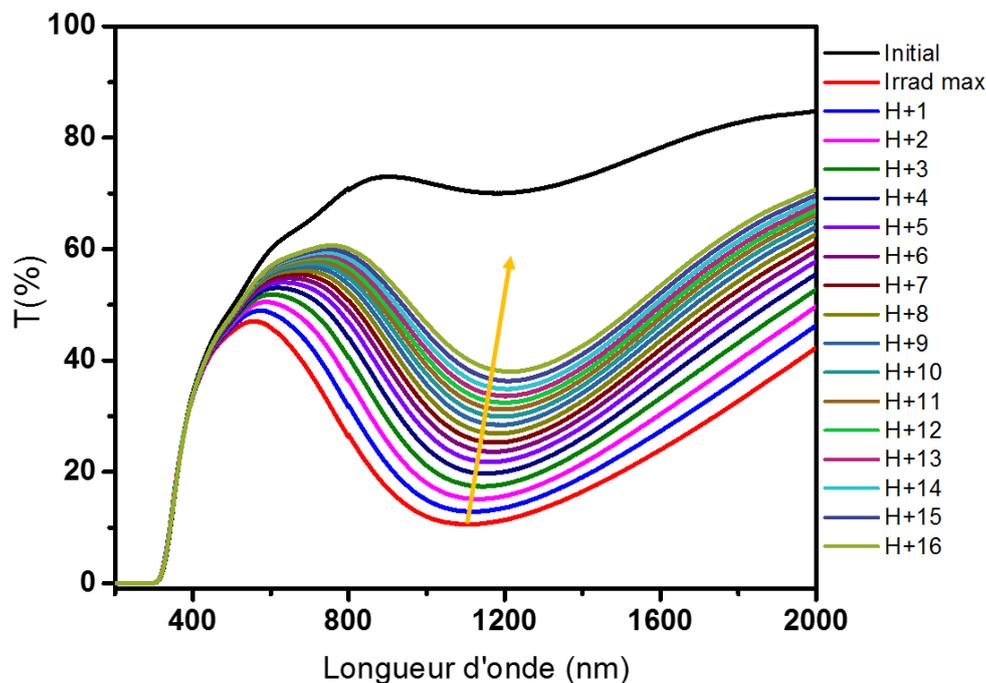


Figure III.102 : Evolution des spectres de transmission du film préalablement irradié à 325 nm après plusieurs heures sans irradiation.

On remarque que le film revient progressivement à son état initial cependant le temps nécessaire à un retour total semble long, l’écart entre le spectre obtenu après avoir attendu 16 heures et le spectre de l’état initial étant encore « grand » avec une différence de 32% de transmission à 1200 nm. La Figure III.103 montre l’évolution de l’absorbance au cours de la relaxation du film.

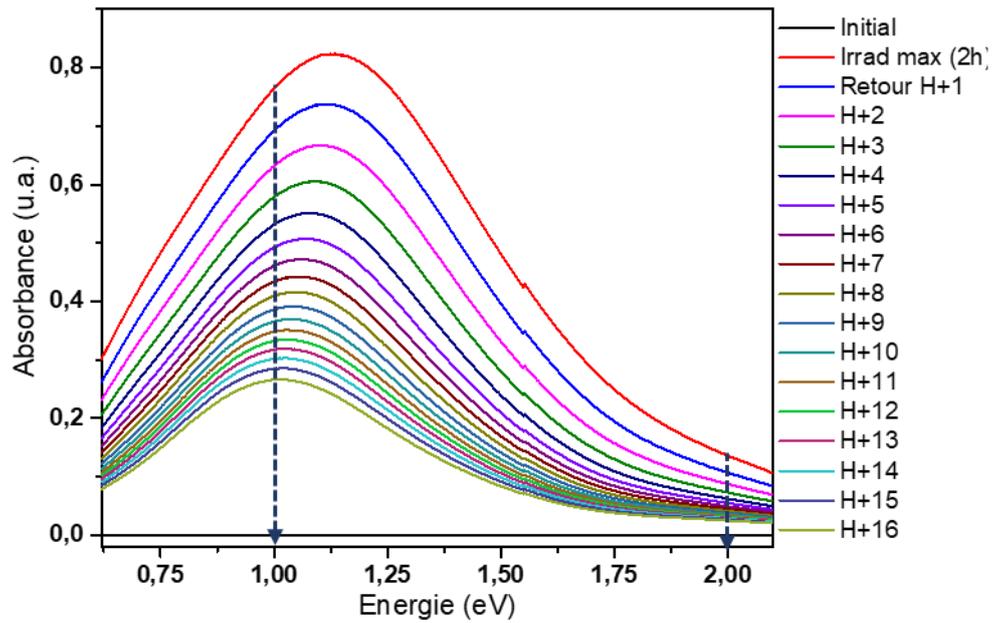


Figure III.103 : Evolution de l'absorbance du film de WO_{3-x} seul après 2h d'irradiation à l'aide du laser à 325 nm.

L'absorbance semble diminuer rapidement dans les premières heures qui suivent l'arrêt de l'irradiation, puis, la diminution semble ralentir. Comme pour la coloration, le phénomène de décoloration du film étudié après coloration jusqu'à saturation semble suivre une évolution en fonction du temps qui peut être définie par la somme de deux composantes de cinétique distinctes. Le suivi de la variation de l'absorbance à 1 eV (1200 nm) et à 2 eV (600 nm) représenté en Figure III.104 permet de mieux appréhender ces variations d'absorbance.

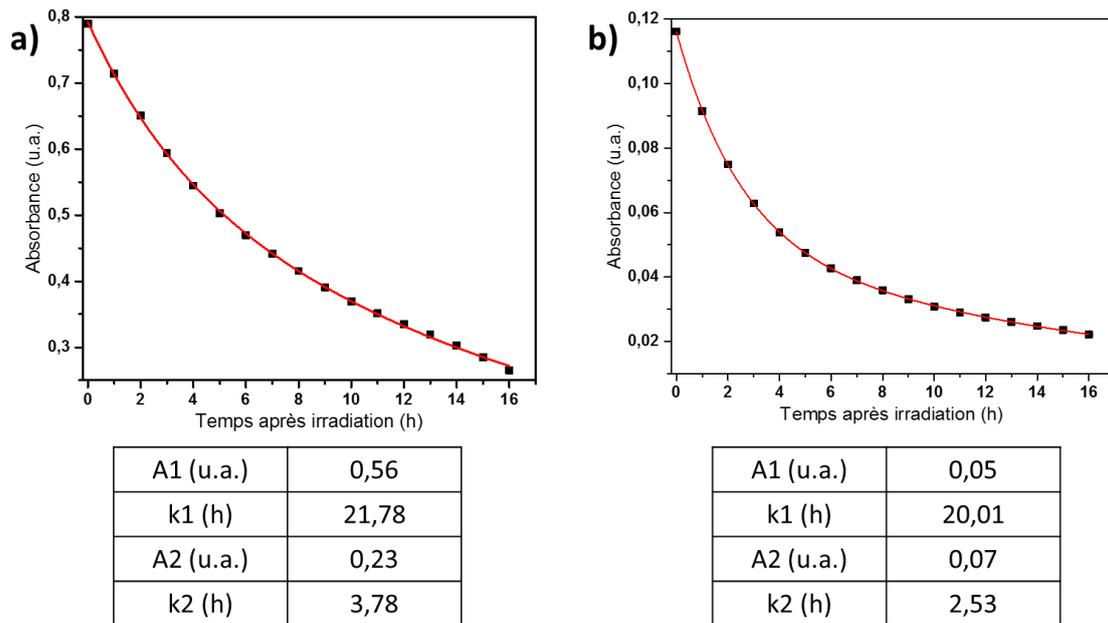


Figure III.104 : Evolution de l'absorbance au cours du temps après plusieurs heures sans irradiation à 325 nm. a) à 1 eV (1200 nm), b) à 2 eV (600 nm). Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.

La variation de l'absorbance à 1 eV (1200 nm) et à 2 eV (600 nm) du film irradié au laser à 325 nm a été simulée à partir de l'équation suivante :

$$y = A_1 \times \exp\left(-\frac{t}{k_1}\right) + A_2 \times \exp\left(-\frac{t}{k_2}\right) \quad (III.5)$$

Les allures des courbes à 1 eV et 2 eV sont semblables et on constate que la cinétique de réversibilité est équivalente aux deux longueurs d'ondes. En effet, pour les deux longueurs d'ondes, les paramètres k_1 et k_2 correspondants aux vitesses de relaxation des phénomènes sont du même ordre de grandeur. Ces deux vitesses caractéristiques sont de l'ordre de la dizaine d'heure pour le premier phénomène de relaxation (phénomène « lent » : paramètres A_1 , k_1) et de l'ordre de l'heure pour le second phénomène (phénomène « rapide » : paramètres A_2 , k_2) et ce à 1 eV comme à 2 eV. Le temps nécessaire au film pour revenir à son état initial semble toutefois très long, et il faut également prendre en considération la possibilité que le film ne retourne jamais à son état initial. Le phénomène de réoxydation de W^{5+} en W^{6+} par le dioxygène de l'air est donc très lent comparé à la réduction de W^{6+} en W^{5+} . Clairement et logiquement, la réoxydation est limitée par des phénomènes diffusifs : que l'on envisage une réoxydation par le dioxygène de l'air ou, quand bien même nos expériences aient eu tendance à réfuter cette hypothèse, par recombinaison de protons insérés au sein de nos structures avec, par

exemple, les molécules de vapeur d'eau environnantes, il est clair que le phénomène de réoxydation opère à l'interface film/atmosphère et doit s'étendre au cœur du matériau par phénomène diffusif.

III.3.2.2. Film à 4 couches de WO_{3-x} + 1 couche de Ta_2O_5

Comme précédemment avec le film de WO_{3-x} seul le film sandwich de $WO_{3-x} + Ta_2O_5$ a été irradié à l'aide du laser continu Hélium Cadmium à 325nm.

a) Irradiation

Le film a donc été irradié à plusieurs reprises et une mesure de transmission a été réalisée après chaque irradiation, les spectres de transmission sont représentés en Figure III.105.

