



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude de dispositifs électrochromes à base de WO<sub>3</sub> amorphe

Roger Billat

► **To cite this version:**

Roger Billat. Contribution à l'étude de dispositifs électrochromes à base de WO<sub>3</sub> amorphe. Physique [physics]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1979. Français. NNT: . tel-03665922

**HAL Id: tel-03665922**

**<https://theses.hal.science/tel-03665922>**

Submitted on 23 May 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.

T0123  
1979 / DU

1979.1  
(043)D.U

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

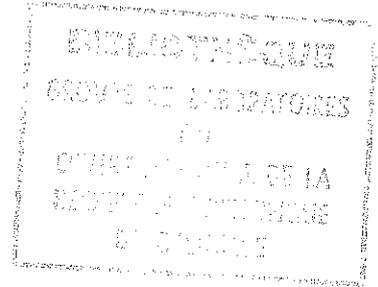
par

**Roger BILLAT**

**SUJET**

**Contribution à l'étude de dispositifs électrochromes**

**à base de  $WO_3$  amorphe**



---

Soutenue le 21 juin 1979 devant la commission d'Examen

Président G. AUBERT

Examineurs R. CAILLAT  
B.K. CHAKRAVERTY  
A. DENEUVILLE  
J. PICQUENDAR



UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

---

Monsieur Gabriel CAU : Président  
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

---

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique généralé
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZERCWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZERCWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique Obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique Cardiologique
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	NOZIERES Philippe	Spectrometrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Semeiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale

MM.	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
	JOHNSON Thomas	Mathématiques appliquées
	PENNEY Thomas	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT I)
	BUISSON René	Physique (IUT I)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie
	CONTE René	Physique (IUT I)
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques Appliquées
	KUHN Gérard	Physique (IUT I)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT I)
MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mle	PIERY Yvette	Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELOT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLCZIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM. MARECHAL Jean  
MARTIN-BOUYER Michel  
MASSOT Christian  
NEMOZ Alain  
NOUGARET Marcel  
PARAMELLE Bernard  
PECCOUD François

PEFFEN René  
PERRIER Guy  
PHELIP Xavier  
RACHAIL Michel  
RACINET Claude  
RAMBAUD Pierre  
RAPHAEL Bernard

Mme RENAUDET Jacqueline  
ROBERT Jean-Bernard  
ROMIER Guy

SAKAROVITCH Michel  
Mme SCHAEERER René  
SEIGLE-MURANDI Françoise  
STOEBNER Pierre  
STUTZ Pierre  
VROUSOS Constantin

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES.

MM. DEVINE Roderick  
KANEKO AKIRA  
JOHNSON Thomas  
RAY Tuhina

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M. ROCHAT Jacques

Mécanique (IUT I)  
Chimie (CUS)  
Médecine interne  
Thermodynamique  
Automatique (IUT I)  
Pneumologie  
Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère  
habilitée à être directeur  
de thèse).

Métallurgie (IUT I)  
Géophysique-Glaciologie  
Rhumatologie  
Médecine Interne  
Gynécologie et Obstétrique  
Pédiatrie  
Stomatologie  
Bactériologie (Pharmacie)  
Chimie-Physique  
Mathématiques (IUT B) (Personnalité étran-  
gère habilitée à être  
directeur de thèse.)

Maths appliquées  
Cancérologie  
Cryptogamie  
Anatomie Pathologie  
Mécanique  
Radiologie

Spectro Physique  
Maths pures  
Maths appliquées  
Physique

Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1977



Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. René PAUTHENET  
M. Georges LESPINARD

PROFESSEURS TITULAIRES

MM BENOIT Jean	Electronique - Automatique
BESSON Jean	Chimie Minérale
BLOCH Daniel	Physique du solide - cristallographie
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
*BOUDOURIS Georges	Electronique - Automatique
BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide - cristallographie
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique - Automatique
COUMES André	Electronique - Automatique
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electronique - Automatique
FOULARD Claude	Electronique - Automatique
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Electronique - Automatique
PERRET René	Electronique - Automatique
POLOUJADOFF Michel	Electronique - Automatique
TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique Fondamentale et appliquée
*en congé pour études.	

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM BLIMAN Samuël	Electronique - Automatique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electronique - Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
LACOUME Jean-Louis	Electronique - Automatique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
ZADWORNY François	Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM ANCEAU François	Informatique Fondamentale et appliquée
CHARTIER Germain	Electronique - Automatique
CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
IVANES Marcel	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Physique Nucléaire - Corpusculaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrielle	Informatique Fondamentale et appliquée
SOHM Jean-Claude	Chimie Physique

.../...

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
BRONOEL Guy	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DAVID René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
KLEITZ Michel	Maître de Recherche
LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
MERNET Jean	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM BISCONDI Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie)
BOOS Jean-Yves	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
DRIVER Julian	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
KOBYLANSKI André	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LE COZE Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LESBATS Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LEVY Jacques	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
RIEU Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
SAINFORT	C.E.N. Grenoble (Métallurgie)
SOUQUET	U.S.M.G.
CAILLET Marcel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
COULON Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
GUILHOT Bernard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LALAUZE René	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LANCELOT Francis	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SARRAZIN Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SOUSTELLE Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THEVENOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THOMAS Gérard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TOUZAIN Philippe	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TRAN MINH Canh	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL	Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
KAMARINOS	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.E.G.P.

MM BORNARD	Centre National Recherche Scientifique
Mme CHERUY	Centre National Recherche Scientifique
MM DAVID	Centre National Recherche Scientifique
DESCHIZEAUX	Centre National Recherche Scientifique

\*  
\* \*  
\*

Ce travail a été effectué dans le cadre de mon activité professionnelle au Groupe des Transitions de Phases, associé au C.N.R.S. Je remercie très sincèrement son Directeur, Monsieur B.K. CHAKRAVERTY, de la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur A. DENEUVILLE, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour le dévouement avec lequel il a suivi et guidé ce travail. Il a su me communiquer son dynamisme et réussi à m'inculquer les quelques connaissances de physique que je peux posséder.

Je remercie Monsieur le Professeur G. AUBERT pour l'honneur qu'il me fait de présider mon jury.

Je suis très sensible à la présence, dans ce jury, de Monsieur J. PICQUENDAR, Directeur Technique au G.C.T. de la Thomson C.S.F., et le remercie de l'oeil critique de l'industriel qu'il voudra bien porter sur ce travail.

Si un jour les électrochromes à base de  $WO_3$  amorphe inondent le marché, c'est à Monsieur R. CAILLAT, Délégué Scientifique à l'A.N.V.A.R., que je le devrai. Je lui exprime mes respectueux remerciements pour avoir bien voulu faire partie de ce jury.

J'ai eu, avec Monsieur P. GERARD, Ingénieur au L.E.T.I., de nombreuses discussions. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués.

Mademoiselle L. LOTITO s'est chargée de la frappe de cette thèse. Je lui exprime ma très profonde gratitude pour avoir su décrypter mes pattes de mouche avec autant de dévouement et de patience.

Madame TREVISSON a effectué le tirage et la reliure de cette thèse, je l'en remercie très vivement.

J'adresse à tous mes camarades et amis du laboratoire mes remerciements les plus sincères pour leur esprit d'entraide.

## TABLE DES MATIERES

	pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : LES DIVERS MODES D'AFFICHAGE</u>	5
I.1. GENERALITES	7
I.2. LES CRISTAUX LIQUIDES	8
I.3. LES ELECTROCHROMES	9
I.3.1. Imperfections dans les cristaux	9
I.3.2. Cristaux non stoechiométriques	10
I.3.3. Centres colorés	10
<u>CHAPITRE II : MODE DE PREPARATION - L'ENSEMBLE D'EVAPORATION</u>	15
II.1. INTRODUCTION	17
II.2. MODE DE PREPARATION	17
II.2.1. Le groupe d'évaporation	18
II.2.2. Performances	21
II.2.3. Le nettoyage de substrats	22
<u>CHAPITRE III : LE DISPOSITIF DE MESURE DES EPAISSEURS ET</u> <u>VITESSES DE FORMATION DES COUCHES DE WO<sub>3</sub></u>	25
III.1. INTRODUCTION	27
III.2. LE TRANSDUCTEUR GRANDEUR PHYSIQUE → GRANDEUR ELECTRIQUE DE L'EPAISSEUR DU DEPOT	27
III.2.1. Principe	27
III.2.2. Calcul de la sensibilité	31
III.3. REALISATION PRATIQUE	32
III.3.1. Tête de mesure	32

	pages
III.3.2. Mise en évidence de $\Delta F$	32
III.3.3. Circuit de "Mesure Epaisseur"	35
III.3.4. L'intégrateur	35
III.3.5. Arrêt sur une valeur d'épaisseur d'épaisseur prédéterminée	37
III.3.6. Mesure de la vitesse de formation des dépôts	37
III.3.7. Circuit de dérivation	39
III.3.8. Protection Min Max de la vitesse d'évaporation	41
III.3.9. Asservissement de la vitesse	42
III.3.10. Mise en puissance	43
III.3.11. Le groupe de puissance	43
III.4. LES ALIMENTATIONS	44
III.5. RESULTATS ET PERFORMANCES	45
<u>CHAPITRE IV : CARACTERISATION DE WO<sub>3</sub></u>	49
IV.1. CARACTERISTIQUES MACROSCOPIQUES CHIMIQUES	51
IV.1.1. Détermination de la sous- stoechiométrie	52
IV.1.2. Détermination des impuretés et/ou d'un dopage	54
IV.1.3. Résultats	55
IV.1.4. Nature amorphe	57
IV.2. PROPRIETES PHYSIQUES MICROSCOPIQUES	57
IV.2.1. Détermination des états de valence par ESCA	58
IV.2.2. Confirmation des états de valence par R.P.E.	59
IV.2.3. Résultats	62

	pages
IV.3. PROPRIETES PHYSIQUES MACROSCOPIQUES	63
IV.3.1. Caractéristiques optiques	63
IV.3.2. Dosage de l'hydrogène dans $WO_3$	66
IV.3.3. Dosage de l'hydrogène dans $MgF_2$	67
IV.3.4. Propriétés électriques	68
<u>CHAPITRE V : MESURE DE RESISTIVITE</u>	69
V.1. INTRODUCTION	71
V.1.1. Le cryostat	74
V.1.2. Le porte-échantillon	74
V.2. LE REGULATEUR P.I.D.	77
V.3. LE PROGRAMMATEUR A TROIS PENTES	78
V.3.1. Introduction	78
V.3.2. Principe	78
V.3.3. L'interface d'entrée	81
V.3.4. Le registre "température"	83
V.3.5. Détermination de la hauteur des pas	83
V.3.6. Détermination des points d'inflexion	85
V.3.7. Détecteur d'écart type	85
V.4. LE VOLIMETRE DE MESURES	86
V.5. LA CENTRALE DE MESURES	87
V.6. L'INTERFACE DE TRANSCODAGE	88
V.6.1. Le multiplexeur d'entrée	90
V.6.2. La mémoire de transcodage	90
V.6.3. Le sérialisateur	92
V.6.4. Le programme de gestion	94
V.7. LE STOCKAGE DES DONNEES	94
V.8. LE CALCULATEUR	95
V.9. L'INTERFACE DE SORTIE M10 → GENERATEUR DE COURANT	95

	pages
V.10. LE GENERATEUR DE COURANT PROGRAMMABLE	97
V.11. L'INVERSION DU COURANT	97
V.12. LES PROGRAMMES DE TRAITEMENTS	99
V.12.1. Présentation	99
V.12.2. Le traitement a posteriori	100
V.13. LES MESURES EN STRUCTURE SANDWICH	101
V.13.1. L'élaboration des structures	102
V.13.2. Résultats	103
<u>CHAPITRE VI : ITO/WO<sub>3</sub>/MgF<sub>2</sub>/Au PREPARATION, METHODE DE MESURE,</u> <u>RECHERCHE DE L'OPTIMISATION</u>	109
VI.1. INTRODUCTION	111
VI.2. LES STRUCTURES ET LEUR MODE DE PREPARATION	111
VI.3. LE DISPOSITIF DE MESURE	113
VI.4. COURBES TYPES	116
VI.4.1. $O D = f(V)$ et $I f(V)$	116
VI.4.2. $O D = f(t)$	118
VI.5. DETERMINATION DES CONDITIONS DE PREPARATIONS OPTIMALES POUR WO <sub>3</sub>	120
VI.5.1. Vitesse de formation du dépôt de WO <sub>3</sub>	120
VI.5.2. Epaisseur du dépôt de WO <sub>3</sub>	121
VI.5.3. Influence de la pression pendant l'évaporation réactive	123
VI.6. DETERMINATION DES CONDITIONS DE PREPARATION OPTIMALES POUR L'ISOLANT INTERMEDIAIRE	125
VI.6.1. Lequel choisir ?	125
VI.6.2. Quelle épaisseur choisir ?	126
VI.6.3. A quelle pression l'évaporer ?	128
VI.7. CRITERES DE CHOIX POUR LA CONTRE-ELECTRODE	130

	pages
VI.7.1. Conditions optimales d'évaporation de l'Au	131
VI.8. L'EFFET MEMOIRE	133
VI.8.1. Choix du substrat	133
<u>CHAPITRE VII : MODELE ET DISCUSSION</u>	139
VII.1. INTRODUCTION	141
VII.2. ETAT TRANSPARENT	141
VII.3. ETAT COLORE	142
VII.4. COMMENT SE FERAIT LE PASSAGE TRANSPARENT- COLORE ?	142
VII.5. QUEL SERAIT LE ROLE DE MgF <sub>2</sub> ?	143
<u>CHAPITRE VIII : PROSPECTIVE - CONCLUSION</u>	145
VIII.1. INTRODUCTION	147
VIII.2. VIEILLISSEMENT DYNAMIQUE	147
VIII.3. LA MEMOIRE	150
VIII.4. VIEILLISSEMENT STATIQUE	150
VIII.5. UTILISATION D'UNE CONTRE-ELECTRODE EN PALLADIUM	151
VIII.5.1. Système WO <sub>3</sub> /Pd	151
VIII.5.2. Système WO <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub> /Pd	151
<u>ANNEXE</u>	155
1. Introduction	157
2. Montage des échantillons	157
3. Affichage des consignes sur le scanner	158
4. Chargement des consignes dans le programmeur	159

	pages
5. Procédure de mise en froid du cryostat	160
6. Acquisition des données sur la Télétype	162
7. Dépouillement des résultats par le calculateur	163
8. Les programmes	166

BIBLIOGRAPHIE

175

INTRODUCTION



## INTRODUCTION

Les dispositifs d'affichage de l'information jouent un rôle primordial dans la vie moderne. Qu'il s'agisse du voyageur vérifiant l'heure de départ de son train, du programmeur en cours de dialogue avec son ordinateur, ou de l'électronicien vérifiant ses circuits à l'aide d'un voltmètre à affichage numérique, dans tous ces cas un moyen de visualisation est utilisé. L'explosion de la micro-électronique dans les années 1960-1970 nécessite la mise au point de dispositifs de plus en plus plats, et consommant le minimum d'énergie possible.