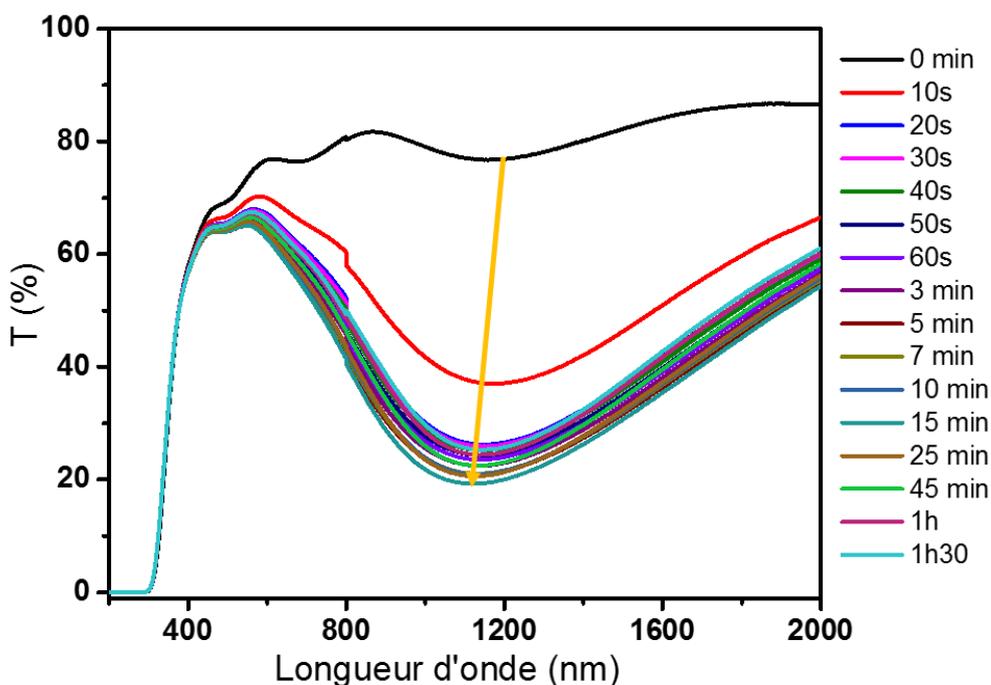


Figure III.105 : Evolution des spectres de transmission du film sandwich au cours de l'irradiation par un laser à 325 nm.

Le film réagit très fortement après 10 secondes d'irradiation avec une transmission qui diminue de presque 40% à 1200 nm, on remarque encore un saut de plus de 10% entre 10 secondes et 20 secondes. Après cela la transmission diminue progressivement jusqu'à 15 minutes avant de remonter à partir de 25 minutes comme précédemment avec l'irradiation à 254 nm. Contrairement à l'irradiation avec la lampe UV, on remarque que la bande à environ 1200 nm semble se décaler légèrement vers les plus basses longueurs d'onde au

cours de l'irradiation. La Figure III.106 représente l'évolution de l'absorbance du film au cours du temps d'irradiation en fonction de l'énergie.

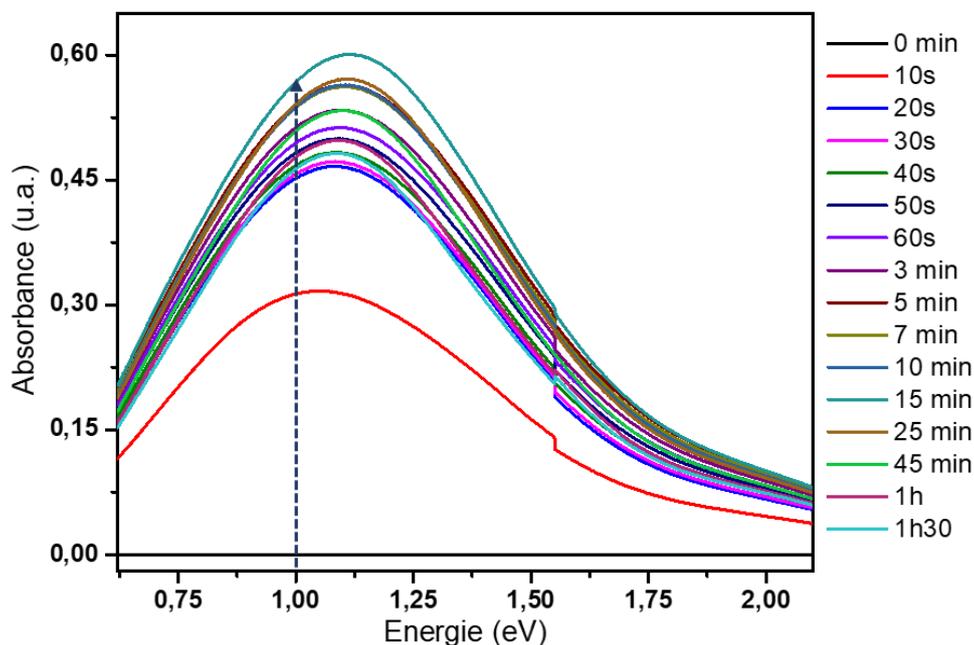


Figure III.106 : Evolution de l'absorbance du film de type « sandwich » au cours de l'irradiation par le laser 325 nm.

L'absorbance augmente jusqu'à 20 minutes d'irradiation avant de diminuer progressivement. Comme précédemment pour le film de WO_{3-x} seul, on remarque que la valeur maximale d'absorbance obtenue est significativement supérieure à celle obtenue au cours de l'irradiation à 254 nm ($A_{max} = 0,21$ à 254 nm). Notons que la valeur maximale d'absorbance atteinte n'est que de 0,6 autour de 1,1 eV pour une valeur de 0,8 pour le film seul : ainsi, comme pour l'étude avec la lampe UV, le film se comporte comme une barrière à la photoréduction, (mais cela dans des proportions moindres que lors de l'étude précédente avec la lampe).

Afin d'évaluer le comportement du film au cours de l'irradiation à 325 nm l'évolution de l'absorbance à 1 eV (1200 nm) est représentée en Figure III.107.

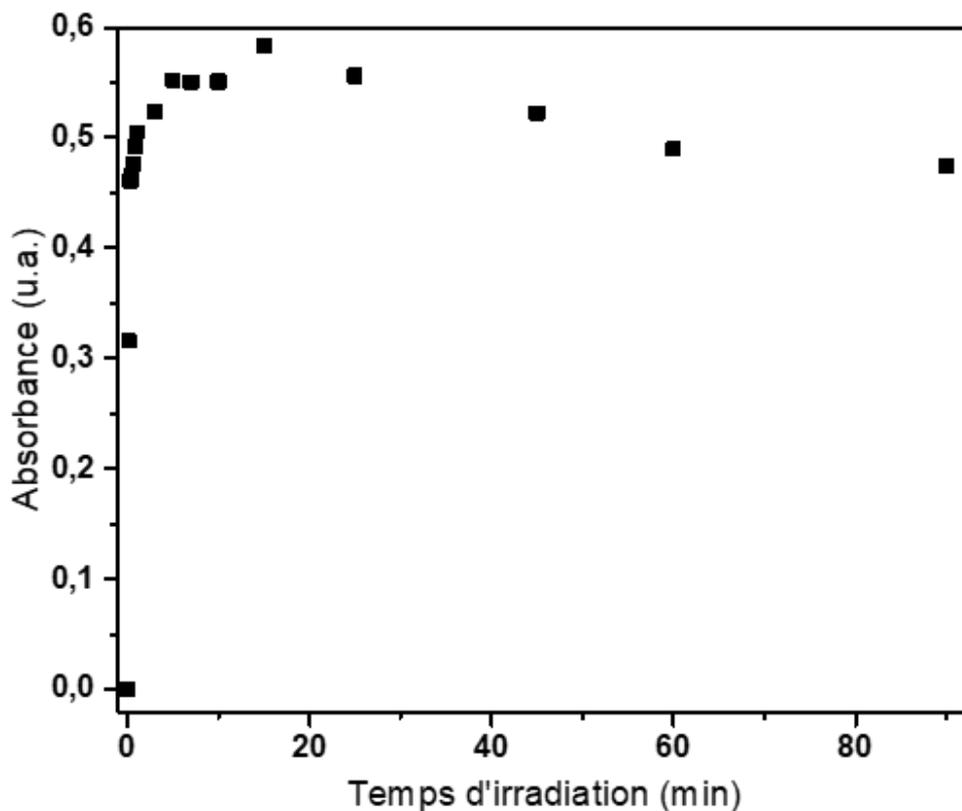


Figure III.107 : Evolution de l'absorbance du film sandwich à 1 eV (1200 nm), au cours de l'irradiation à 325 nm.

L'irradiation à 325 nm amplifie grandement l'augmentation de l'absorbance et donc la création d'ions W^{5+} . La même supposition que pour le film de WO_{3-x} seul concernant sa plus grande réactivité lors de l'irradiation à 325 nm peut être faite à savoir que la fluence du laser rend le film plus réactif. L'allure générale des courbes reste toutefois similaire à celle du film irradié avec la lampe avec une augmentation de la coloration selon une exponentielle dans les 15 premières minutes d'irradiation, suivie d'une redescende de l'absorbance (décoloration) après 25 minutes. L'irradiation laser permet de saturer très rapidement le film en ions W^{5+} , et « laisse donc tout le temps » d'observer le phénomène de réoxydation postérieur à la saturation avec en fin d'irradiation au-delà de 60 minutes, une stabilisation du phénomène (compensation des mécanismes de création et de réoxydation).

b) Réversibilité

L'étude de la réversibilité a été réalisée de la même façon que précédemment, le film est irradié au-delà de la saturation (1h30) puis est laissé dans le spectrophotomètre pour

réaliser une mesure toutes les heures. La Figure III.108 représente l'évolution des spectres de transmission au cours de la relaxation et la Figure III.109 retrace l'évolution de l'absorbance au cours de la relaxation du film.

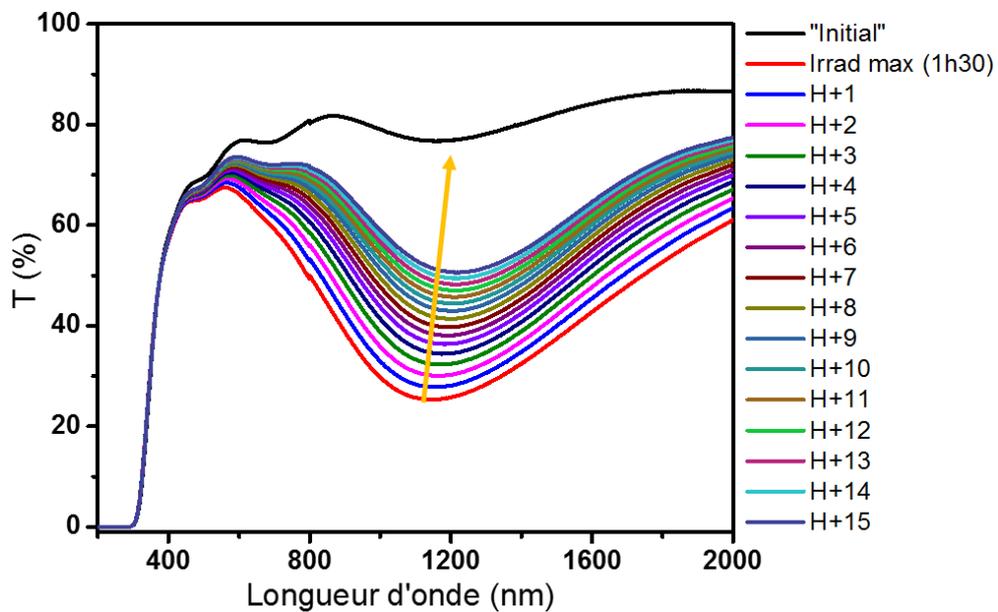


Figure III.108 : Evolution des spectres de transmission du film sandwich préalablement irradié à 325 nm après plusieurs heures sans irradiation.

Le film revient progressivement à son état initial mais le temps nécessaire à un retour total semble long, l'écart entre le spectre obtenu après avoir attendu 15 heures et le spectre de l'état initial étant de 26% de transmission à 1200 nm.