Cette notion de consommation d'énergie est fortement mise en relief dans les petites machines à calculer : quand le circuit de calcul (en MOS) consomme 10 à 100  $\mu\text{W}$  pour effectuer des opérations parfois très complexes, le fait d'afficher le résultat provoque une surconsommation de 100 à 200  $\mu\text{W}$  pour des chiffres de très petites tailles et jusqu'à 1 à 2 Watts pour des dispositifs plus grands.

Pour diminuer cette consommation, les recherches s'orientent de plus en plus vers la mise au point de dispositifs à mémoire, permettant de ne changer que les termes variants de la valeur à transmettre et ce, sous une forme multiplexée.

Depuis de nombreuses années, le Groupe des Transitions de Phases se préoccupe des propriétés très spécifiques des oxydes de métaux de transition. Cette étude sur  $\text{WO}_3$  s'inscrit donc dans le droit fil des axes de recherche du laboratoire.

Les propriétés électrochromes des couches minces de  $WO_3$  obtenues par évaporation sous vide et mises en évidence par S.K. Deb <sup>(1,2)</sup> devraient permettre de réaliser un afficheur répondant aux besoins de l'électronique moderne.

Préparer, caractériser et tenter de comprendre le fonctionnement de ces couches, avec l'étude et la mise au point de certains appareillages pour le faire, ont été l'objet du travail rapporté dans ce mémoire.

CHAPITRE I

LES DIVERS MODES D'AFFICHAGE



## I. LES DIVERS MODES D'AFFICHAGE

### I.1. GENERALITES

Trois processus de formation d'une image peuvent être envisagés :

- Une surface rayonnante dans le domaine visible : l'intensité de rayonnement est distribuée spatialement suivant le contraste de l'image présentée.

C'est le cas de l'écran des tubes cathodiques et des systèmes d'affichage électroluminescents (diodes AsGa par exemple). Ce type d'afficheur produit lui-même le rayonnement nécessaire à son observation, et tout autre rayonnement ambiant perturbe cette observation.

- Une surface réfléchissante ou absorbante dont le pouvoir réflecteur (ou le pouvoir d'absorption) varie d'un point à un autre suivant la distribution du contraste de l'image présentée. La visibilité de l'image dépend d'une source extérieure qui l'éclaire et son observation dépendra en grande partie de la puissance de celle-ci. C'est le cas de certains dispositifs mécaniques (volets mobiles par exemple).

- Soit à partir d'une surface transparente ou absorbante dont la transparence (ou l'absorption) varie d'un point à un autre suivant l'excitation électrique distribuée par des conducteurs de formes appropriées. C'est le cas des afficheurs à cristaux liquides, et des électrochromes. Ces deux derniers types de matériaux font l'objet actuellement de recherches intensives.

## I.2. LES CRISTAUX LIQUIDES

Les cristaux liquides correspondent à des états de la matière intermédiaires entre l'état solide cristallin et l'état liquide. Parmi ces états intermédiaires, les états dits "nématiques" et "cholestériques" présentent certaines propriétés importantes pour la réalisation de dispositifs de visualisation.

Pour les matériaux nématiques : leur aptitude à former un contraste par diffusion sélective de la lumière sous l'influence d'un champ électrique. Le contraste n'est obtenu que par une excitation permanente.

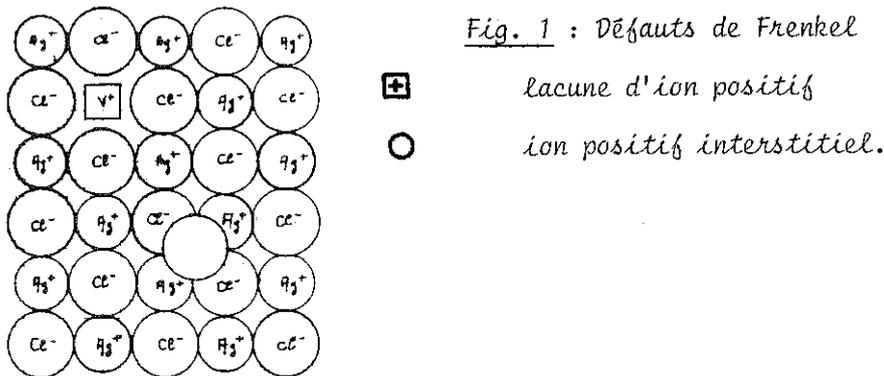
Pour les matériaux cholestériques : leur dichroïsme circulaire, dépendant de la température du matériau, permet de contrôler la couleur de la lumière transmise. L'utilisation simultanée de ces deux types de matériaux permet d'obtenir un effet de mémoire (de très courte durée) dû à l'augmentation de la constante de temps d'effaçage. Il est possible de réaliser un modulateur de lumière en plaçant une lame de liquide nématique entre deux plaques de verre conducteur (verre NESAs). L'épaisseur de la lame se situe aux environs de 25  $\mu\text{m}$ . L'application d'une tension d'au-moins 45 Volts entre les parties conductrices des plaques Nésa fait passer le coefficient de transmission de la cellule de 80 à 18 %. Le temps de réponse du système est de l'ordre de 2 à 10 ms et le retour à la transmission initiale, après suppression de l'excitation s'effectue en 20 ms environ. Les parties conductrices des plaques Nésa doivent être en contact avec le liquide nématique, et pendant l'excitation, on observe le passage d'un courant de 10 à 15  $\mu\text{A}$  par  $\text{cm}^2$ . Les constantes de temps de réponse varient fortement avec le degré de pureté des produits utilisés. La gravure de la couche conductrice d'une des plaques Nésa permet la visualisation de chiffres.

### I.3. LES ELECTROCHROMES

#### I.3.1. Imperfections dans les cristaux

La plupart des propriétés physiques des cristaux sont dues à la présence de défauts de structure de types variés et on peut distinguer notamment :

- Les défauts de Frenkel qui résultent du déplacement d'un certain nombre d'ions de leurs positions normales vers des positions interstitielles dans la maille (Figure 1).



L'application d'un champ électrique produit à haute température ( $\sim 800^{\circ}\text{C}$ ) la migration des trous (résultant de l'absence de l'ion déplacé) dans un sens, et des ions en position interstitielle dans l'autre. Ceci rend compte d'un certain type de conductivité.

- Les défauts dits de Schottky qui proviennent de la migration, vers la surface du cristal, d'ions venant de positions stables dans la maille. La migration de ces ions conduit à la formation de trous positifs ou négatifs (Figure 2) qui, sous l'action d'un champ électrique, se déplacent dans des directions correspondant à leurs signes. Ceci donne lieu à un autre type de conductivité.

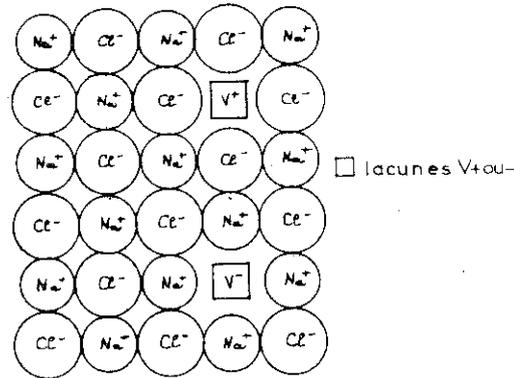


Fig. 2 : Défauts de Schottky.

### I.3.2. Cristaux non stoechiométriques

Certains minéraux ne suivent pas la loi des proportions définies (loi de Dalton). C'est le cas en particulier des oxydes métalliques. Ces composés sont appelés des "berthollides" pour les distinguer des "daltonides" qui eux ont une composition stoechiométriques.

Les cristaux de  $\text{WO}_3$  par exemple peuvent être préparés avec une couleur variant du vert au bleu foncé suivant l'excès de tungstène entrant dans la composition du cristal. L'écart à la stoechiométrie ( $\ll 5\%$ ) confère à ces cristaux des propriétés particulières telles que : plus grande conductibilité, propriétés semiconductrices, catalytiques, centres colorés.

### I.3.3. Centres colorés

Les centres colorés correspondent à la présence de bandes d'absorption dans les cristaux naturellement transparents. Cette absorption est due à la présence dans la maille cristalline, d'un certain type de défauts. Ces défauts, suivant leur charge, capturent un électron ou un trou formant ainsi une orbitale responsable de l'absorption optique observée.

Un électron capturé par une lacune d'ion négatif produit un centre F avec une bande d'absorption située dans le visible (Figure 3).

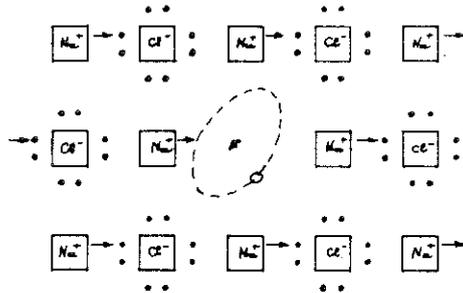


Fig. 3 : Centre F dans NaCl

Un trou capturé par une lacune d'ion positif produit un centre V avec une bande d'absorption située dans l'ultraviolet (Figure 4).

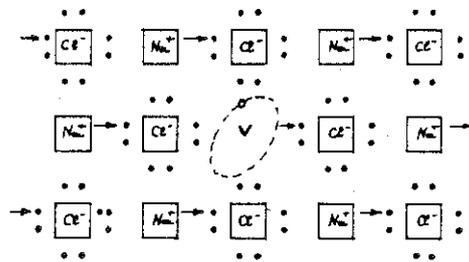


Fig. 4 : Centre V dans NaCl

La production de centres colorés met en jeu deux opérations différentes :

- a) Production de défauts responsables des centres (à la limite amorphisme)

b) Injection d'électrons ou de trous destinés à être colorés (dans notre cas, injection d'électrons).

La succession des couches à utiliser pour la réalisation d'un dispositif d'affichage plat à centres colorés est représentée sur la figure 5.

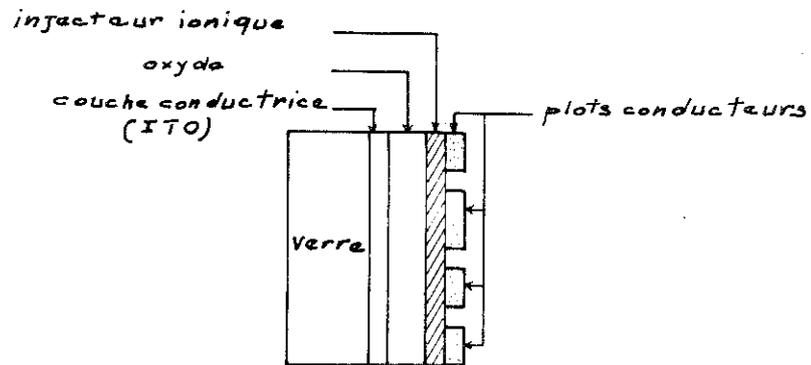


Fig. 5 : Dispositif d'affichage à centres colorés.

Ce type d'afficheur offre de nombreux avantages : une mémoire de bonne durée, théoriquement infinie, de 10 à 15 minutes dans l'état actuel de nos recherches ; il s'efface en inversant la tension aux bornes, il est transparent dans l'état non excité.

Le tableau comparatif (Tableau 1) de plusieurs technologies d'afficheurs fait ressortir les avantages incontestables des électrochromes à l'état solide.

Affichage Etat Tension (Volts) Courant mA/cm <sup>2</sup> Temps de réponse Seuil Mémoire Confort en forte lumière ambiante Directivité	Plasma	L.E.D.	Cristaux liquides		Electrochromes	
	Emissif gaz	Emissif solide	D.S. Passif liquide	E.F. Passif liquide	WO <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub> Passif solide	WO <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Passif liquide
	200 à 300	1.5 à 5	15 à 20	3 à 8	0.25 à 4	0.25 à 1.5
	0.1	10 à 100	10	1.5	2 à 10	2 à 10
	10 µs	0.02 à 0.1 µs	10 à 100 ms	200 ms	300 ms	20 ms
	oui	oui	non	oui	oui	oui
	non	non	non	oui	oui	oui
	faible	faible	bon	bon	bon	bon
	non	non	oui	oui	non	non

Tableau 1 : Comparaison des divers types d'afficheurs.