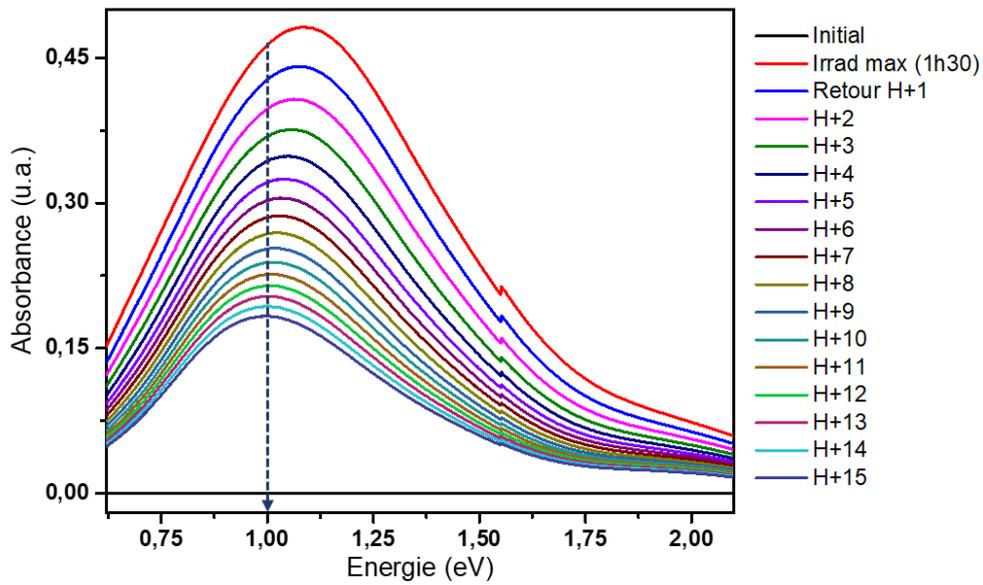


Figure III.109 : Evolution de l'absorbance du film type « sandwich » au cours de la relaxation après 1h30 d'irradiation par le laser 325 nm.

La Figure III.109 montrant l'évolution de l'absorbance au cours de la relaxation semble montrer que la diminution de l'absorbance ralentie après quelques heures. Cette observation est confirmée par le suivi de la relaxation du film sandwich au cours du temps à 1 eV (1200 nm) représenté en Figure III.110.

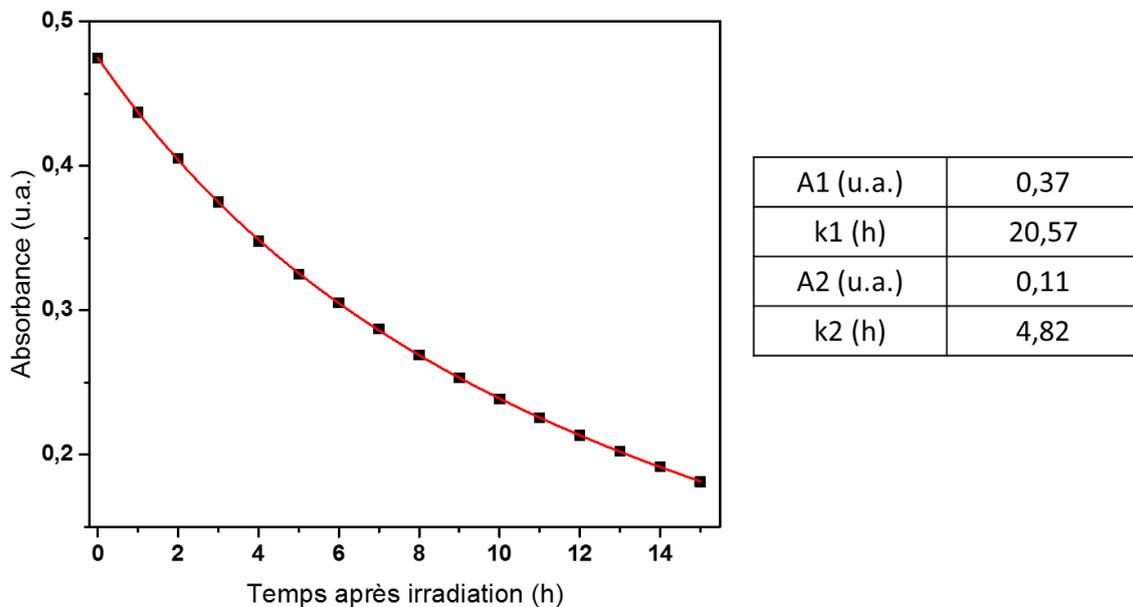


Figure III.110 : Evolution de l'absorbance du film sandwich à 1 eV (1200 nm) au cours du temps après plusieurs heures sans irradiation à 325 nm. Les erreurs sur les simulations sont estimées à environ 10%.

L'absorbance à 1 eV (1200 nm) au cours de la réversibilité évolue selon l'Equation III.5. La relaxation du film sandwich se produit donc selon deux phénomènes de cinétiques différentes. Le premier phénomène se relaxe rapidement, dans les 5 premières heures (influence principale des paramètres A_2 et k_2), puis le second phénomène prend le dessus avec une cinétique très lente (influence majoritaire des paramètres A_1 et k_1) qui ne permet pas au film de revenir à son état initial après 15h sans irradiation. On remarque toutefois que les valeurs des paramètres k (environ 20h pour k_1 et 4h pour k_2) sont très proches entre ce film de type sandwich et le film de WO_{3-x} seul ; cela pourrait signifier que les cinétiques de relaxation sont équivalentes et donc que le Ta_2O_5 n'influe que légèrement sur la vitesse de décoloration (de réoxydation) du film de WO_{3-x} .

III.3.3. Conclusion sur le photochromisme

Cette étude sur le photochromisme des films de WO_{3-x} seuls et des films sandwich de $WO_{3-x} + Ta_2O_5$ a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes marquants, encore très peu étudiés dans la littérature.

Concernant le film de WO_{3-x} seul :

- Le photochromisme de nos films est « puissant », avec des contrastes optiques entre état coloré/décoloré bien plus important que ceux répertoriés jusqu'à maintenant.
- Le photochromisme des films seuls semble présenter, au niveau de l'origine de sa coloration, un mélange de comportements « polaronique » et « plasmonique ».
- L'irradiation à la lampe UV de 254 nm fait réagir le film dans les domaines de l'infrarouge et du visible et colore le film en bleu foncé. Le photochromisme se décompose en deux phénomènes associés à deux cinétiques différentes : une réactivité surfacique du film rapide (quelques minutes) et une réactivité de diffusion dans le volume du film plus lente (quelques heures).
- Le film présente un photochromisme réversible alors que dans la littérature, le photochromisme des oxydes de tungstène est majoritairement reporté comme irréversible. Ici, le photochromisme présent dans les films est réversible et ce sans avoir à traiter le film d'une quelconque façon (ni traitement thermique, ni exposition à un gaz oxydant), même si, d'un autre côté, les cinétiques de décoloration sont lentes.

- Le taux d'humidité contenue dans l'atmosphère au cours de l'irradiation n'a que très peu d'influence sur la réactivité finale du film. Ainsi, le phénomène de photo-réduction du W^{6+} en W^{5+} observé ici, sur nos films de particules nanométriques déjà sous-stœchiométriques avant irradiation, ne semble pas accompagné d'une contre-oxydation impliquant des protons. Tout laisse penser ici à un simple « dégazage » d'anions O^{2-} en dioxygène.
- L'étude du vieillissement d'un film par irradiation successive semble montrer que le film est robuste à des cyclages coloration/décoloration avec seulement une perte de moins de 1% de transmission après 3 cycles (valeur prise à 1200 nm).
- La très forte fluence du laser par rapport à la lampe UV (fluence 200 fois supérieure) a permis d'augmenter grandement la réactivité du film jusqu'à atteindre une « saturation » très rapide du film en ions W^{5+} . L'étude de la réversibilité a permis d'établir que deux phénomènes régissent la relaxation (décoloration) du film et qu'ils possèdent des cinétiques très lentes (de quelques dizaines d'heures pour le premier phénomène à quelques heures pour le second phénomène).

Concernant l'étude complémentaire portant sur les films « sandwich » $WO_{3-x} + Ta_2O_5$, et en comparaison aux films seuls, nous proposons de retenir que :

- L'irradiation à 254 nm fait réagir le film essentiellement dans le domaine du proche infrarouge. L'absorbance du film à 1 eV (1200 nm) s'accroît dans les 20 premières minutes d'irradiation, puis, après ce temps, l'absorbance diminue. Une hypothèse est que ce film présente à la fois la réduction photo-induite du W^{6+} en W^{5+} et une réoxydation du W^{5+} liée à la présence du Ta_2O_5 qui est donneur en O^{2-} . Les dé-sommations ont permis de mettre en avant que le photochromisme dans ce type de film se décompose uniquement en deux phénomènes. Il semblerait donc que, dans le cas d'une irradiation à faible fluence, la présence de Ta_2O_5 en surface de WO_{3-x} réduise la réactivité de l'oxyde de tungstène et limite l'apparition du troisième phénomène haute énergie visible pour les longs temps d'irradiation dans les films de WO_{3-x} seul (phénomène que l'on a attribué comme étant lié à la création d'électrons libres au cours de l'irradiation : le phénomène plasmonique est donc masqué).
- L'irradiation à l'aide du laser à 325 nm accroît la réactivité du film mais ne permet pas d'éviter la compétition entre réduction et oxydation des cations

tungstène. Comme dans le cas du film de WO_{3-x} seul, la cinétique de réversibilité se décompose en deux phénomènes. De plus, les temps caractéristiques de ces deux phénomènes sont très proches de ceux observés avec le film de WO_{3-x} seul c'est-à-dire, un premier phénomène présentant une cinétique d'une vingtaine d'heures et un deuxième phénomène possédant une cinétique de quelques heures. La propension des films à se réoxyder ne semble donc que peu influencée par la présence de Ta_2O_5 .

Les films de WO_{3-x} seuls et les films sandwich de $\text{WO}_{3-x} + \text{Ta}_2\text{O}_5$ possèdent donc des propriétés photochromiques qu'il n'est pas abusif de qualifier extraordinaire (au sens premier du terme) : avec des contrastes exceptionnels entre coloration et décoloration mais aussi avec une réversibilité (au moins partielle) qui ne nécessite pas de traitement particulier (thermique ou chimique oxydant). Il est fort probable que cette réactivité, toute particulière, ainsi que cette réversibilité soient liées aux différentes caractéristiques très particulières de nos oxydes pulvérulents de départ : présence de W^{5+} en quantité significative et très grande surface spécifique (cristallites nanométriques) qui auraient tendance à améliorer la réactivité des films comme l'ont déjà annoncé Bechinger *et al.* en 1993 [25].

Conclusion du chapitre

Les particules élaborées par voie polyol, traitées thermiquement et remises en suspension dans l'éthanol ont permis d'obtenir des films épais (1 μm) par la technique de doctor blade. Bien que possédant une surface avec de nombreux défauts, les films ainsi obtenus adhèrent bien au substrat verre/ITO permettant de réaliser des mesures électrochimiques. Ces mesures ont mis en évidence les différences de comportement électrochimique entre les particules sous-stœchiométriques de WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon et les particules stœchiométriques de WO_3 -air. En effet, bien que la littérature rapporte la bonne électroactivité de films de WO_3 stœchiométrique, nous avons montré, dans cette étude, que des films issus de particules sous-stœchiométriques possédaient une réactivité électrochimique bien plus importante que les films issus de particules stœchiométriques. De même, seul le film issu de WO_{3-x} -brut est électrochromique avec un changement de couleur du blanchâtre au bleu foncé lors de l'insertion des ions lithium.

Nous avons par la suite concentré nos efforts sur des films minces (quelques centaines de nanomètres) mis en forme par dip-coating à partir d'une suspension de WO_{3-x} -brut dans l'éthanol sans séchage préalable des particules. L'étude des suspensions nous a permis de mettre au point un protocole permettant d'améliorer la qualité de la suspension par un traitement à l'acide des particules et également de déterminer la concentration massique optimal à l'obtention de films photosensibles transparents. L'élaboration de films composites « classiques » à partir d'une suspension de WO_{3-x} -brut dans l'éthanol introduite dans un sol de Ta_2O_5 s'est avérée peu concluante, les films ainsi obtenus étant très diffusants, ces films doivent toutefois pouvoir être optimisés par une étude des interactions entre les particules de WO_{3-x} -brut et le sol de Ta_2O_5 . Par la suite, la réalisation de films composites « sandwichs » obtenus à partir d'une superposition de couches de WO_{3-x} -brut recouvertes d'une couche de Ta_2O_5 a permis l'amélioration des propriétés optiques des films de WO_{3-x} -brut seuls en les rendant plus transparents grâce à un remplissage des pores et un lissage de la surface du film par le Ta_2O_5 .

L'étude des propriétés photochromes des films de WO_{3-x} seuls et des films sandwich a révélé une différence de comportement entre les deux types de films. L'irradiation des films de WO_{3-x} seuls soit par une lampe UV à 254 nm soit par un laser continu à 325 nm fait réagir les films dans les domaines du proche infrarouge et dans le domaine du visible, menant alors à une forte coloration bleue du film. En revanche, la même irradiation réalisée sur les films de $\text{WO}_{3-x} + \text{Ta}_2\text{O}_5$ entraîne une réaction du film uniquement dans le

proche infrarouge et de manière moins prononcée. Dans le cas des films sandwich l'interaction entre WO_{3-x} et Ta_2O_5 entraîne une recombinaison des paires électrons-trou limitant ainsi la photoréactivité des films. Les études cinétiques ont montré que pour les films de WO_{3-x} seuls la réduction des W^{6+} en W^{5+} s'opérait avec deux cinétiques, l'une étant très rapide (minutes) et l'autre plus lente (heure). En revanche, dans le cas du film sandwich, la photoréduction de W^{6+} en W^{5+} s'accompagne également d'une réoxydation des ions tungstène par l'oxygène contenue dans Ta_2O_5 , rendant ainsi, la mise en équation est plus complexe. L'étude de la réversibilité du photochromisme a prouvé qu'il était possible de faire revenir partiellement les films à leur état initial sans avoir à effectuer un traitement thermiquement ou bien à exposer les films à une atmosphère plus oxydante que l'air. Les études cinétiques ont de plus révélées que la réversibilité des films est régie par deux phénomènes de cinétique lente (ordre des heures) et que le Ta_2O_5 n'accélère pas la réoxydation du film.

Références

- [1] A. V. Aleksandrov, N. N. Gavrilova, et V. V. Nazarov, « Colloid chemical properties of hydrated tungsten trioxide hydrosols », *Colloid J*, vol. 79, n° 3, p. 303-309, mai 2017.
- [2] M. Anik et T. Cansizoglu, « Dissolution kinetics of WO_3 in acidic solutions », *J Appl Electrochem*, vol. 36, n° 5, p. 603-608, mai 2006.
- [3] S. Bera, G. Udayabhanu, R. Narayan, et T. Rout, « Methodologies of Application of Sol-Gel Based Solution onto Substrate: A Review », *Journal of Coating Science and Technology*, vol. 3, p. 0-0, mai 2016.
- [4] V. Lazarus et L. Pauchard, « From craquelures to spiral crack patterns: influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation », *Soft Matter*, vol. 7, n° 6, p. 2552-2559, 2011.
- [5] A. Díaz-Parralejo, A. L. Ortiz, R. Caruso, et F. Guiberteau, « Effect of type of solvent alcohol and its molar proportion on the drying critical thickness of ZrO_2 -3mol% Y_2O_3 films prepared by the sol-gel method », *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n° 11, p. 3540-3545, févr. 2011.
- [6] R. Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon », *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, vol. 16, n° 12, p. 1214-1222, déc. 1983.
- [7] K. Bedoud, R. Graine, et H. Merabet, « Propriétés Optique de TiO_2 et Application de la Méthode de Swanepoel pour la Détermination de l'Épaisseur Optique et de l'Indice de Réfraction », p. 4, 2018.
- [8] F. E. Ghodsi et F. Z. Tepehan, « Heat treatment effects on the optical properties of Sol-gel Ta_2O_5 thin films », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 59, n° 4, p. 367-375, nov. 1999.
- [9] G. A. Al-Jumaily et S. M. Edlou, « Optical properties of tantalum pentoxide coatings deposited using ion beam processes », *Thin Solid Films*, vol. 209, n° 2, p. 223-229, mars 1992.
- [10] M. Deepa, T. K. Saxena, D. P. Singh, K. N. Sood, et S. A. Agnihotry, « Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 10, p. 1974-1989, févr. 2006.
- [11] C. G. Granqvist, « Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998 », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 60, n° 3, p. 201-262, janv. 2000.
- [12] C. G. Granqvist, M. A. Arvizu, İ. Bayrak Pehlivan, H.-Y. Qu, R.-T. Wen, et G. A. Niklasson, « Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review », *Electrochimica Acta*, vol. 259, p. 1170-1182, janv. 2018.
- [13] G. A. Niklasson et C. G. Granqvist, « Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these », *J. Mater. Chem.*, vol. 17, n° 2, p. 127-156, déc. 2006.
- [14] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier, 1995.
- [15] A. Danine *et al.*, « Room Temperature UV treated WO_3 thin films for electrochromic devices on paper substrate », *Electrochimica Acta*, vol. 129, p. 113-119, mai 2014.

- [16] O. F. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur, et G. Brandt, « Dependence of WO₃ Electrochromic Absorption on Crystallinity », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, n° 5, p. 749-753, janv. 1977.
- [17] Y. Shigesato, « Photochromic Properties of Amorphous WO₃ Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° 7R, p. 1457, juill. 1991.
- [18] Y. S. Zou *et al.*, « Structural and optical properties of WO₃ films deposited by pulsed laser deposition », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 583, p. 465-470, janv. 2014.
- [19] M. Deepa, A. K. Srivastava, et S. A. Agnihotry, « Influence of annealing on electrochromic performance of template assisted, electrochemically grown, nanostructured assembly of tungsten oxide », *Acta Materialia*, vol. 54, n° 17, p. 4583-4595, oct. 2006.
- [20] A. I. Gavriluk, « Aging of the nanosized photochromic WO₃ films and the role of adsorbed water in the photochromism », *Applied Surface Science*, vol. 364, p. 498-504, févr. 2016.
- [21] B. Liu *et al.*, « Proton exchange growth to mesoporous WO₃·0.33H₂O structure with highly photochromic sensitivity », *Materials Letters*, vol. 91, p. 334-337, janv. 2013.
- [22] J. Wei, X. Jiao, T. Wang, et D. Chen, « The fast and reversible intrinsic photochromic response of hydrated tungsten oxide nanosheets », *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, n° 29, p. 7597-7603, juill. 2015.
- [23] S. Wang, W. Fan, Z. Liu, A. Yu, et X. Jiang, « Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 2, p. 191-212, janv. 2018.
- [24] Y. Zhou, A. Huang, S. Ji, H. Zhou, P. Jin, et R. Li, « Scalable Preparation of Photochromic Composite Foils with Excellent Reversibility for Light Printing », *Chemistry – An Asian Journal*, vol. 13, n° 4, p. 457-462, 2018.
- [25] C. Bechinger, G. Oefinger, S. Herminghaus, et P. Leiderer, « On the fundamental role of oxygen for the photochromic effect of WO₃ », *Journal of Applied Physics*, vol. 74, n° 7, p. 4527-4533, oct. 1993.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a été dédié à l'étude de particules d'oxyde de tungstène WO_{3-x} . Les propriétés « X-chromiques » de ces oxydes sous forme de poudre et sous forme de films épais et minces ont été analysées dans les domaines de l'ultraviolet, du visible et du proche infrarouge.

Dans un premier temps, il a été montré que l'hydrolyse forcée de l'hexachlorure de tungstène dans un mélange de diéthylène glycol et d'eau distillée permettait l'obtention de particules d'oxyde de tungstène aux caractéristiques physico-chimiques intéressantes. Les particules ainsi obtenues sont sphériques, nanométriques et présentent une sous-stœchiométrie en oxygène. Des traitements thermiques sous atmosphère pauvre en oxygène (argon) et sous atmosphère riche en oxygène (air) ont montré la possibilité de réduire davantage l'oxyde de tungstène, avec création d'électrons libres, ou bien de l'oxyder jusqu'à stabiliser un composé stœchiométrique. Ce changement d'état d'oxydation s'accompagne d'un changement de structure, de morphologie et des propriétés optiques du matériau, la coloration des poudres variant du jaune au noir en passant par des tonalités bleues. En effet, en sortie de synthèse, les particules bleues possèdent une structure pseudo-cubique ($Pm-3m$) et absorbent les UV et les infrarouges tout en laissant une petite fenêtre de réflectance dans le visible. Au cours du traitement thermique sous argon, les particules conservent la structure pseudo-cubique mais la formation d'électrons libres rend le matériau noir et totalement absorbant. Enfin, le recuit sous air fait grossir les particules de 5 nm environ à une cinquantaine de nanomètres ; de plus, ces dernières particules changent de structure et deviennent monoclinique ($P2_1/n$) qui est la structure stable à température ambiante pour WO_3 . Du point de vue des propriétés optiques, les particules après recuit sous air deviennent jaune et présentent une absorption très légère dans le proche infrarouge et une fenêtre de réflexion quasi complète dans le visible. A partir de ces trois produits nous avons tenté de déterminer qu'elle pouvait être la valeur de la sous-stœchiométrie en oxygène dans ces trois composés de référence à l'aide de différentes techniques que sont la RPE, l'XPS, le dosage iodométrique ou encore une mesure magnétique par SQUID. Ces différentes techniques de caractérisation nous ont permis de mettre en avant la difficulté de déterminer précisément le taux de W^{5+} dans nos matériaux, mais ce taux a pu être encadré entre 1% et 10%, avec une sous-stœchiométrie quasiment nulle pour les poudres obtenues après

recuit sous air WO_3 -air, intermédiaire pour les poudres simplement séchées : WO_{3-x} -brut et forte pour les poudres issues du traitement sous argon : WO_{3-x} -argon.