CHAPITRE II

MODE DE PREPARATION

L'ENSEMBLE D'EVAPORATION



## II. LES COUCHES ELECTROCHROMES ITO/WO<sub>3</sub>/ MgF<sub>2</sub>/Au

### II.1. INTRODUCTION

Les propriétés électrochromes et photochromes (c'est à dire la possibilité d'un changement de couleur sous l'effet d'un champ électrique ou d'un rayonnement u.v.) de couches minces obtenues par évaporation d'une poudre de WO<sub>3</sub> ont été mises en évidence il y a quelques années par S.K. Deb <sup>(1,2)</sup>.

Depuis, de nombreuses études sont poursuivies <sup>(3)</sup>, et plusieurs brevets ont été déposés <sup>(4,5)</sup> sur les dispositifs électrochromes à base de WO<sub>3</sub>. Ces dispositifs se développent dans deux directions, d'une part des structures sandwich entièrement solides SnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/MgF<sub>2</sub>/Au du type proposé initialement par Deb, et d'autre part des cellules avec des électrolytes liquides ou gel du type SnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/Au.

De toute évidence, pour une réalisation industrielle, le premier type de structure est plus intéressant (facilité de fabrication) que le second, mais les difficultés de reproductibilité ont orienté la plupart des recherches vers le second type de structure. La non reproductibilité du premier type provenait d'une part de la non reproductibilité de certaines couches (WO<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, SiO) et des interactions et effets de surface entre ces couches. Nous nous sommes d'abord intéressés à la couche de WO<sub>3</sub> : sa reproductibilité et sa caractérisation.

### II.2. MODE DE PREPARATION

Les couches sont préparées par évaporation sous vide classique. La qualité du vide, la température de la nacelle, et la propreté du substrat sont des facteurs essentiels pour obtenir des dépôts de bonne qualité.

- Toute trace d'huile est exclue par un pompage cryogénique
- Nous avons déterminé une méthode de nettoyage du substrat des plus vigoureuses
- Nous travaillons avec des vitesses d'évaporation rigoureusement contrôlées grâce à un ensemble électronique que nous avons étudié.

### II.2.1. Le groupe d'évaporation

La photo (Figure 1) nous montre l'ensemble de l'évaporateur (étudié et réalisé par C. Bianchin) et l'implantation des différentes fonctions. Nous l'avons très légèrement modifié afin de pouvoir utiliser 3 sources d'évaporation l'une après l'autre sans casser le vide. Son fonctionnement est décrit par le synoptique (Figure 2, page suivante).

- Un pompage primaire à sorption permet de descendre à quelques  $10^{-3}$  Torr sans trace d'huile en refroidissant des "zéolites" à la température de l'azote liquide.

- Un groupe de pompage cryogénique à hélium liquide CM 500 "Air Liquide" permet de descendre à  $5 \cdot 10^{-7}$  avec une vitesse de 100 l/s. Par rapport aux pompes à diffusion classiques, il évite toute trace d'huile dans notre enceinte.

- Une vanne d'isolement, pompage secondaire/enceinte, Edwards à grand débattement, permettant un laminage précis et constant, pendant les évaporations réactives.

- Une jauge secondaire "VEECO" à filament imbrûlable en Iridium Thorié, nous permettant de procéder à des évaporations à des pressions aussi fortes que  $5 \cdot 10^{-3}$ , alimentée par un coffret "VEECO".

- Une fuite calibrée "EDWARDS" permet de contrôler parfaitement l'entrée du gaz en évaporation réactive.

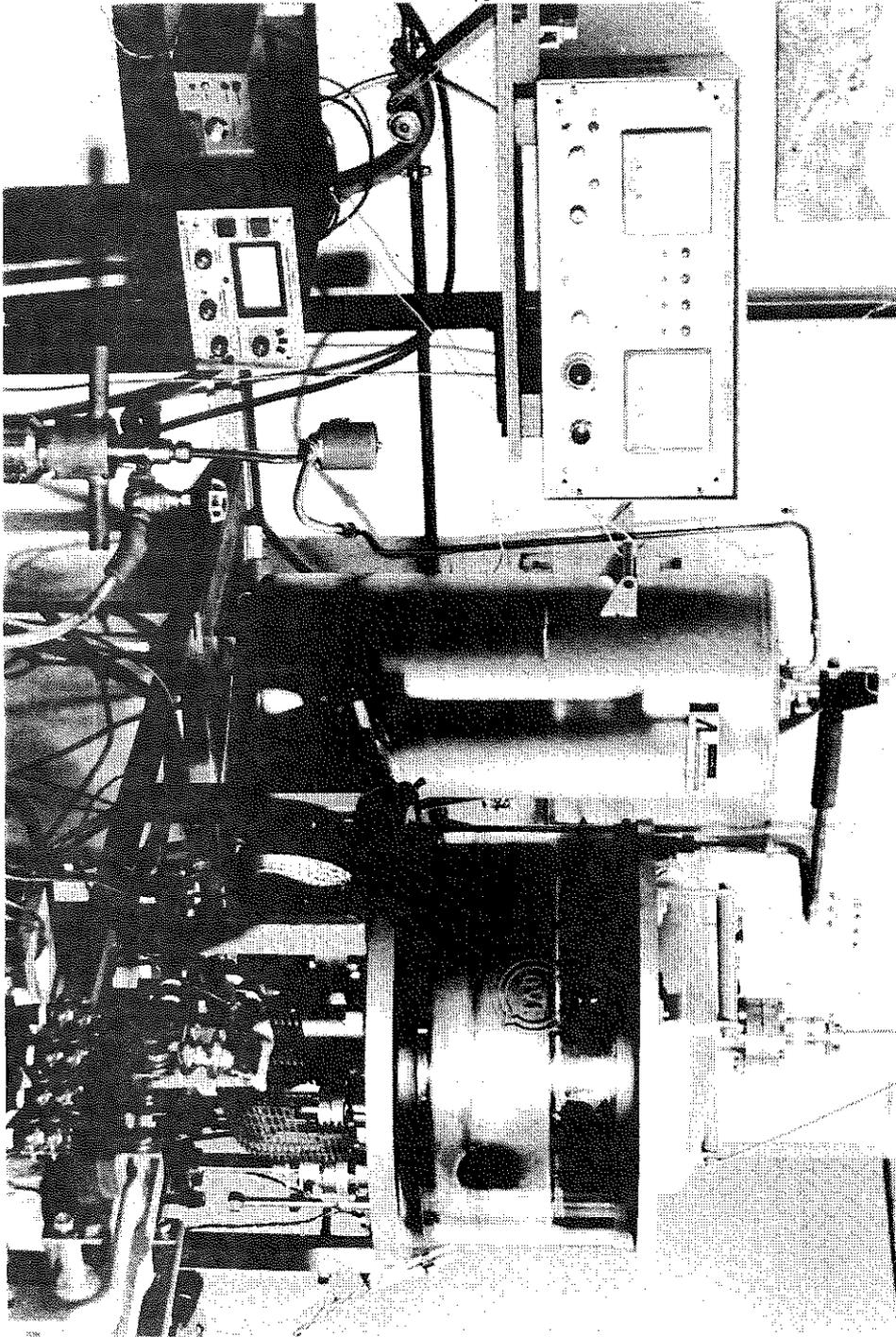


Fig. 1 : Le groupe d'évaporation .

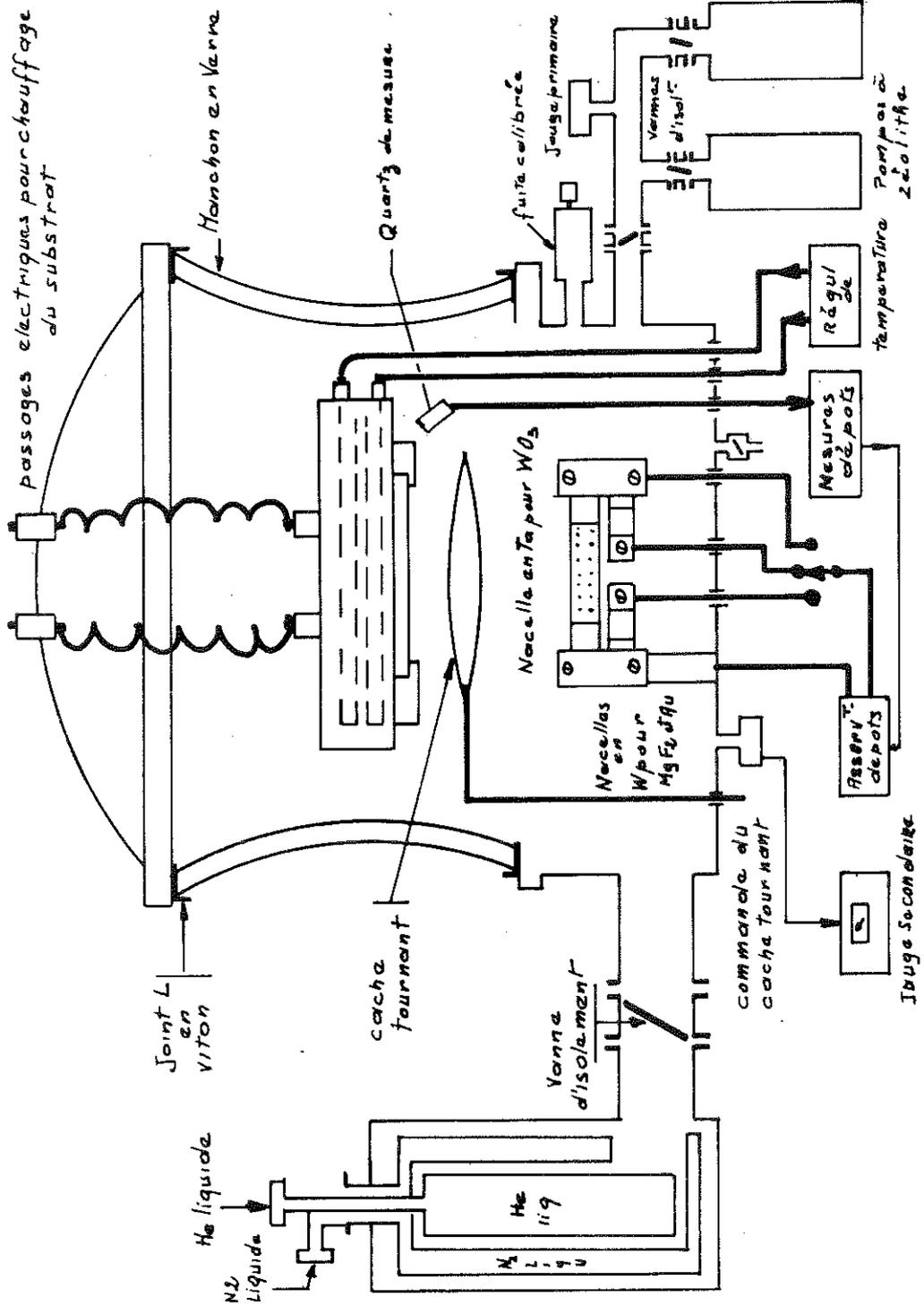


Fig. 2 : Le groupe d'évaporation : synoptique

- Un porte-échantillon étudié par C. Bianchin et réalisé par R. Biraghi permet de maintenir l'échantillon à basse température par circulation d'eau ou d'azote liquide pendant le dépôt. Nous sommes parvenus à réaliser des échantillons de structure amorphe même à des vitesses d'évaporation aussi faibles que 1 Å/minute ! Equipé d'une résistance chauffante, il permet aussi de dégazer le substrat en le portant à 250 ou 300°C. Dans la phase finale de notre étude, ce four était maintenu à 50°C pendant toute la durée de l'évaporation, grâce à un régulateur "PI".

- Un cache tournant, pouvant être asservi à l'épaisseur du dépôt réalisé par le mesureur à quartz. Ceci nous assure de faire des dépôts d'épaisseurs rigoureusement identiques.

- Un système de trois nacelles chauffantes :

- . La première en Ta de 70 x 20 mm munie d'un couvercle percé de petits trous afin de retenir la poudre de  $WO_3$  et éviter ainsi les projections sur le substrat.
- . La seconde en W de 30 x 5 mm contenant du  $MgF_2$
- . La troisième identique à la seconde pour l'évaporation de l'or constituant la contre électrode de nos dispositifs.

- Un quartz pour la mesure de l'épaisseur et la vitesse de formation des dépôts, assurant la commande de l'obturateur mécanique et l'asservissement des sources d'évaporation. Nous reviendrons en détail sur cet appareil dans le paragraphe suivant.

### II.2.2. Performances

Cet ensemble d'évaporation nous permet d'évaporer à des pressions asservies entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{-7}$ .

La descente de  $P_{atm}$  à  $5 \cdot 10^{-7}$  s'effectue en une heure. La consommation est d'environ 9 l d'He liquide 50 à 75 litres de  $N_2$  liquide par semaine, pour deux cycles complets de pompage, correspondant à la fabrication de deux échantillons par jour.

### II.2.3. Le nettoyage des substrats

Toute trace d'impureté sur la surface des substrats se traduit par l'apparition de zones d'ombre sur le dispositif final, de plus comme on le verra plus loin, la durée de l'effet mémoire est due en grande partie à l'état de surface de ces plans. Il est bien évident qu'une poussière de quelques  $\mu$  vis à vis des 3000 à 5000 Å d'épaisseur de dépôts, représente une montagne dans un champ de pâquerettes !