A partir de ces composés de référence nous avons par la suite mis en place un protocole de recuit consistant à modifier la pression partielle d'oxygène dans le but de déterminer comment l'atmosphère de recuit pouvait influencer les propriétés optiques des poudres. Les différents tests ont montré que pour des atmosphères pauvres en oxygène, comme dans le cas d'un recuit sous argon ($P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ bar) ou dans le cas d'un recuit à 10^{-4} bar, les poudres obtenues cristallisaient dans une structure pseudo-cubique Pm-3m , étaient très sombres, possédaient des électrons libres et absorbaient très fortement toutes les longueurs d'ondes UV-visible-PIR. En revanche, dès lors que les échantillons étaient soumis à des atmosphères plus riches en oxygène (à partir de $P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ bar et jusqu'à l'air), ceux-ci cristallisaient dans la structure monoclinique $\text{P2}_1/\text{n}$, étaient de couleur jaune pâle et présentaient une absorption dans l'infrarouge pouvant être modulée. Ces différents recuits nous ont donc permis de mettre en avant la possibilité de moduler, « à façon », les propriétés d'absorption dans l'infrarouge de nos composés via la maîtrise des traitements thermiques choisis, en contrôlant l'atmosphère et la température.

Une dernière partie de l'étude sur poudre s'est portée sur leurs propriétés photochromiques. Ainsi, nous avons observé un changement de couleur de nos composés lorsque ceux-ci étaient irradiés sous une lampe UV à 254 nm. Le produit jaune issu d'un traitement thermique à 10^{-3} bar devenait légèrement verdâtre, tandis que le produit issu de la synthèse bleu pâle devenait bleu foncé. De plus, l'étude de la réversibilité réalisée sur l'échantillon WO_{3-x} -brut a montré une aptitude particulière de cet échantillon à reprendre sa coloration initiale par une simple exposition à l'air ambiant pendant quelques heures.

Enfin, la réalisation de films épais et minces a ouvert de nouvelles possibilités, notamment du point de vue de la mesure les propriétés électrochimiques et photochromique de nos matériaux. Les mesures électrochimiques ont mis en avant la très grande différence de réactivité entre les particules stœchiométriques WO_3 -air et sous-stœchiométriques WO_{3-x} -brut et WO_{3-x} -argon. En effet, les films issus des produits sous-stœchiométriques possèdent une très bonne électroactivité avec des temps de commutation assez rapides associés à une bonne cyclabilité d'insertion/désinsertion d'ions lithium au sein de ces structures, alors que le film issu de la poudre WO_3 -air réagit très peu aux tentatives

d'insertion d'ions lithium. De plus, nous avons constaté que le film issu de la poudre WO_{3-x} -brut présentait un contraste optique intéressant allant du blanchâtre au bleu foncé lors de l'application du champ électrique ouvrant aux réactions d'oxydo-réductions à l'origine de ce caractère fortement électrochrome.

En vue de réaliser les films minces par « dip-coating », la suspension de WO_{3-x} dans l'éthanol a dû être optimisée. Pour ce faire, la surface des particules a tout d'abord été protonée afin de limiter leur agrégation et ainsi obtenir des films les plus transparents possible. Dans un second temps, une étude sur la concentration massique optimale en particules dans la suspension a été effectuée en réalisant différents films à partir de suspensions plus ou moins concentrées en particules et en évaluant la transparence des films par des mesures de transmission. A partir de cette étude, nous avons établi que la concentration qui nous permettait de déposer le plus de matière tout en conservant une bonne transparence des films était de l'ordre de 90 g/L. Dans le même temps, des films de Ta_2O_5 , élaborés par le procédé sol-gel, ont été mis au point et caractérisés par des mesures de transmission afin d'obtenir une matrice amorphe, transparente à partir de 300 nm et d'indice de réfraction proche de WO_3 pour réaliser des matériaux « composites » (matrice amorphe - nanoparticules cristallines). A partir de ces deux matériaux de base (suspension de WO_{3-x} protonée et sol de tantale) nous avons réalisés deux types de films minces : des films multicouches de WO_{3-x} seuls et des films « sandwich » de WO_{3-x} recouverts d'une couche de Ta_2O_5 . Ces deux types de films nous ont alors permis de caractériser le comportement photochrome de nos matériaux. Pour cela, les films ont été irradiés à l'aide d'une lampe UV d'une part, et d'un laser UV émettant à 325 nm permettant d'atteindre de plus haute fluence d'autre part. Une différence de comportement photochromique entre les deux types de films a été observée. Dans les deux cas, on observe une forte augmentation de l'absorbance dans le proche infrarouge avec, dans le cas du film WO_{3-x} seul, deux cinétiques de photoréduction des ions W^{6+} en W^{5+} , l'une étant rapide (minutes) et l'autre plus lente (heures) ; et dans le cas du film de $\text{WO}_{3-x} + \text{Ta}_2\text{O}_5$ une photoréduction des ions tungstène accompagnée d'une réoxydation associée à la présence de Ta_2O_5 . Le film de WO_{3-x} seul présente une bande d'absorption dans le domaine visible qui aboutit à un matériau bleu foncé après irradiation, contrairement au film « sandwich » qui absorbe très peu dans cette région du spectre et reste par conséquent incolore. De plus, les études sur la réversibilité de ce caractère photochrome, déjà exalté en termes de contraste optique par rapport aux données de la

littérature sur des films d'oxydes de tungstène, ont montré que nos films se réoxydaient progressivement lorsqu'ils étaient laissés à l'air libre (la réoxydation étant associée à une décoloration) et cela sans traitement thermique ou chimique additionnel, ce qui est inédit par rapport aux données répertoriées dans la littérature.

L'obtention de films transparents et présentant un photochromisme réversible à l'air ambiant permet d'imaginer une utilisation de ces films en tant que filtres solaires « intelligents ». Ainsi, deux pistes peuvent être explorées, soit des filtres solaires composés uniquement d'un dépôt de WO_{3-x} seul qui absorbera les infrarouges et présentera également un obscurcissement au cours de l'irradiation, pour panneaux vitrés de « pays chauds ou d'environnement fortement lumineux », soit un dépôt de type « sandwich » présentant une modulation de son absorption des infrarouges au cours de l'insolation mais cette fois sans changement de teinte du matériau, dépôt plus adapté aux « expositions moins lumineuses ». Il serait également intéressant d'approfondir l'étude visant à incorporer les nanoparticules de WO_{3-x} directement dans la matrice de Ta_2O_5 afin d'étudier les propriétés photochromes de matériaux d'architectures variées.

Annexes

Annexes

Annexe 1 : Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation physico-chimique permettant de rendre compte de l'organisation de la matière. Elle est très largement utilisée pour la caractérisation des solides cristallisés, bien que des études par DRX soient menées sur des verres et même des liquides. Cette technique permet de remonter à des informations sur la structure des composés cristallisés comme le groupe d'espace, les paramètres de maille, la taille des cristallites mais aussi les positions des atomes dans la maille.

La méthode repose sur l'interaction entre le rayonnement X et la matière. Le rayonnement provoque un déplacement du nuage électronique autour du noyau et induit une réémission d'une onde électromagnétique de même nature par le biais de la diffusion Rayleigh. Ces ondes réémises interfèrent entre elles de manière destructive ou constructive suivant des directions de diffraction données par la relation de Bragg : $2d_{hkl}\sin(\theta)=n\lambda$. Avec d_{hkl} la distance entre deux plans cristallographiques, θ la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le détecteur, n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Les diffractogrammes de routine sont réalisés sur un diffractomètre PANalytical X'pert MDP-PRO à géométrie Bragg-Brentano θ - θ équipé d'un monochromateur arrière graphite, d'un spinner et d'un passeur d'échantillons 3x15 positions. Le rayonnement X est obtenu à partir d'une source de cuivre ($K\alpha$ moyen = 1,5418 Å). La tension de travail est réglée à 45 kV et l'intensité à 40 mA. La collection des données est réalisée pour des angles de diffraction 2θ allant de 8° à 80° et des temps d'acquisition de 30 min. La préparation de l'échantillon consiste à placer le matériau pulvérulent sur un porte-échantillon en aluminium et à tasser la poudre à l'aide d'une lame de verre afin d'assurer la bonne tenue mécanique de la poudre et une bonne reproductibilité des résultats.

L'acquisition de diffractogramme sur de longs temps de comptage permet de réaliser l'affinement de profil par la méthode Le Bail et des positions atomiques par la méthode Rietveld. La méthode Le Bail permet d'obtenir des informations telles que les paramètres

de maille, ainsi que la fonction de profil moyenne des pics de diffraction. Pour cela il est nécessaire de connaître en amont le groupe d'espace, ainsi qu'une estimation des paramètres de maille du matériau étudié. Les paramètres affinés sont ici : le paramètre de maille, le paramètre d'échelle (scale), le paramètre de forme (shape), l'influence de l'appareillage (u,v,w), l'asymétrie des pics, et la position de la surface de l'échantillon (zéro). Le profil des pics de diffraction est affiné à l'aide d'une fonction de type Pseudo-Voigt (PV) qui est une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne (G) et d'une fonction Lorentzienne (L) : $PV = nL + (1-n)G$. L'utilisation de la fonction n°5 du programme FULLPROF permet d'affiner les profils de raies suivant des considérations isotropes. La largeur à mi-hauteur est dépendante de l'angle de diffraction de l'instrument de mesure (loi de Caglioti) et de la taille des cristallites.

Annexe 2 : Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre la variation de masse d'un échantillon au cours d'un cycle thermique. Ces pertes peuvent être liées à des réactions chimiques, une désorption de constituants volatils (ex : départ d'eau), etc

Le thermoanalyseur Setsys Evo de Setaram permet d'étudier les échantillons d'une centaine de milligrammes sous atmosphère contrôlée (air, ou gaz neutre) dans des gammes de températures allant de 30°C à 1700°C. Le chauffage est assuré par deux fours symétriques permettant de compenser la poussée d'Archimède ce qui permet d'obtenir une plus grande sensibilité.

Annexe 3 : Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie qui permet l'analyse des interactions entre la matière et un faisceau d'électrons.

Le faisceau électronique traversant l'échantillon interagit avec les atomes constituant ce dernier et produit différentes sortes de rayonnements. Les observations portent généralement sur le faisceau transmis mais l'analyse des rayonnements X émis apportent des informations complémentaires sur la composition de l'échantillon.

Le microscope électronique se présente sous la forme d'une colonne dont les principaux composants sont le canon à électrons, les lentilles électromagnétiques et les différents détecteurs. Les électrons sont arrachés à une source (LaB₆, tungstène) ou à un canon à effet de champ (1), puis sont accélérés (2) dans une colonne placée sous vide jusqu'à atteindre des énergies allant de 10 keV à 3 MeV. Ils traversent alors un système de condenseur (3) et sont focalisés par des lentilles magnétiques. Les électrons traversent ensuite l'échantillon (4) dont l'épaisseur ne doit pas excéder 100 nm afin que les électrons ne perdent pas toute leur énergie. La mise au point de l'objet est ensuite assurée par le système objectif (5, 6, 7). Le microscope est également muni d'un système de lentilles de projection (8) dont le rôle est de transférer l'image sur l'écran (9) et d'effectuer des opérations de grossissement.