Le lavage des substrats s'effectue de la façon suivante :

- Dégraissage au trichloréthylène pendant 15' dans une cuve à ultrasons
- Rinçage à l'acétone pendant 10' avec renouvellement du bain
- Lavage à l'eau désionisée additionnée de 10 % d'ABS et aux ultrasons pendant 10'
- Puis montée progressive à 100°C en 15'
- A cette température, passage aux ultrasons pendant 5'
- Trois rinçages à l'eau désionisée froide et ultrasons
- Portée à ébullition dans l'eau désionisée
- Rinçage à l'alcool éthylique R.P.
- Séchage à l'air sec et dépoussiéré juste avant de monter le substrat dans le porte-échantillon.

Une fois la couche exploitée, les substrats ne sont jamais récupérés. L'élimination de  $WO_3$  semble impossible. Il subsiste toujours quelques traces.

Nous avons ainsi réalisé quelques 350 échantillons pour mener à terme cette étude.

Comme nous le verrons aux chapitres caractérisation et optimisation, il est primordial de mesurer parfaitement la vitesse de formation et l'épaisseur des différentes couches constituant les dispositifs. Nous avons dû mettre au point un appareillage parfaitement fiable. Soigneusement étalonné et contrôlé, il nous permet actuellement un taux de réussite de 90 %.

Nous allons détailler les différents dispositifs de contrôle dans le chapitre suivant.



### CHAPITRE III

LE DISPOSITIF DE MESURE DES EPAISSEURS ET  
VITESSES DE FORMATION DES COUCHES DE  $WO_3$



### III. LE DISPOSITIF DE MESURE DE L'ÉPAISSEUR ET DE LA VITESSE DE FORMATION DES FILMS MINCES

#### III.1. INTRODUCTION

Un procédé original de mesure des épaisseurs de films minces pendant leur formation sous vide avait été proposé par P. Lostis dans sa thèse (6,7). Le principe en est le suivant :

Si l'on surcharge d'une masse  $m$  un quartz piézoélectrique de masse  $M$  oscillant à la fréquence  $F_0$ , la variation de fréquence satisfait la relation :

$$\frac{\Delta F}{F_0} = \frac{\Delta m}{M_0} \quad \underline{1}$$

Pour mettre en évidence cette variation de fréquence, Lostis utilisait une méthode de battement et visualisait par lissajoux l'égalité de fréquence entre ce battement, et un générateur BF qu'il faisait glisser en fréquence.

D'une mise en oeuvre délicate, cette méthode ne permettait pas la mesure de la vitesse de formation, et n'autorisait aucun asservissement.

Nous avons repris l'idée de base (méthode piézoélectrique), et mis au point un dispositif qui fait l'objet d'un brevet (8), organisé suivant le synoptique de la figure 1 et représenté par les photos 2 et 3.

#### III.2. LE TRANSDUCTEUR GRANDEUR PHYSIQUE → GRANDEUR ELECTRIQUE DE L'ÉPAISSEUR DU DEPOT

##### III.2.1. Principe

Pour des quartz en coupe AT, la fréquence fondamentale est donnée par la formule :

$$F_0 = \frac{N}{e}$$

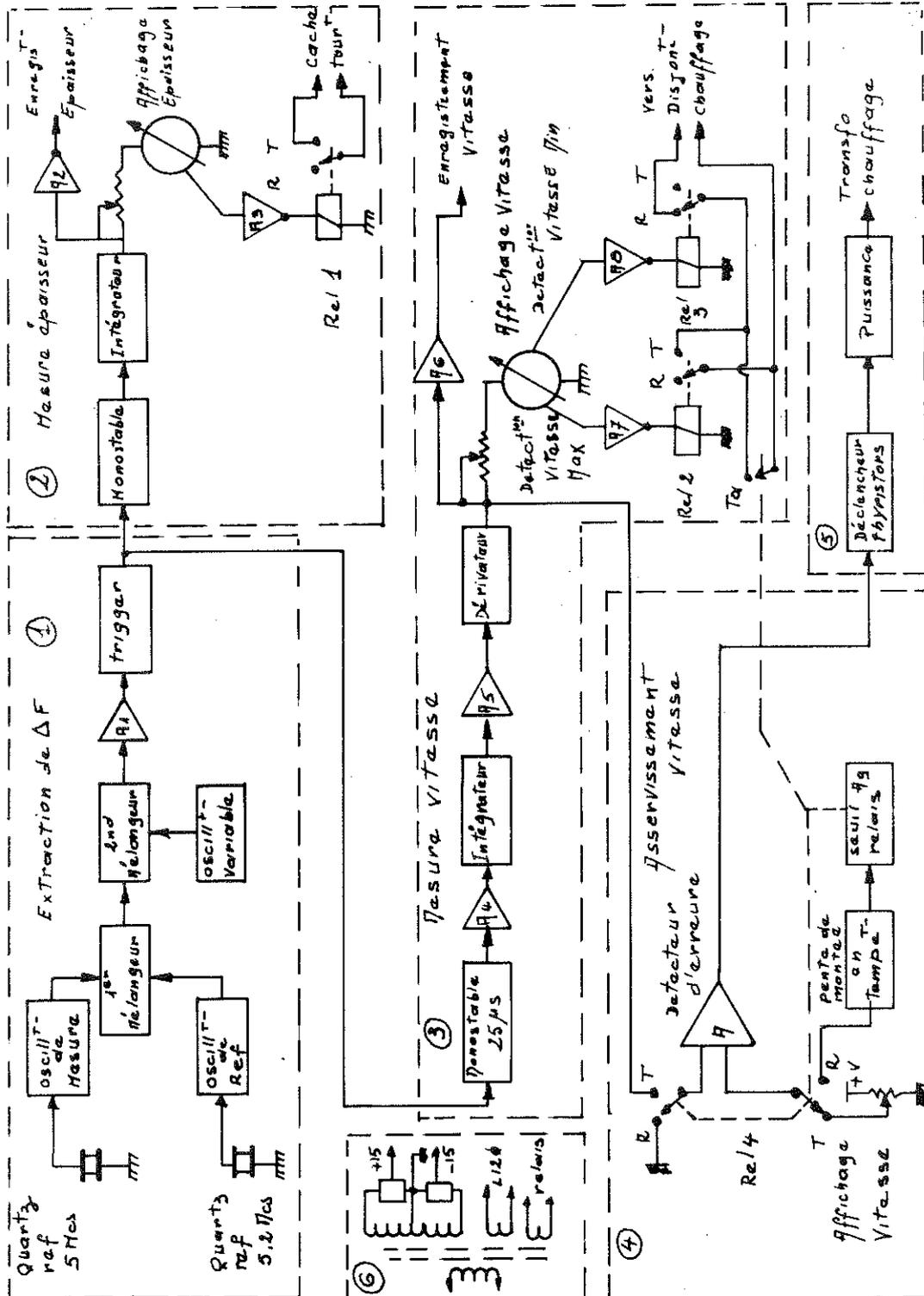


Fig. 1 : Le dispositif de mesures : synoptique

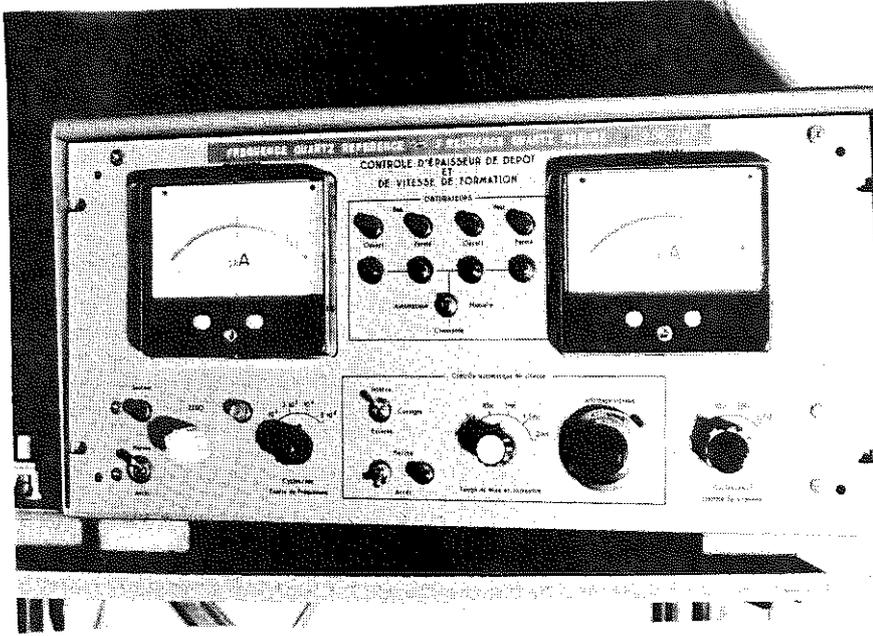


Fig. 2 : Le dispositif de mesures

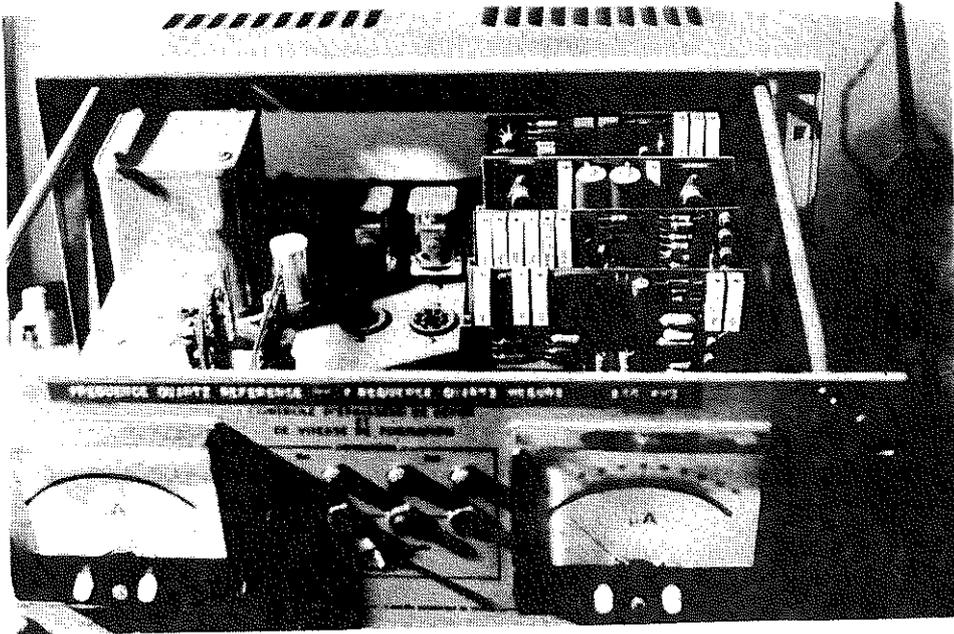


Fig. 3 : Son électronique

où  $N = 1670$  Kcmm constante de fréquence,  $e =$  épaisseur de la lame de quartz.

Soit :  $M =$  la masse de la lame de quartz

$P_Q =$  la masse spécifique du quartz

$S_Q =$  la surface de la lame de quartz.

On peut écrire :

$$e = \frac{M}{P_Q S_Q} \quad \text{ou encore} \quad \Delta e = \frac{\Delta M}{P_Q S_Q}$$

La variation de fréquence entraînée par une variation de masse est :

$$\Delta F = - \frac{N}{e^2} \Delta e = - \frac{N}{\left(\frac{M}{P_Q S_Q}\right)^2} \cdot \frac{\Delta M}{P_Q S_Q}$$

d'où :

$$\Delta F = - F_0^2 \frac{1}{N P_Q S_Q} \cdot \Delta M \quad \underline{2}$$

Dans notre cas, la variation de masse est provoquée par le dépôt du matériau évaporé dont les caractéristiques sont :

$P_X =$  la masse spécifique

$h =$  l'épaisseur déposée

$S_X =$  la surface du dépôt.

On aura :

$$\Delta M = P_X \cdot S_X \Delta h$$

d'où :

$$\frac{\Delta F}{\Delta h} = - \frac{F_0^2}{N} \cdot \frac{P_X S_X}{P_Q S_Q} \quad \underline{3}$$

### III.2.2. Calcul de la sensibilité

Nous utilisons des lames de quartz en coupe AT dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$F_0 = 5 \text{ Mcs}$$

$$P_Q = 2.62 \text{ g/cm}^3$$

$$S_Q = 1.8 \times 1.8 = 3.24 \text{ cm}^2$$

$$N = 1670 \text{ Kcmm.}$$

Portons ces valeurs dans 3 :

$$\frac{\Delta F}{\Delta h} = - \frac{25 \cdot 10^{12}}{1.65 \cdot 10^5} \cdot \frac{1}{3.24 \cdot 2.62} \cdot P_X S_X$$

Il vient :

$$\boxed{\frac{\Delta F}{\Delta h} = - 1.784 \cdot 10^7 P_X S_X} \quad \text{en cycles/g.} \quad \underline{4}$$

Dans notre cas, la surface du dépôt est de  $0.20 \text{ cm}^2$ . La masse spécifique de  $\text{WO}_3$  en couche mince donnée par Deb est de  $6.5 \text{ g/cm}^3$ , valeurs que nous portons dans 4 :

$$\frac{\Delta F}{\Delta h} = 2.314 \cdot 10^7 H_z/\text{cm}$$

Exprimons  $\Delta h$  en  $\text{Å} = 10^{-8} \text{ cm}$ .

$$\frac{\Delta F}{\Delta h} = 0.2314 H_z/\text{Å} \approx 0.23$$

et :

$$\boxed{\Delta F = 4.35 \text{ Å}/H_z}$$

En fait, on ne peut en toute rigueur prendre la valeur proposée ci-dessus et ceci, pour deux raisons au-moins :

1) L'intensité du faisceau corpusculaire est inhomogène

2) Le coefficient de collage dépend du substrat et du matériau évaporé. Aussi pour avoir des mesures reproductibles et valables, nous avons étalonné le dispositif pour les trois corps que nous utilisons et ce, à plusieurs vitesses d'évaporation. Le contrôle de l'épaisseur de matériau déposé a été fait sur des lames témoins, par une méthode interférométrique due à Tolansky <sup>(9)</sup>.

### III.3. REALISATION PRATIQUE

#### III.3.1. Tête de mesure

La lame de quartz est pincée entre deux plaques métalliques dont une est percée, laissant ainsi passer le matériau qui va se déposer sur une des faces du quartz. L'ensemble est monté dans un boîtier facilement démontable afin de pouvoir nettoyer le quartz après chaque fabrication d'un dispositif électrochrome (photo n° 4, page suivante).

La lame est nettoyée dans une solution de NaOH dans l'eau à 100°C, puis rincée abondamment, et séchée à l'air sec.

#### III.3.2. Mise en évidence de $\Delta F$

Comme on peut le voir sur le synoptique (figure 1) et le schéma réel (figure 5), le premier mélangeur donne le battement entre l'oscillation du quartz de mesure ( $F_M = 5$  Mcs) et celle du quartz de référence ( $F_M = 5.2$  Mcs), on obtient donc en sortie de ce circuit :

$$(F_M \pm \Delta F) - F_R = 200 \text{ Kcs} \pm \Delta F.$$

Ce battement est à son tour comparé dans le deuxième mélangeur à un oscillateur dont la fréquence peut être ajustée entre 150 et 200 Kcs. Le ré-

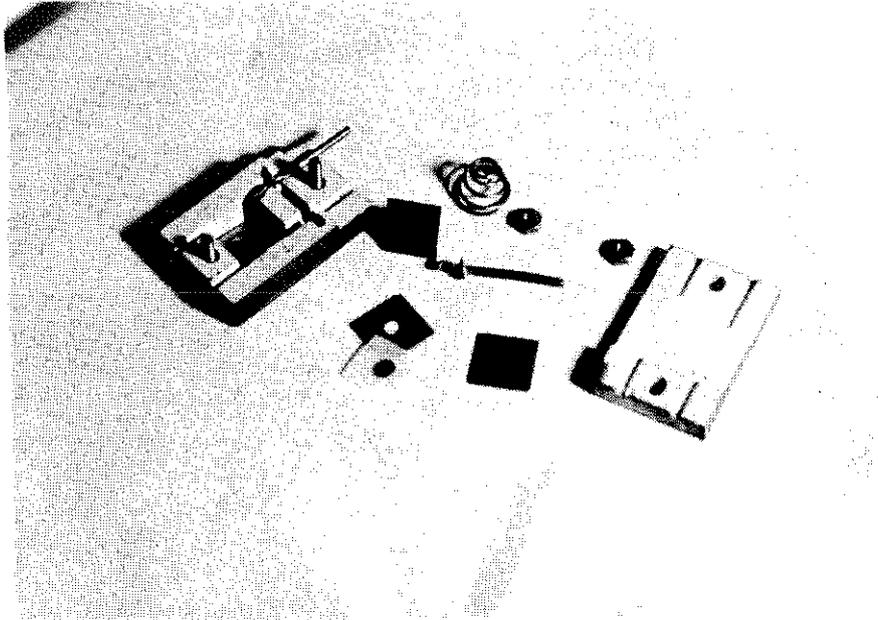


Fig. 4 : La tête de mesures. On remarquera la simplicité de l'assemblage permettant un démontage aisé, facilitant grandement le nettoyage du quartz. Le ressort taré permet d'obtenir un pincement constant de la lame de quartz, donnant ainsi une fréquence identique après chaque nettoyage.



glage de ce second oscillateur va permettre d'effectuer le zéro en début de chaque cycle d'évaporation. Une excursion de 50 Kcs a été prévue de façon à pouvoir mesurer des dépôts de forte épaisseur.

Dûment amplifié par  $A_1$ , ce signal est mis en forme par le trigger.

### III.3.3. Circuit de 'Mesure Epaisseur'

La variation de fréquence est une fonction quasi linéaire de la forme :

$$\Delta F = A \Delta M$$

Nous pourrions donc avoir une valeur analogique de la masse en faisant une conversion fréquence-tension. C'est ce qui est effectué dans le circuit "mesure épaisseur" conforme au schéma (figure 5).

Quatre gammes sont prévues :

$G_1$  pour des  $\Delta F$  de 0 à 1 Kcs

$G_2$  pour des  $\Delta F$  de 0 à 3 Kcs

$G_3$  pour des  $\Delta F$  de 0 à 10 Kcs

$G_4$  pour des  $\Delta F$  de 0 à 50 Kcs

Ce circuit est constitué par :

- Un monovibrateur délivrant des signaux de 0.5 ms, 150  $\mu$ s, 50  $\mu$ s et 10  $\mu$ s respectivement pour les gammes de 1 à 4
- Un calibrateur en amplitude  $V = 8$  volts
- Un intégrateur à amplificateur opérationnel dont on a tout particulièrement soigné la réalisation.

### III.3.4. L'intégrateur

Pour avoir un affichage linéaire de l'épaisseur du dépôt réalisé, il faut que la réponse Vs f ( $\Delta F$ ) soit la plus linéaire possible.

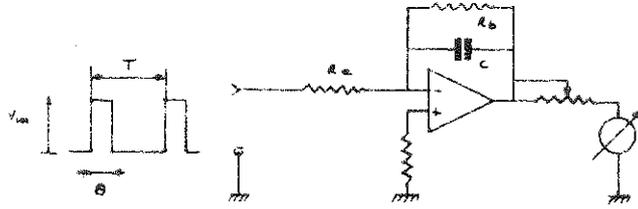


Figure 6

Les impulsions d'entrée sont caractérisées par :

$V_{in}$  = leur niveau de tension

$\theta$  = leur durée

$T$  = leur période.

La tension  $V_s$  a pour forme générale :

$$V_s(p) = - V_{in} \frac{Z_b(p)}{Z_e(p)}$$

La transformée de Laplace d'un tel circuit est :

$$V_e(p) = \frac{V_{in}}{p} \cdot \frac{1 - e^{-\theta} p}{1 - e^{-T} p}$$

$$V_s(p) = - V_{in} \frac{R_b}{R_e} \cdot \frac{1}{p (1 + R_b C p)} \cdot \frac{1 - e^{-\theta} p}{1 - e^{-T} p}$$

d'où :

$$V_s(t) = V_{in} \frac{R_b}{R_e} \cdot \frac{\theta}{T} [1 - e^{-\frac{t}{RC}}]$$

c'est à dire en régime établi :

$$V_s = - V_{in} \frac{R_b}{R_e} \cdot \theta \cdot f$$

Equation où tous les termes sont linéaires si la réponse de l'amplificateur est linéaire.

La linéarité est de  $1 \cdot 10^{-2}$  pour les gammes  $G_1$  et  $G_2$  et  $2 \cdot 10^{-2}$  pour  $G_3$  et  $G_4$  (voir figure 7 page suivante).

L'amplificateur  $A_2$  (synoptique) fournit un signal de 5 V pleine échelle pour l'enregistrement de l'épaisseur sur une table  $x(t)$ .

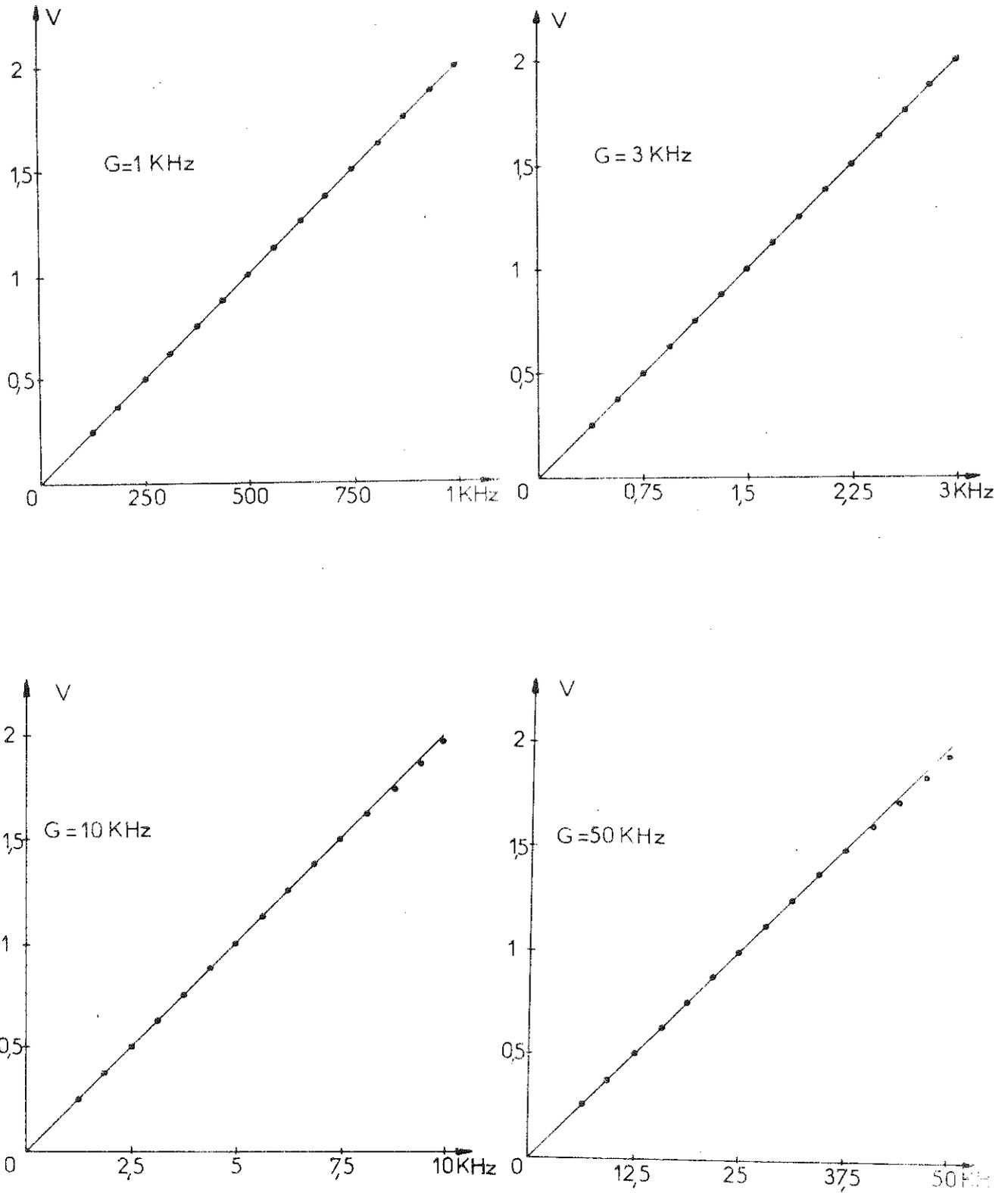
### III.3.5. Arrêt sur une valeur d'épaisseur prédéterminée

Le galvanomètre d'affichage est équipé d'un couple optoélectronique dont l'interface est occulté par le passage de l'aiguille. La position de ce couple est ajustable et repérée par un index en face avant, dès que la valeur de l'épaisseur présélectionnée par cet index est atteinte. La cellule fournit un signal à l'amplificateur  $A_3$  qui actionne le relais Rel 1. Ce dernier par un de ses contacts en position travail, fournit un courant à la bobine à noyau plongeur actionnant le cache tournant, qui lui, interrompt le jet de vapeur sur l'échantillon. La précision de l'arrêt par préaffichage est fonction de celle de la coupure sur le galvanomètre. Le fabricant garantit une résolution de  $5 \cdot 10^{-3}$  de la pleine échelle. Notre précision dépendra donc de la valeur de la gamme utilisée. Nous travaillons la plupart du temps sur la gamme 3 KHz, ce qui nous assure donc une précision de 15 Hz sur la fréquence.

### III.3.6. Mesure de la vitesse de formation des dépôts

La mesure de l'épaisseur d'un dépôt se ramène à la mesure d'un glissement de fréquence  $\Delta F$ , celle de la vitesse à la mesure de la pente de ce glissement autrement dit :

$$\text{Mesure de vitesse} = \frac{d(\Delta F)}{dt}$$



*Fig. 7 : Courbes de conversion fréquence-tension*

A cet effet et conformément au synoptique (figure 1) et au schéma détaillé (figure 5), ce circuit comprend :

- 1) Un monovibrateur de largeur 10  $\mu$ s
- 2) Un générateur d'impulsions de courant calibrées
- 3) Un réseau RC d'intégration
- 4) Un amplificateur d'adaptation d'impédance
- 5) Un dérivateur à amplificateur opérationnel.

Les circuits 1, 2, 3 et 4 sont à peu de choses près semblables à ceux utilisés précédemment. Le point le plus délicat en est le dérivateur.