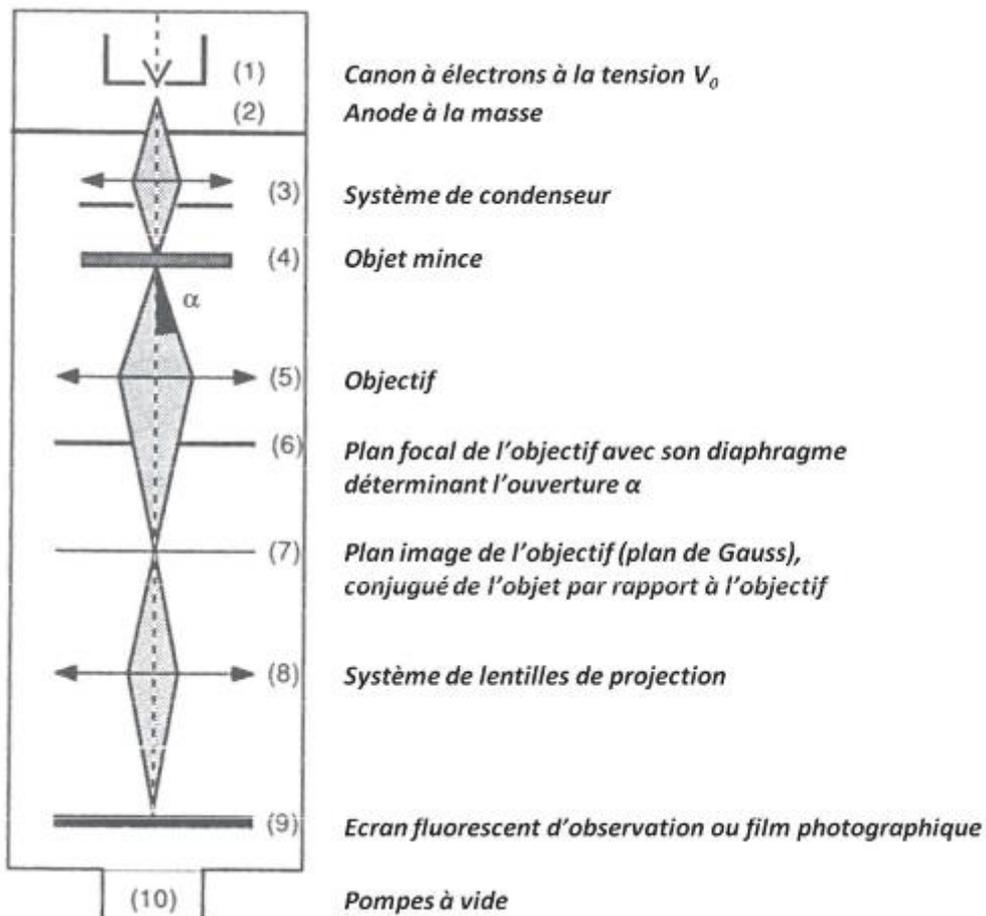


Figure A.1 : Schéma d'un microscope électronique à transmission.

Les différents MET utilisés au cours de cette thèse sont les microscopes JEOL 2100 et JEOL 1400+, Tokyo, JAPON fonctionnant à une accélération de 200 ou 120 kV de tension, respectivement. Les mesures HRTEM ont été effectuées sur le microscope JEOL

2200FS. Les échantillons ont été préparés en dispersant quelques milligrammes de poudre dans de l'éthanol sous ultrasons et en déposant directement une goutte de la suspension telle que préparée sur une grille revêtue de carbone.

Annexe 4 : Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est un outil de laboratoire qui permet d'avoir des images détaillées (à l'échelle de la dizaine de nanomètre) d'un échantillon sur une grande profondeur de champ. Le principe de l'appareillage repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Du fait du bombardement électronique, la matière réémet des particules qui peuvent être des photons X ou des électrons secondaires, rétrodiffusés ou Auger, suivant la nature de l'interaction électron-matière. La détection de ces particules permet d'accéder à de multiples informations. La plus commune étant une image de l'échantillon grâce à la collection des électrons secondaires. Les photons X et les électrons rétrodiffusés ou Auger donnent quant à eux des informations sur la nature chimique de l'échantillon étudié. La source d'électrons peut être un filament de tungstène, un cristal de LaB₆ ou un canon à effet de champ. La focalisation et le balayage du faisceau d'électron sont assurés par des lentilles électroniques, jouant le même rôle que les lentilles optiques pour la lumière dans un microscope optique. Plus précisément, les lentilles sont des bobines parcourues par du courant. Schématiquement, un microscope électronique à balayage est généralement constitué d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire un faisceau fin d'électron parcourant l'échantillon. L'équipement contient une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace et des détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon à l'issue du balayage. Pour assurer la durée de vie du canon à électron et la qualité du faisceau, toute colonne doit être maintenue sous vide poussé. L'appareillage utilisé pour les observations au MEB est un microscope Quanta 3D FEG équipé d'un canon à effet de champ travaillant à une tension d'accélération de 5kV.

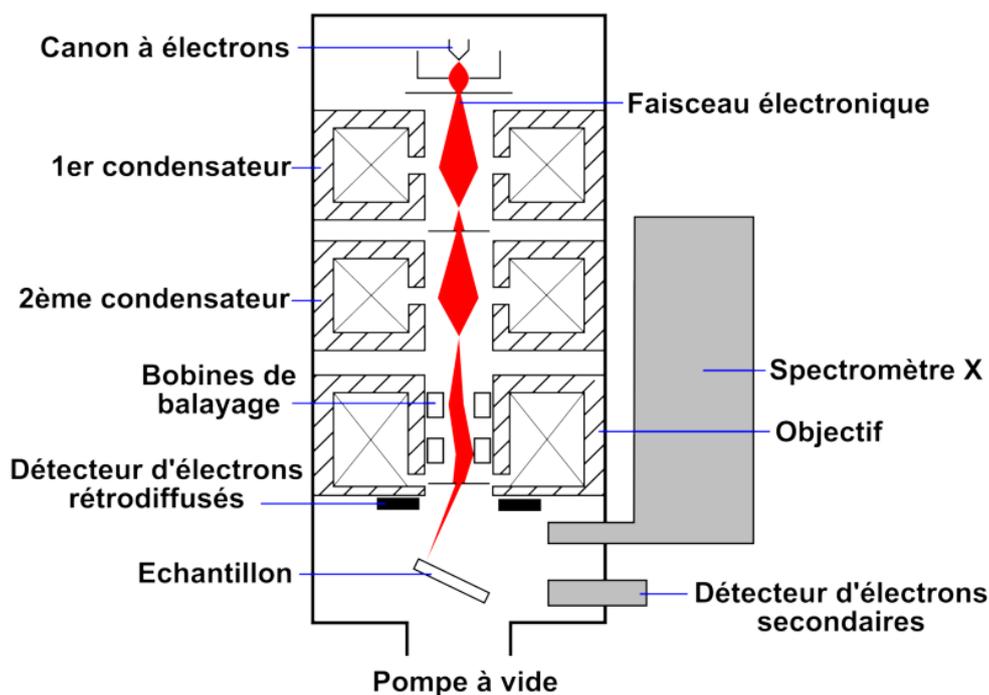


Figure A.2 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

Annexe 5 : Résonance paramagnétique électronique

La RPE est une technique mise au point par le physicien soviétique Yevgeny Zavoisky en 1944. Elle permet de caractériser des espèces possédant des électrons non appariés comme les radicaux, les éléments de transition, les défauts de structure... La méthode repose sur l'effet Zeeman : sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, il s'opère une levée de dégénérescence des états d'énergie de spin ; les niveaux d'énergie d'un spin S donnent naissance à $2S+1$ niveaux distincts.

Pour une espèce ne possédant qu'un unique électron célibataire ($S=1/2$), la présence d'un champ magnétique extérieur se traduira par l'émergence de 2 états ($m_s=+1/2$ et $m_s=-1/2$). L'énergie associée à chaque état est notée $m_s g \beta B_0$. Avec g le facteur de Landé, β le magnéton de Bohr et B_0 le champ extérieur appliqué. Il est possible de provoquer une transition entre les deux états par absorption d'une onde électromagnétique dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux : soit $E=h\nu=g\beta B_0$, c'est la condition de résonance. D'une façon plus générale, lorsqu'il y a plus que 2 états, les transitions permises sont celles pour lesquelles les états (initial et final) satisfont aux conditions $\Delta S = 0$ et $\Delta m_s = \pm 1$.

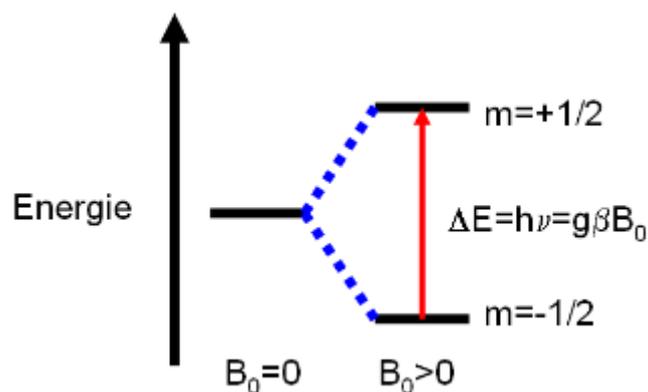


Figure A.3 : Principe schématique de l'effet Zeeman ou g est le facteur de Landé, B_0 le champ appliqué, β le magnéton de Bohr, h la constante de Planck et ν la fréquence

La valeur du champ de résonance dépendant de l'orientation du champ par rapport aux axes x , y et z d'un cristal. De ce fait, dans un système isotrope le champ ressenti est le même dans les trois directions $B_{0x}=B_{0y}=B_{0z}$ et, par conséquent, il n'y a qu'un seul facteur g . La situation est différente quand le système est anisotrope. En effet, la valeur du champ résonnant dépendant de l'orientation du cristal, ce qui va induire des valeurs de g différentes. Dans ce cas de figure, deux situations sont envisageables. Une symétrie axiale pour laquelle il existe deux valeurs de g appelées g_{\parallel} et g_{\perp} et une symétrie orthorhombique pour laquelle il existe trois valeurs de g telles que $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$. Ainsi, une modification des valeurs de g mesurées va permettre une caractérisation de l'environnement de l'électron.

La préparation des échantillons consiste en l'introduction d'une centaine de milligrammes de poudre dans un tube RPE. Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Bruker EMX opérant en bande X ($\nu=9,45$ GHz) et équipé d'un cryostat-hélium liquide Oxford ESR-900 permettant de réaliser des expériences à très basses températures (jusqu'à 5 K). La fréquence de la modulation en champ magnétique étant de 100 kHz.

Annexe 6 : Spectrométrie photoélectronique X

L'analyse chimique par XPS (spectrométrie de photoélectrons X) est une technique de caractérisation des plus utilisée pour l'analyse de surface de matériaux. La spectrométrie XPS permet d'avoir une information sur l'énergie cinétique des électrons excités qui sont émis lorsque le matériau est exposé à un faisceau de rayons X. Deux types d'électrons

peuvent alors être identifiés : les électrons de cœur et les électrons de valence. Il est possible de déterminer la distribution des énergies de liaison des électrons à partir de l'équation : $E_c = h\nu - E_L - W$

Avec E_L l'énergie de liaison du niveau ionisé et W le travail d'extraction. La comparaison des pics obtenus avec les spectres XPS des éléments du tableau périodique permet l'identification de la composition chimique et des états d'oxydation des éléments présents dans les premières couches atomiques du matériau (épaisseur inférieure à 100 Å).