### III.3.7. Circuit de dérivation

Le schéma de ce circuit est le suivant :

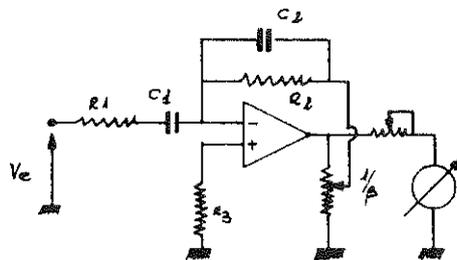


Figure 8

où  $V_e$  = la tension d'entrée venant de l'intégrateur

$V_s$  = la tension de sortie.

$V_s$  a pour forme générale :

$$\boxed{1/B V_s(p) = - V_e(p) \frac{Z_2(p)}{Z_1(p)}}$$

Dans notre circuit :

$$Z_1 = \frac{1 + \tau_1 p}{C_1 p} \quad \text{avec } \tau_1 = R_1 C_1$$

$$Z_2 = \frac{R_2}{1 + \tau_2 p} \quad \text{avec } \tau_2 = R_2 C_2$$

On peut écrire que :

$V_e(t) = a t$  ce qui implique que :

$$V_e(p) = \frac{a}{p^2}$$

Si nous portons ceci dans 1 :

$$\begin{aligned} V_s(p) &= -\beta V_e(p) \frac{R_2}{1 + \tau_2 p} \cdot \frac{C_1 p}{1 + \tau_1 p} \\ &= -\beta \frac{a}{p^2} \frac{R_2 C_1 p}{(1 + \tau_2 p)(1 + \tau_1 p)} \\ &= -\beta a \frac{R_2 C_1}{p(1 + \tau_2 p)(1 + \tau_1 p)} \end{aligned}$$

En fonction du temps :

$$V_s(t) \mathcal{L}^{-1} [V_s(p)] = \mathcal{L}^{-1} \left\{ -\beta a R_2 C_1 \left[ \frac{1}{p} + \frac{\tau_1/\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 + p} + \frac{\tau_2/\tau_2 - \tau_1}{\tau_2 + p} \right] \right\}$$

Ce qui peut s'écrire en définitive :

$$V_s(t) = -\beta a R_2 C_1 \left[ \left(1 + \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2}\right) e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right]$$

Ce qui, en régime établi, et si  $V_e(t) = a t$  devient :

$V_s(t) = -\beta a R_2 C_1$
-----------------------------

Nous avons envisagé cinq gammes de mesures :

$$G_1 \text{ pour des } \frac{d}{dt} F = 10 \text{ Hz/s}$$

$$G_2 \text{ pour des } \frac{d}{dt} F = 30 \text{ Hz/s}$$

$$G_3 \text{ pour des } \frac{d}{dt} F = 100 \text{ Hz/s}$$

$$G_4 \text{ pour des } \frac{d}{dt} F = 300 \text{ Hz/s}$$

$$G_5 \text{ pour des } \frac{d}{dt} F = 1000 \text{ Hz/s}$$

Ce qui nous amènes à choisir les valeurs suivantes pour avoir  $V_s(t) = 1 \text{ Volt}$  avec  $C_1 = 3.9 \mu\text{F}$  :

	a	$\beta$	$R_2$	$R_2 C_1$
$G_1$	4 mV/s	10	7.3 M $\Omega$	30 s
$G_2$	12 mV/s	3	7.3 M $\Omega$	30 s
$G_3$	40 mV/s	1	7.3 M $\Omega$	30 s
$G_4$	120 mV/s	1	2.2 M $\Omega$	9 s
$G_5$	400 mV/s	1	700 K $\Omega$	3 s

Faisant suite à ce dérivateur l'amplificateur  $A_6$  délivre une tension de 5 Volts pleine échelle, pouvant être utilisée pour la commande d'un asservissement extérieur au montage ou une table  $x(t)$  pour enregistrement de la vitesse en cours d'évaporation.

### III.3.8. Protection Min Max de la vitesse d'évaporation

Comme pour la mesure d'épaisseur, le galvanomètre est ici équipé de deux couples optoélectroniques avec deux index réglables. L'un nous servira

à afficher la valeur minimum de la vitesse d'évaporation. L'autre, la valeur de la vitesse maximum en dehors desquels la couche n'aurait pas les caractéristiques requises.

Les couples attaquent respectivement les amplificateurs  $A_7$  et  $A_8$  actionnant à leur tour les bobines des relais Rel 2 et Rel 3 dont le câblage relatif de leurs contacts permet de couper l'alimentation réseau du transformateur de chauffage de la nacelle. Bien évidemment, le contact T de Rel 2 est court-circuité par le contact Ta de Rel 4 (voir synoptique figure 1) pendant la durée de mise en température de la source, sinon il serait impossible d'alimenter celle-ci et de débiter l'évaporation.

### III.3.9. Asservissement de la vitesse

Le signal issu du dérivateur est appliqué à l'entrée d'un amplificateur opérationnel monté en différentiel.

Si  $V_e(t)$  = tension issue du dérivateur

$V_R(t)$  = tension issue de la référence.

Dans le montage ci-dessous, nous aurons :

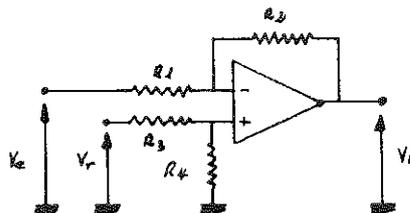


Figure 9

$$V_S = V_R \left( \frac{R}{R_3 + R_4} \right) \left( \frac{R_1 + R_2}{R_1} \right) - V_e \frac{R_2}{R_1}$$

Dans notre montage, nous avons fait :

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} = 10^{-2}$$

Il vient alors :

$$V_s = \frac{R_2}{R_1} (V_r - V_e) = 100 (V_r - V_e).$$

### III.3.10. Mise en puissance

Pour éviter les chocs thermiques et surcharges de courant sur la nacelle, la montée en température est programmée. Un intégrateur (voir schéma 5) délivre à la référence une tension croissant linéairement avec le temps. Six temps différents peuvent être sélectionnés par le commutateur C et le jeu de condensateurs  $C_1$  à  $C_6$  : 15 s, 30 s, 45 s, 1, 1.5 et 2 minutes. L'amplificateur  $A_9$  monté en comparateur permet de passer automatiquement du temps de préchauffe à l'asservissement direct sur le signal "mesure vitesse". Cet amplificateur actionne le relais Rel 4 qui, d'une part bascule l'entrée + du détecteur d'écart du générateur de rampe sur le potentiomètre 10 t de sélection de la vitesse désirée, et d'autre part l'entrée - de ce même détecteur, de la masse (vitesse nulle) à la sortie du dérivateur.

Le choix de la pente de préchauffe et sa durée dépend de la nature de la nacelle utilisée, après étalonnage, ces termes restent constants. Dans notre cas ce temps est de 30 s.

### III.3.11. Le groupe de puissance

Les nacelles que nous utilisons pour évaporer  $WO_3$  nécessitent un courant de 200 A sous 3 V. Nous disposons d'un transformateur pouvant débiter jusqu'à 300 A sous 6 V. Nous avons choisi de le piloter par deux thyristors commandés en mode de phase. Régler le courant débité par le secondaire de ce

transformateur aurait nécessité l'utilisation de thyristors capables de supporter au-moins 300 A, de tels composants sont très chers. Installé dans le primaire de ce transformateur, le courant commuté n'est plus que de 10 A maximum. Mais la valeur selfique importante impose quelques contraintes.

Le flux  $\phi$  d'induction magnétique dans une section droite du circuit magnétique du transformateur varie sinusoidalement. Lors de l'ouverture du circuit, par la commutation des thyristors, le courant s'annule et le flux  $\phi$  devient très faible. Si la coupure s'effectue au moment où le flux est maximal,  $\frac{d\phi}{dt}$  est très grand. Il apparaît alors une tension  $V = - \frac{d\phi}{dt}$  très importante (600 à 700 Volts). Il peut y avoir amorçage des thyristors par dépassement de leurs  $\frac{dV}{dt}$  admissibles maximum, ou de leurs  $V_{AK}$  d'autoamorçage, ou encore par un  $\frac{dI}{dt}$  prohibitif. Un réseau de protection  $C_0 R_0$  (figure 5) limite  $V_{AK}$  et  $\frac{dV}{dt}$ . La valeur de  $C_0$  est déterminée expérimentalement, en observant  $V_{AK}$  à l'oscilloscope. La résistance  $R_0$  limite le  $\frac{dI}{dt}$  lorsque  $C_0$  est déchargé.

Le déclenchement des thyristors est assuré par le circuit intégré L 121. Ce circuit assure un décalage linéaire de l'impulsion de synchronisation, en fonction de la tension appliquée sur la borne 3. La largeur de l'impulsion envoyée sur la gachette de  $Th_1$  peut être ajustée par  $C_1$ , ce qui est primordial avec une charge selfique.

De plus ce circuit délivre une tension de référence rigoureusement stable, égale à 8 V que nous utilisons comme référence de vitesse d'évaporation.

#### III.4. LES ALIMENTATIONS

Cet ensemble électronique est alimenté par les circuits représentés (figure 5). La précision des circuits +15 et -15 V assure à l'ensemble un taux de stabilité très satisfaisant.

La synchronisation sur un enroulement secondaire du transformateur général implique de vérifier le calage en phase du branchement du groupe de puissance sur le réseau, fait une fois pour toutes à l'oscilloscope.

### III.5. RESULTATS ET PERFORMANCES

Ainsi qu'en témoignent les enregistrements d'épaisseur (figure 10 page suivante) et de vitesse (figure 11), ce dispositif nous assure de travailler avec des paramètres rigoureusement contrôlés.

L'épaisseur est connue à mieux que  $10 \text{ \AA}$  près, la vitesse à  $1 \text{ \AA}/\text{seconde}$ .

Nous verrons au paragraphe "optimisation" l'importance d'un contrôle rigoureux de la vitesse de formation des différents dépôts.