Pour nos études des poudres, un spectromètre ThermoFisher Scientific K-ALPHA a été utilisé pour l'analyse de surface XPS avec une source d'Al $K\alpha$ monochromatique ($h\nu = 1486,6$ eV) et une taille de point de rayon X de 200 microns. Une pression de 10 à 7 Pa est atteinte dans la chambre lors du transfert des poudres pressées sur une bande de cuivre. Les spectres complets (0-1100 eV) ont été obtenus avec une énergie de passe constante de 200 eV et des spectres haute résolution à une énergie de passe constante de 40 eV. La neutralisation de la charge a été appliquée pendant l'analyse. Les spectres à haute résolution (c.-à-d. C_{1s} , O_{1s} , W_{4f}) ont été quantifiés et/ou ajustés à l'aide du logiciel AVANTAGE fourni par ThermoFisher Scientific (facteurs de sensibilité Scofield utilisés pour la quantification).

Annexe 7 : Mesures magnétiques par SQUID

Le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est un interféromètre quantique supraconducteur utilisé comme détecteur de flux magnétique dans les magnétomètres. Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec une ou deux zones de faible épaisseur (de l'ordre du nanomètre), appelées jonctions Josephson. Le principe de la mesure repose sur la variation périodique d'un courant dit d'écrantage issu de la transition périodique entre l'état conducteur et supraconducteur du matériau de l'anneau. Plus en détail, quand un matériau supraconducteur est soumis à un champ magnétique, il apparaît un courant d'écrantage, qui circule à la surface du matériau, générant un champ magnétique qui annule exactement le champ appliqué suivant le principe de l'induction magnétique. Si le courant d'écrantage dépasse le courant critique, le matériau supraconducteur transite vers son état conducteur normal. Le flux magnétique pénètre alors dans l'espace délimité par l'anneau et le courant d'écrantage diminue en-dessous de sa valeur critique : le matériau redevient supraconducteur. Ainsi, le courant d'écrantage

apparaît comme une fonction périodique du flux magnétique appliqué ($T \cdot m^{-2}$), de période $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ G} \cdot \text{cm}^{-2}$, flux quantique élémentaire. Pour de faibles variations de flux magnétiques externes, le courant d'écrantage varie linéairement, ce qui permet de mesurer de très faibles variations de flux. L'appareil utilisé lors de cette thèse est un appareil commercial Quantum Design, modèle MPMS-7XL. Les acquisitions ont été réalisées en Zero-Field Cooled (ZFC), la gamme de température analysée variant de 5 K à 300 K avec un champ maximal de 15000 Oe (1,5 Tesla). Les mesures sont réalisées en plaçant environ 100 mg de composés dans une gélule pharmaceutique disposée dans une paille en plastique, qui sera suspendue au bout d'une tige. L'ensemble est placé dans l'appareillage de façon à ce que la gélule se trouve entre les bobines du détecteur.

Annexe 8 : Spectrophotomètre UV-visible-PIR

La spectrophotométrie d'absorption consiste en la mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique lors de la traversée d'un matériau absorbant. Dans le cadre de cette thèse, les mesures ont été réalisées à partir d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary 5000 de la marque Agilent Technologies. Cet appareil permet de réaliser des mesures en transmission ou en réflexion. D'un point de vue expérimental, le spectromètre fournit la mesure I/I_0 avec I_0 l'intensité de la lumière mesurée en sortie de la référence et I , l'intensité de la lumière mesurée en sortie de l'échantillon. La valeur de transmission T est déduite de ce rapport d'intensité avec $T = I/I_0$.

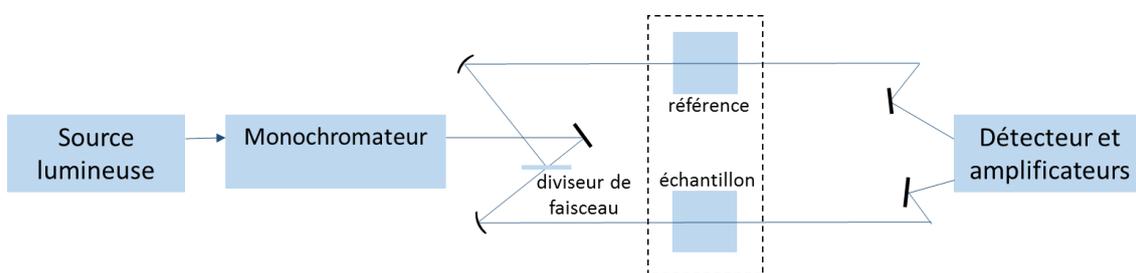


Figure A.4 : Schéma du principe d'un spectrophotomètre à double faisceau lors d'une mesure en transmission.

Le spectrophotomètre Cary 5000 permet des mesures entre 200 nm et 3300 nm en transmission sur des films, des verres ou des cristaux, et entre 200 nm et 2500 nm en réflexion diffuse, l'ensemble du domaine spectral étant couvert par l'utilisation de trois

lampes différentes : une lampe deutérium pour l'UV, une lampe tungstène pour le visible et une lampe mercure pour l'infrarouge.

Les mesures de réflexion diffuse ont été réalisées à partir du même appareil. Cette mesure s'effectue entre 200 et 2000 nm (6,2 et 0,62 eV) avec un pas de 1 nm dans l'UV-visible et un pas de 2 nm dans le proche infrarouge, sur un spectrophotomètre Cary 5000 équipé d'une sphère d'intégration. Les échantillons de poudre sont placés dans une cellule munie d'une fenêtre en quartz. La sphère d'intégration est recouverte d'un polymère analogue au PTFE dont quelques groupements fluorures ont été remplacés par du chlore (Halon). Chaque spectre de réflexion diffuse est corrigé par le spectre du Halon alors utilisé comme blanc de référence car réfléchissant 100% de la lumière sur toute la gamme des longueurs d'onde étudiées.

Le système CIE $L^*a^*b^*$:

Il existe une multitude d'espaces et de modèles colorimétriques permettant de coder une couleur à partir de trois paramètres: Rouge Vert Bleu (RVB), Teinte Saturation Luminosité (TSL), Cyan Magenta Jaune (CMJ) etc. Cependant, aucun de ces premiers modèles ne permet de rendre compte de la perception de la couleur par l'être humain. Ces espaces sont en effet non uniformes, c'est-à-dire que l'écart entre deux couleurs dans ces espaces ne correspond pas à l'écart de perception chez l'Homme. De plus, la vision de la couleur par l'être humain est basée sur la théorie des opposants : notre perception de la couleur (traitement par le cerveau) oppose le vert au rouge et le bleu au jaune. Les précédents espaces ne rendent pas non plus compte de la réponse logarithmique à la luminosité. Pour remédier aux divers défauts des autres systèmes colorimétriques, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a mis au point en 1976 le système CIE Lab appelé plus rigoureusement par les colorimétriciens «1976 CIE $L^*a^*b^*$ ». Ce système tridimensionnel est constitué de trois axes perpendiculaires: un axe rouge-vert: l'axe a, un axe jaune-bleu: l'axe b un dernier axe L (luminance) assure le rendu de la luminosité. La Figure A.5 présente une vue schématique de l'espace CIE lab.

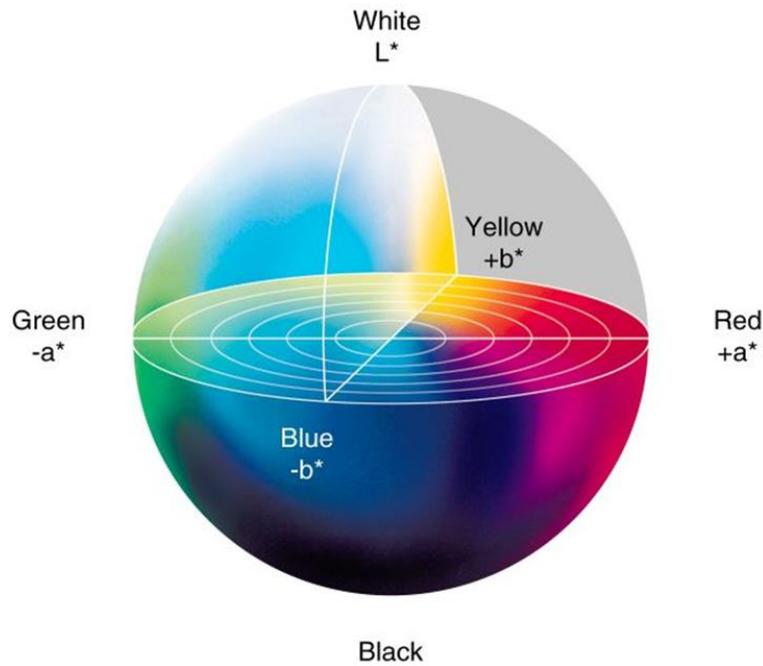


Figure A.5 : Représentation de l'espace CIE $L^*a^*b^*$

A partir des paramètres colorimétriques de deux couleurs respectivement (L_1, a_1, b_1) et (L_2, a_2, b_2) , il est possible de calculer le contraste optique ΔE qui permet de rendre compte mathématiquement de la différence de coloration. Pour que l'œil humain puisse détecter une différence de coloration, il faut que le contraste optique entre les deux couleurs soit supérieur ou égal à 5. Le contraste optique étant calculé comme suit:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

Annexe 9 : Profilométrie

Profilomètre mécanique :

Le profilomètre mécanique sert à mesurer des profils de surface par la mesure de la variation relative de hauteur d'une pointe (stylet) en contact avec la surface d'un échantillon, tout en déplaçant cet échantillon d'une certaine distance selon un axe. Une caméra permet de visualiser l'échantillon et le stylet. L'analyse de la mesure permet de déterminer entre autre la hauteur d'une «marche» (telle qu'une profondeur de gravure ou une épaisseur de dépôt d'une couche lithographiée), la rugosité d'une surface, le rayon de courbure d'un échantillon... Le profilomètre utilisé pour mesurer les épaisseurs des films de Ta_2O_5 est le Dektat 6M de Veeco.

Profilomètre optique :

Des mesures d'épaisseur ont été réalisées avec un profilomètre optique interférométrique à trois dimensions de modèle WYCO NT1100 de chez Veeco.

Cet appareil utilise un interféromètre de Mirau constitué d'une lame semi réfléchissante placée en avant d'un objectif à grande distance. L'onde incidente est dédoublée, les deux ondes obtenues cheminent suivant deux trajets géométriquement distincts dont l'un est dirigé vers la surface de l'objet à observer et l'autre sert de rayonnement de référence. L'onde réfléchie est porteuse d'un déphasage caractéristique de la hauteur de l'échantillon. Les interférences créées entre les deux rayonnements sont ensuite traitées par un logiciel numérique.