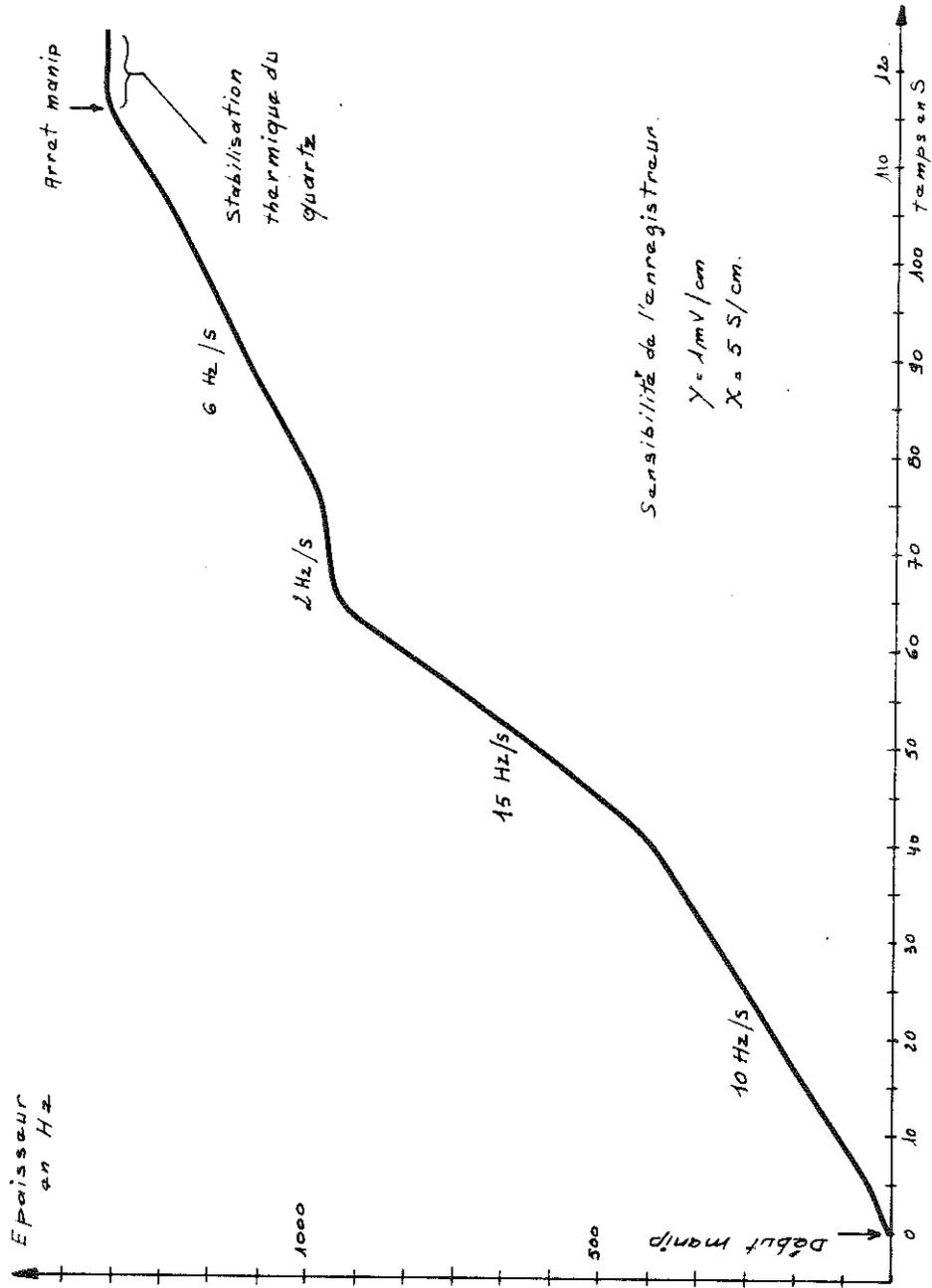


Fig. 10 : Exemple d'enregistrement de l'épaisseur

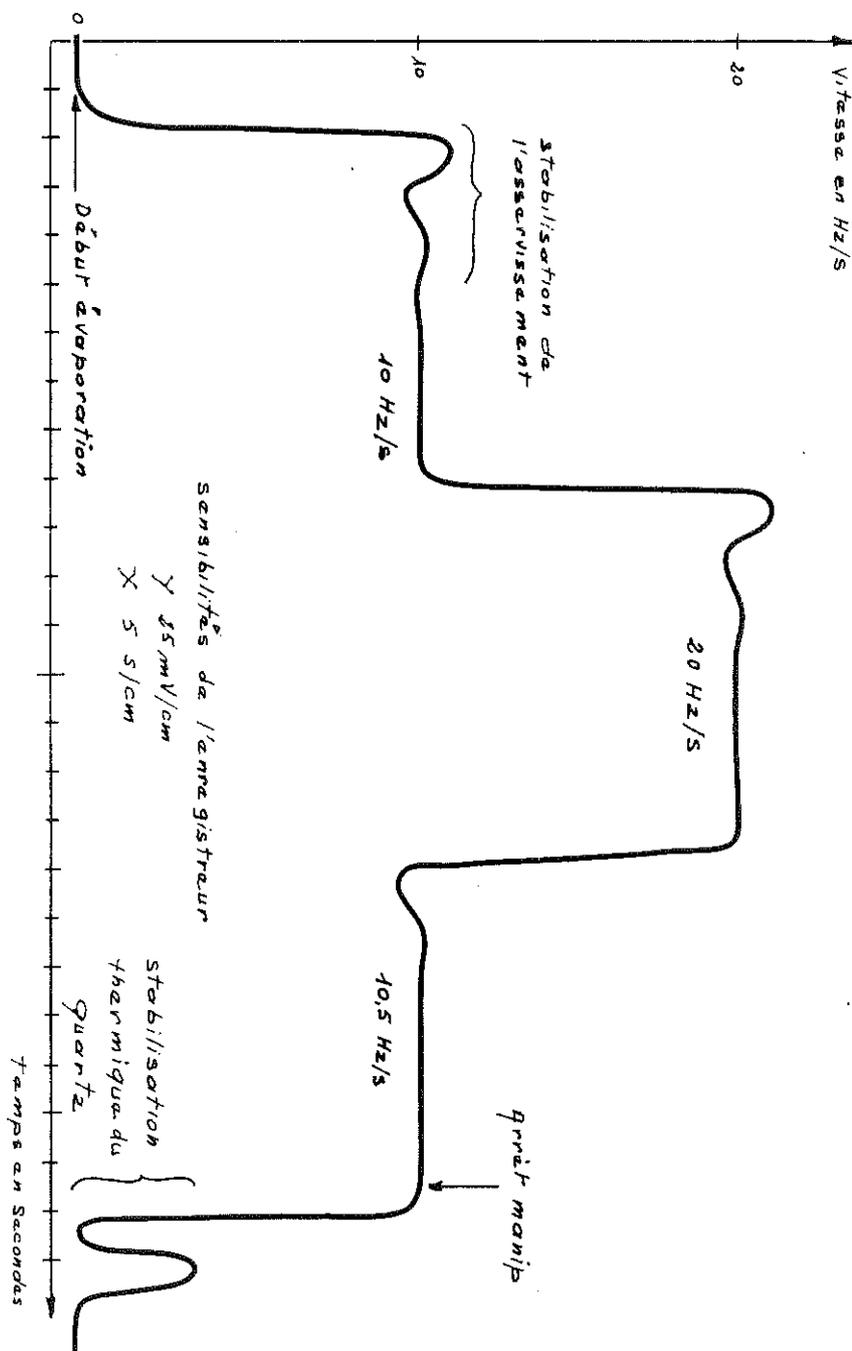


Fig. 11 : Exemple d'enregistrement de la vitesse



CHAPITRE IV  
CARACTERISATION DE WO<sub>3</sub>



#### IV. CARACTERISATION DES COUCHES DE WO<sub>3</sub>

##### IV.1. CARACTERISTIQUES MACROSCOPIQUES CHIMIQUES

Avant de pouvoir entreprendre une quelconque tentative pour améliorer la reproductibilité et le rendement des dispositifs électrochromes à base de WO<sub>3</sub>, il fallait déterminer la composition chimique, comprendre les propriétés physiques de l'élément de base : WO<sub>3</sub>, dans les états transparent et coloré, l'influence de la composition sur la possibilité de passage transparent → coloré et, si possible, les mécanismes macroscopiques et microscopiques de ce passage.

Cet aspect a été plus particulièrement étudié par A. Deneuve et P. Gérard <sup>(10)</sup> en liaison avec les modes de préparation :

- Pulvérisation cathodique réactive (C. Bianchin)
- Evaporation thermique simple et réactive puis dispositif dont j'étais chargé.

L'aspect "structure sandwich" des dispositifs a de plus révélé des phénomènes supplémentaires d'interface nécessitant une étude particulière de la résistivité.

Pour mener à bien cette étude, j'ai dû mettre au point un appareillage spécifique, qui a amené des résultats originaux qui seront décrits au paragraphe suivant.

A partir de la bibliographie (10, 11, 12, 13, 14) on pouvait, a priori, attribuer l'existence d'un état coloré à trois types de caractéristiques :

- Sous-stoechiométrie : les cristaux sous-stoechiométriques de WO<sub>3</sub>(1-δ) présentent une couleur variable avec δ (0 < δ < 10<sup>-3</sup>)

- Dopage par des impuretés : les cristaux  $A_x W O_3$  ( $0 < x < 1$ ) sont colorés (avec une couleur dépendant de  $x$ )

- Nature amorphe du matériau : elle introduit un grand nombre d'états délocalisés, qui pourraient peut-être donner lieu à une absorption résonnante.

#### IV.1.1. Détermination de la sous-stoechiométrie

Elle est déterminée par mesure nucléaire en utilisant un appareillage de rétrodiffusion de protons de 2.16 Mev. Cette méthode (10, 11, 12) ne peut être employée que pour des couches minces.

Un faisceau de protons monochromatiques de 2.16 Mev est rétrodiffusé par les atomes constituant la couche mince (dans notre cas W et O) en perdant une énergie qui dépend de la masse de l'atome diffuseur (figure 1).

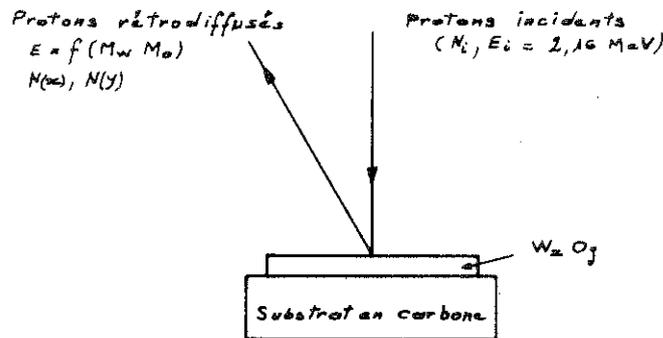


Fig. 1 : Principe de la rétrodiffusion de protons

Une analyse en nombre et énergie des protons rétrodiffusés, permet de distinguer la nature des atomes diffuseurs et leur nombre. On ne peut étudier que des atomes de masse supérieure à celle du substrat (ici en C) ce qui exclut l'hydrogène. Une courbe caractéristique est donnée en figure 2 page suivante.

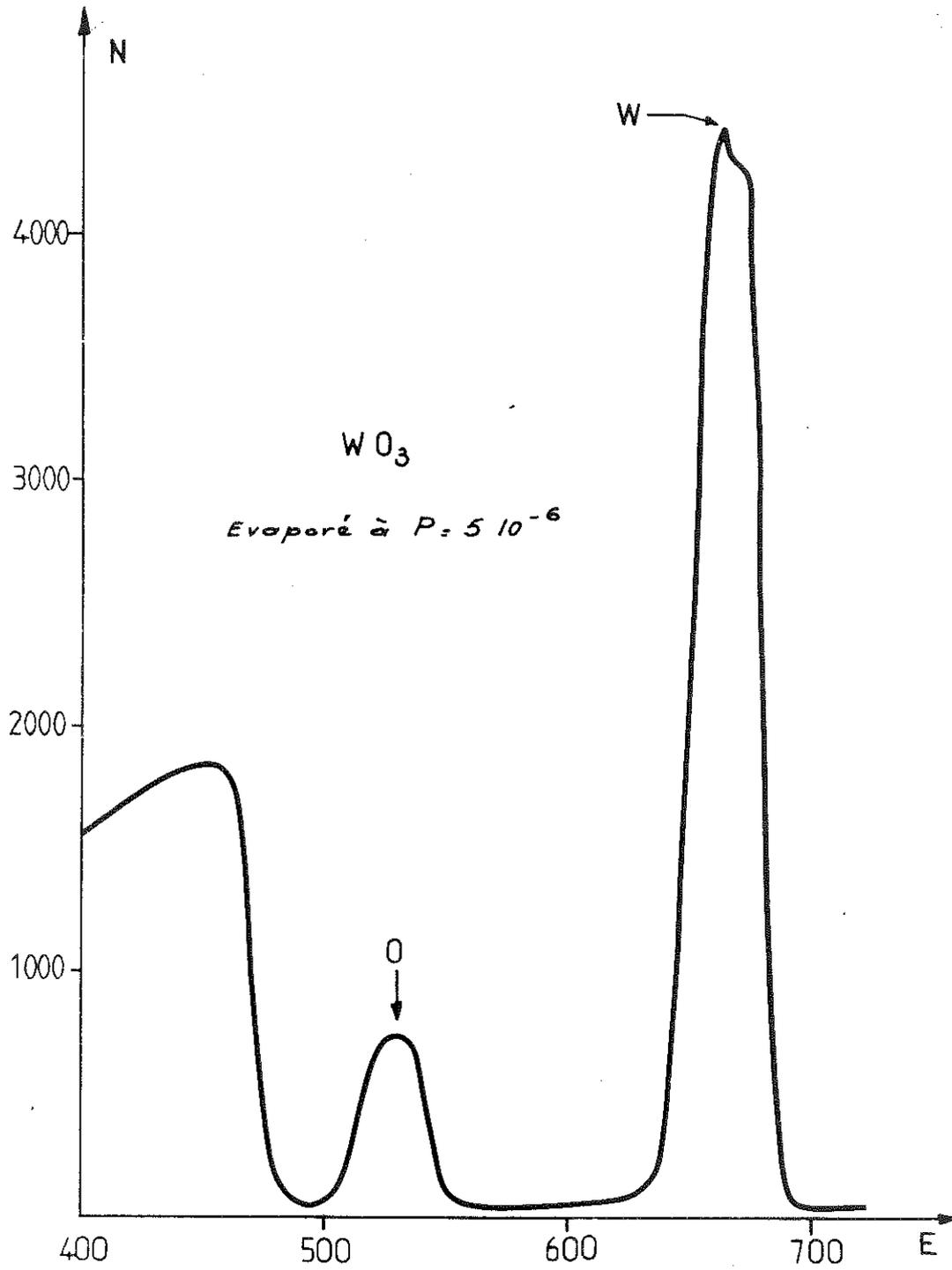


Fig. 2 : Réponse type en rétrodiffusion de protons d'une couche évaporée

Ces mesures nécessitent un étalon. Nous avons utilisé :

- 1) Des couches évaporées recuites sous oxygène à 350°C dont le rapport  $\frac{O}{W}$  paraît saturé dès 250°C
- 2) Des couches obtenues par pulvérisation d'une cible de  $WO_3$  sous oxygène pur, qui donnent le même rapport et que nous avons posé égal à 3.

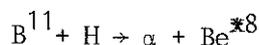
Nous obtenons alors les résultats suivants :

- Les couches évaporées ont une composition  $WO_{2.7}$  avec une sous-stoechiométrie (autour de 10 %) très grande par rapport aux cristaux de  $WO_3$  coloré ( $\delta < 1 \text{ ‰}$ ) et supérieure à celle des séries de Magnéli  $W_nO_{3n-2}$  ( $\delta < 5 \text{ ‰}$ ). Elle correspond à un cristal de composition isolée  $W_{18}O_{49}$  qui est très stable dans certaines conditions.

#### IV.1.2. Détermination des impuretés et/ou d'un dopage

En analyse par activation, nous n'avons pas trouvé d'impuretés métalliques dans nos couches.

Nous avons recherché un dopage du type contamination par un gaz durant l'évaporation, le plus probable étant alors l'hydrogène dont la présence nous a été révélée par la réaction nucléaire résonante à 1.68 Mev :



On fait varier l'énergie du faisceau monochromatique de Bore incident et on mesure le nombre des  $\alpha$  réémis. Les atomes de Bore perdent une énergie proportionnelle à la distance qu'ils parcourent dans la couche. A 1.68 Mev, la réaction se produira à la surface de l'échantillon, puis de plus en plus profondément en son sein, quand l'énergie des atomes de Bore augmente. Cela permet, en principe, de mesurer la concentration hydrogène en fonction de la profondeur. En

fait, la réaction n'est pas strictement résonante et sa section de capture présente une queue à haute énergie. On peut tout de même vérifier que la concentration en H ne présente pas de grosses dispersions dans la couche.

La section de capture efficace de la réaction étant connue, on détermine une valeur absolue de la concentration H, sans avoir besoin d'étalons supplémentaires.