Il existe deux modes de mesures : le mode VSI (vertical shift interference, hauteur > 150 nm) et le mode PSI (phase shift interference, hauteur < 150 nm). Dans le mode VSI, l'objectif se déplace en z de façon à observer les interférences sur chaque plan de l'échantillon et à déterminer ainsi la hauteur inter-plan. Dans le mode PSI, l'objectif est immobile et ce sont les variations de phase dues aux faibles variations de hauteur qui sont étudiées. La résolution théorique de l'appareillage est de 2 nm. Le logiciel associé à l'appareil de mesure permet de déterminer de nombreux paramètres topographiques comme le coefficient de rugosité de la surface (Ra).

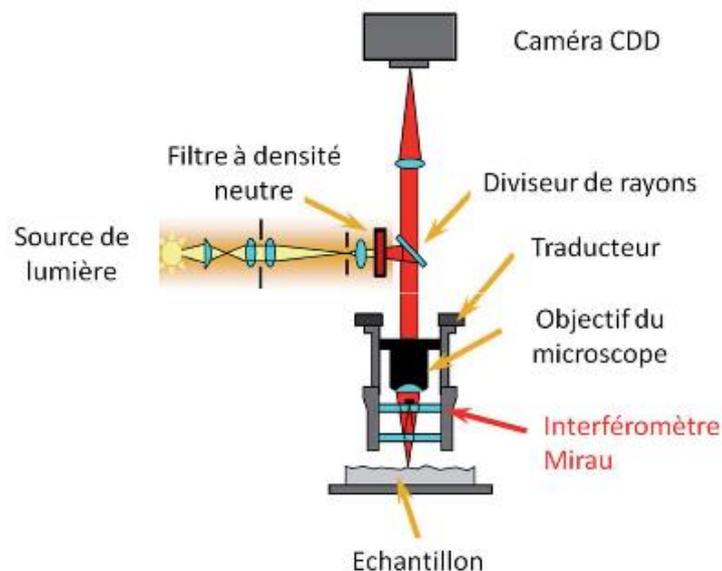


Figure A.6 : Schéma d'un profilomètre optique.

Annexe 10 : Potentiel Zêta

Le potentiel zêta est un outil de caractérisation de la charge de surface des colloïdes en solution. Il est souvent utilisé pour prédire la stabilité des particules en suspension. Il correspond au potentiel des particules situées au plan de glissement entre la couche de Stern et la couche diffuse (Figure A.7). Plus le potentiel zêta des particules est élevé (en valeur absolue), plus les particules vont se repousser et favoriser ainsi leur stabilisation. La mesure du potentiel zêta des particules colloïdales est basée sur la mesure de la mobilité électrophorétique. Lors de l'application d'un champ électrique entre deux électrodes, les particules peuvent se mouvoir d'une électrode à l'autre si la force de déplacement liée à l'application du champ électrique est supérieure à la force de frottement visqueux subie par les particules (force s'opposant au mouvement). La valeur de vitesse constante à laquelle se déplacent les particules, dépend de l'intensité du champ électrique, de la constante diélectrique du milieu, de sa viscosité et du potentiel zêta de la particule.

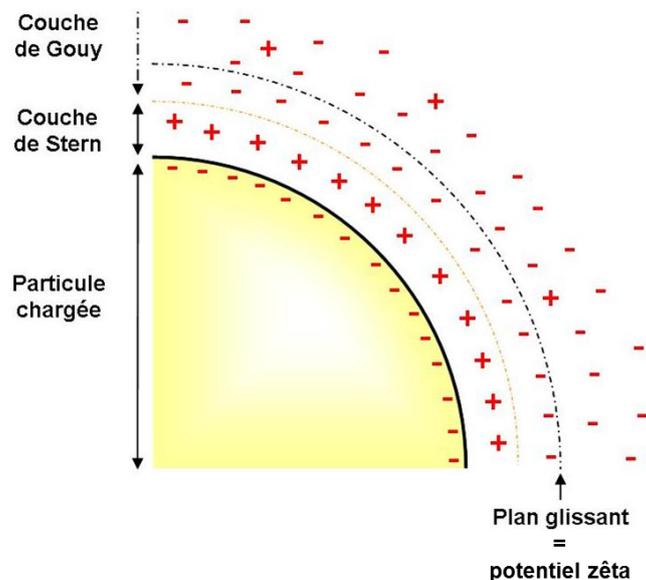


Figure A.7 : Représentation des couches de charges à la surface d'une particule solide en solution.

Les mesures ont été réalisées sur le Zetasizer Nano ZS de Malvern.

Annexe 11 : Diffusion quasi élastique de la lumière

La diffusion quasi-élastique de lumière (DLS) est une technique de caractérisation spectroscopique avec interaction rayonnement-matière. Lorsqu'un faisceau lumineux incident éclaire une dispersion, une partie du faisceau va être diffusée, l'autre absorbée et, dans le cas d'une dispersion diluée, une partie peut être transmise. Dans le cas où le faisceau présente une longueur d'onde plus faible que la taille des particules on observe une diffusion dans toutes les directions (diffusion Rayleigh). Pour un laser qui présente une longueur d'onde monochromatique cohérente, l'intensité diffusée varie dans le temps. Cette variation temporelle de l'intensité diffusée est liée à des fluctuations de concentrations locales induites par le mouvement brownien des particules en solution. Suivant l'angle d'analyse de la lumière diffusée, les variations de l'intensité diffusée (interférences constructives ou destructives) permettent de déterminer le coefficient de diffusion des particules à partir de l'analyse de la corrélation temporelle de la lumière diffusée. Le coefficient de diffusion des particules conduit au diamètre hydrodynamique des particules (supposées sphériques).

L'appareil utilisé est un Zetasizer Nano ZS de Malvern Instrument. Il est muni d'un laser He-Ne formant une lumière monochromatique de longueur d'onde 633 nm. Les analyses sont réalisées à partir de la diffusion de la dispersion suivant un angle de 90° par rapport au faisceau incident. Une cuve rectangulaire en plastique contenant 4 mL de dispersion diluée par son propre solvant est utilisée, avec des fractions volumiques de poudres inférieures à 0,01 pour ne pas dépasser le seuil de saturation de détection du signal. L'étude de la fluctuation de l'intensité due à la position temporelle des particules est réalisée par l'utilisation d'un photomultiplicateur. Après traitement des données de fluctuations par un corrélateur numérique, on obtient une fonction du signal, appelée fonction d'auto-corrélation qui exprime la probabilité de présence d'une particule au même point à un instant $t+dt$ par rapport à l'instant t où elle se trouvait initialement. La valeur de cette probabilité dépend entre autre de la taille de la particule : plus une particule est petite, plus cette probabilité est faible. Le traitement mathématique de la fonction d'auto-corrélation par différents modèles permet d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion brownien des particules. On détermine le diamètre hydrodynamique $d(H)$ des particules à partir du coefficient de diffusion D grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité de la phase continue. Le diamètre hydrodynamique tient compte du diamètre de la particule et de sa couche de solvation. Ce diamètre est fortement dépendant des propriétés physico-chimiques du solvant : viscosité et la force ionique. Lorsque cette dernière est élevée, des modifications de l'épaisseur de la couche diffuse sont observées. La fonction d'autocorrélation (G) est une exponentielle décroissante du temps dans le cas d'une distribution monomodale de particules. Sa forme devient plus complexe, dans le cas d'une distribution de particules de tailles différentes. Dans notre cas, nous avons adopté le mode d'analyse monomodal qui consiste à décrire la décroissance de la fonction d'autocorrélation comme s'il n'existait qu'un type de particule sphérique. Cette méthode appelée méthode des cumulants, donne une approximation de la répartition granulométrique en intensité de l'échantillon. La méthode des cumulants conduit à de bons résultats pour une distribution monomodale étroite, définie par le diamètre moyen des particules et leur polydispersité. La distribution en nombre est calculée par la théorie de Mie à partir de la distribution en intensité. La représentation de la distribution en volume nécessite de connaître les indices de réfraction n du milieu et des particules.

Titre : Poudres et films à base d'oxyde de tungstène WO₃ pour des applications photoniques : Photochromisme et électrochromisme

Résumé : Dans cette étude, la synthèse en milieu polyol est utilisée afin d'obtenir des oxydes de tungstène nanostructurés et présentant une légère sous-stœchiométrie en oxygène (WO_{3-x}). Les particules obtenues sont de couleur bleue, et possèdent des propriétés optiques intéressantes du fait de la présence d'ions W⁵⁺. Les traitements thermiques de ces particules à différentes températures ou sous différentes atmosphères permettent de contrôler la sous-stœchiométrie en oxygène et donc leurs propriétés optiques (et leur couleur) ; leur teinte allant du jaune pâle pour les composés recuits sous une atmosphère oxydante et ne possédant plus que des ions W⁶⁺, au noir pour des particules recuite sous une atmosphère réductrice créatrice d'électrons libres. Les propriétés électrochromes et photochromes ont été caractérisées après dépôt de films épais ou minces. Ainsi, les films épais de particules bleues, noires et jaunes montrent des électroactivités différentes lors de l'application d'un courant électrique. L'étude des films minces de WO_{3-x} et de film « sandwich » de WO_{3-x} + Ta₂O₅ révèle quant à elle une étonnante capacité de nos films à absorber dans le domaine du proche infrarouge lors de la photoréduction des ions W⁶⁺ en ions W⁵⁺ sous irradiation UV. Un traitement des données permet de montrer que, le photochromisme est associé à trois phénomènes d'absorption, d'énergies différentes, pour le film de WO_{3-x} seul et à deux phénomènes pour le film « sandwich ». L'étude sur la réversibilité du phénomène a de plus montré une très bonne aptitude de nos films à se réoxyder (se décolorer) à l'air ambiant sans avoir recours à un traitement thermique ou chimique.

Mots clés :

Matériaux nanostructures, X-chromisme, films minces et épais, synthèse polyol, sous-stœchiométrie

Title: Powders and films based on WO₃ tungsten oxide for photonics applications: photochromism and electrochromism

Abstract: In this study, polyol synthesis is used in order to obtain nanostructured tungsten oxides with a slight oxygen sub-stoichiometry (WO_{3-x}). The particles obtained are blue and have interesting optical properties due to the presence of W⁵⁺ ions. The heat treatments of these particles at different temperatures or under different atmospheres allow the modification of their chemical composition and so their optical properties, therefore their color; their hue is ranging from pale yellow for compounds annealed under an oxidizing atmosphere and having only W⁶⁺ ions, to black for particles annealed under a reducing atmosphere creating free electrons. Electrochromic and photochromic properties have been characterized on thick or thin films. Thus, the thick films of blue, black and yellow particles show different electroactivities when an electric current is applied. The study of the thin films of WO_{3-x} and "sandwich" film of WO_{3-x} + Ta₂O₅ reveals an astonishing capacity of our films to absorb in the near infrared range during the photoreduction of the W⁶⁺ ions into W⁵⁺ ions under UV irradiation. The absorption curves show that photochromism is associated with three absorption phenomena of different energies for the WO_{3-x} film and two phenomena for the "sandwich" film. The study on the reversibility of the phenomenon has also shown a very good ability of our films to reoxidize (discolour) in the ambient air without any thermal or chemical treatment.

Keywords:

Nanostructured materials, X-chromism, thin and thick films, polyol synthesis, sub-stoichiometry

ICMCB-CNRS

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB – UMR5026, 87 av. du docteur Schweitzer, 33608 Pessac cedex, FRANCE