La figure 3 donne une réponse typique de ce mode d'analyse pour quatre de nos couches évaporées l'une après l'autre (I à IV) dans le même cycle d'évaporation. (voir page suivante)

#### IV.1.3. Résultats

L'ensemble des caractérisations par mesures nucléaires sur les couches évaporées et pulvérisées nous amène aux conclusions suivantes (14, 15) :

- La possibilité de coloration nécessite une certaine stoechiométrie et la présence d'hydrogène dans la couche de  $WO_3$

- La concentration d'hydrogène dans les couches évaporées dépend du détail de leur préparation : pression d'évaporation, dégazage sous vide de la poudre, vitesse de formation du dépôt

- Avec dégazage de la poudre (3 heures à  $900^\circ C$ ) et évaporation à  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr, les couches obtenues ont en réalité une composition  $H_xWO_{2.7}$  avec  $x = 0.5$  qui tombe à 0.2 pour la quatrième évaporation successive

- On peut atteindre des valeurs de x beaucoup plus importantes,  $\approx 2$ , sans dégazage et par évaporation réactive sur l'air ambiant dans la gamme  $10^{-4}$  à  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr.

Ces résultats très importants seront exploités dans la phase "optimisation" dont nous parlerons plus loin.

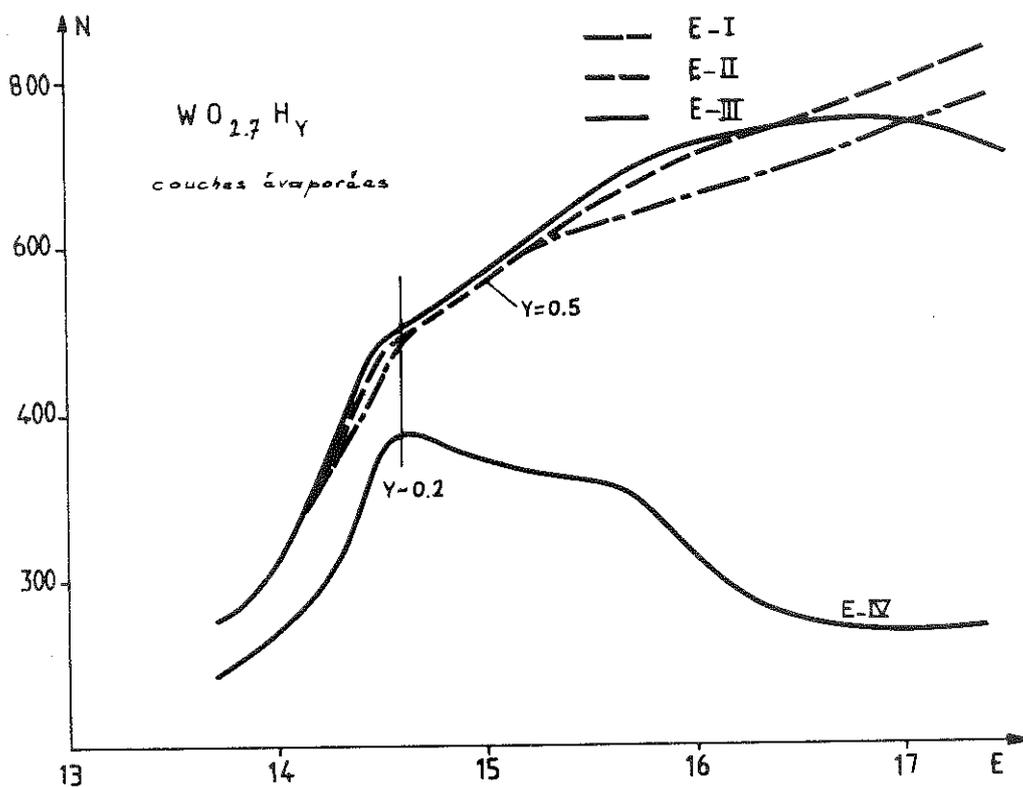


Fig. 3 : Réponse typique du dosage de l'hydrogène par réaction nucléaire pour quatre échantillons évaporés l'un après l'autre sans recharger la nacelle ni casser le vide

#### IV.1.4. Nature amorphe

La nature non cristalline de nos couches a été déterminée par J. Devenyi sur le microscope électronique de notre laboratoire.

Une étude systématique, pour différentes vitesses d'évaporation ( $1 \text{ \AA/s}$  à  $100 \text{ \AA/s}$ ) et des températures de substrat variant de  $- 20^\circ\text{C}$  à  $+ 150^\circ\text{C}$  ne différencie pas les diverses couches obtenues.

Elles passent à l'état cristallin coloré (parce qu'elles contiennent de l'hydrogène) pour des températures de recuit supérieures à  $350^\circ\text{C}$ .

Il est difficile de délimiter l'influence de la nature amorphe. Elle permet, sans doute, une plus grande sous-stoechiométrie, donc l'existence d'un plus grand nombre d'atomes de tungstène de valence inférieure, qui sont à l'origine de la coloration. Il est aussi possible qu'elle augmente notablement la durée de vie de l'état coloré qui ne serait pas permanent dans un matériau non amorphe à l'équilibre thermodynamique.

#### IV.2. PROPRIETES PHYSIQUES MICROSCOPIQUES

Elles ont été étudiées, sur des couches évaporées et pulvérisées, en photoémission sous excitation par rayons X (ESCA) par Hollinger (Institut de Physique Nucléaire de Lyon) sur des couches fabriquées in situ et en R.P.E. dans notre laboratoire.

Les études macroscopiques précédentes ont mis en évidence la nécessité, en plus d'une certaine sous-stoechiométrie, d'un dopage à l'hydrogène pour passer d'un état coloré à un état transparent et nous voulions caractériser la valence du tungstène dans les deux états.

#### IV.2.1. Détermination des états de valence par ESCA

L'ESCA étudie le matériau sur une profondeur d'environ 50 Å. Il est donc nécessaire de fabriquer des couches in situ, pour s'affranchir des problèmes d'oxydation superficielle au contact de l'air ambiant. Des couches  $WO_y$  obtenues par pulvérisation in situ d'une cible de W dans  $O_2$ , et des couches  $H_xWO_{2.7}$  évaporées toujours in situ ont été étudiées. Les couches évaporées ont ensuite été colorées à l'intérieur de l'enceinte, par illumination aux ultraviolets, à travers le hublot en quartz du groupe à ultra-vide. Un faisceau monochromatique de rayons X, à 1486 eV, excite les électrons des niveaux profonds (niveau atomique de cœur) des atomes constituant la couche mince. On analyse le nombre d'électrons émis en fonction de leur énergie cinétique, ce qui permet de remonter aux nombres de niveaux atomiques en fonction de leur énergie. L'énergie de chaque niveau atomique est répertoriée, et donc identifiable dans un spectre. Elle dépend de l'état d'ionisation de l'atome considéré (shift chimique). Ici le cas du tungstène est particulièrement favorable avec un shift chimique de 4.2 eV sur le doublet  $4f_{5/2} - 4f_{7/2}$  entre son état dans W ( $W^0$ ) et dans  $WO_3$  ( $W^{6+}$ ).

Cette méthode nécessite des étalons. On utilise W,  $WO_2$  et  $WO_3$  en posant que le tungstène se trouve respectivement dans les états de valence 0,  $4^+$ ,  $6^+$  dans ces matériaux. Nous avons mis en évidence une valence à une énergie intermédiaire entre  $4^+$  et  $6^+$  que nous posons égale à  $5^+$ . Pour toutes les compositions étudiées, le spectre peut être décomposé suivant ces quatre valences (0,  $4^+$ ,  $5^+$  et  $6^+$ ).

Ces résultats importants nous amènent aux constatations suivantes :

- L'existence d'une valence  $W^{5+}$  dans les couches transparentes  $WO_y$  ( $y < 2.5$ )

- Le passage à des valences inférieures  $W^0$   $W^{4+}$  aux alentours de la concentration critique  $WO_{2.5}$  (qui correspond à des couches bleues dans leur état vierge)

- On peut calculer à partir des concentrations  $W^{6+}$ ,  $W^{5+}$ ,  $W^{4+}$  et  $W^0$  la composition du matériau, en supposant que chaque lacune d'oxygène fournit deux électrons à répartir sur le tungstène. Ces compositions sont en accord avec celles déterminées par ailleurs, ce qui exclut la capture d'électrons sur des sites "lacunes d'oxygène" qui correspondrait aux centres colorés classiques.

#### IV.2.2. Confirmation des états de valence par R.P.E.

Les signaux R.P.E. n'apparaissent que lorsqu'un électron est isolé (non appairé) sur un site.

Les mesures R.P.E. ont été faites sur des couches obtenues par pulvérisation cathodique et évaporation thermique avant et après illumination par ultra-violet, ou excitation par un électrolyte liquide. A l'état non coloré, toutes les couches donnent un signal à  $g = 2.004$  et  $g = 1.92$ . Le premier est un signal de surface correspondant à des  $O_2^-$  adsorbés, le second à un signal de volume correspondant à des  $Mo^{5+}$  isolés. Aucun autre signal n'apparaît dans cet état transparent. Les couches colorées, quel que soit le mode d'excitation, présentent un signal important supplémentaire à  $g = 1.75$  (figure 4 page suivante).

Remarque : Les couches évaporées thermiquement présentent parfois un petit signal à  $g = 1.75$  à l'état vierge (figures 5 et 6, pages suivantes) qui croît nettement après coloration. La légère coloration de ces couches après fabrication est due à un effet thermique involontaire par la nacelle contenant la poudre. Nous avons vu par ailleurs qu'il est possible d'obtenir une coloration par chauffage sous vide.

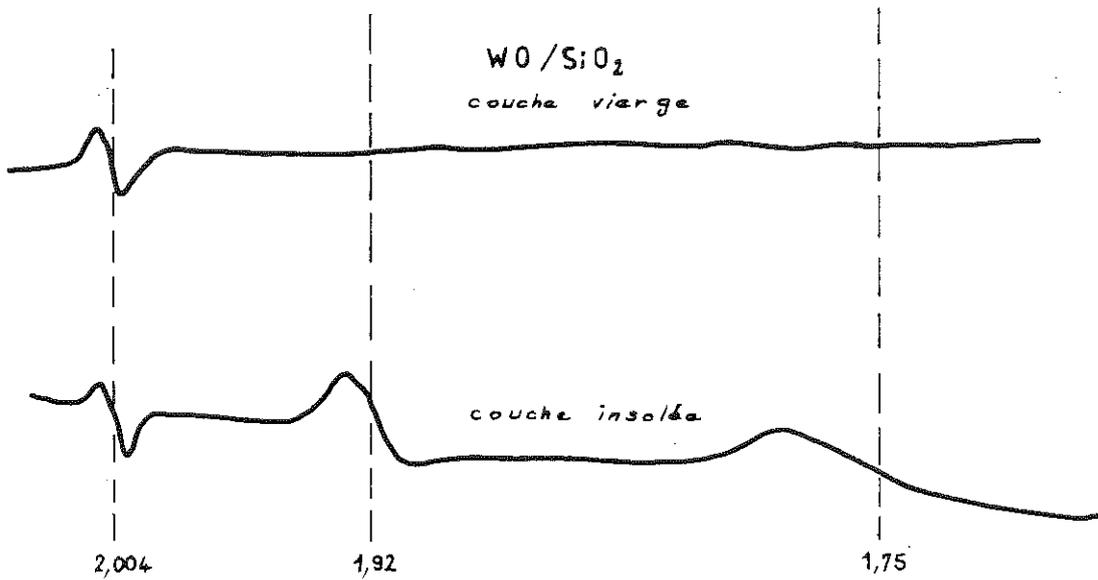


Fig. 4 : Signaux R.P.E. d'une couche pulvérisée

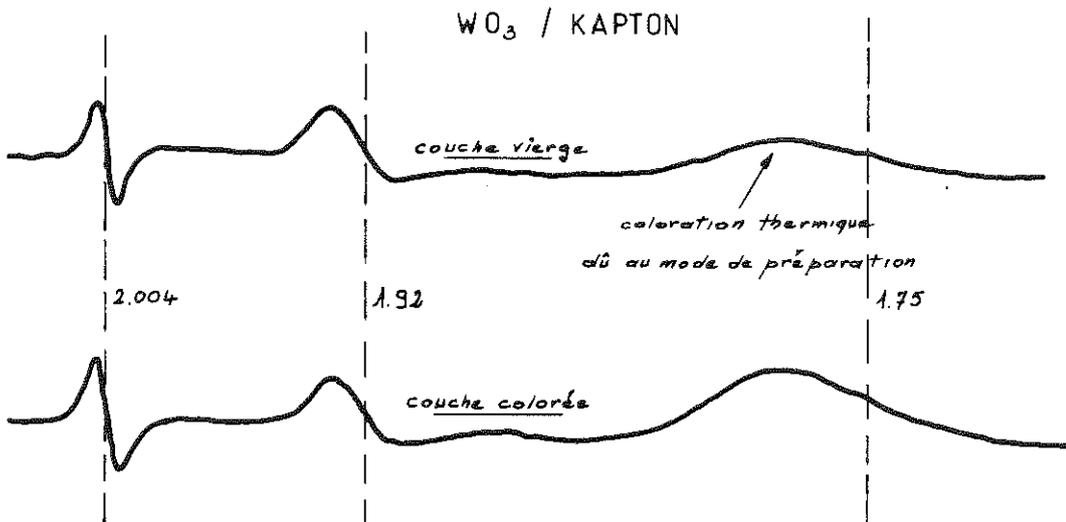


Fig. 5 : Signaux R.P.E. d'une couche évaporée

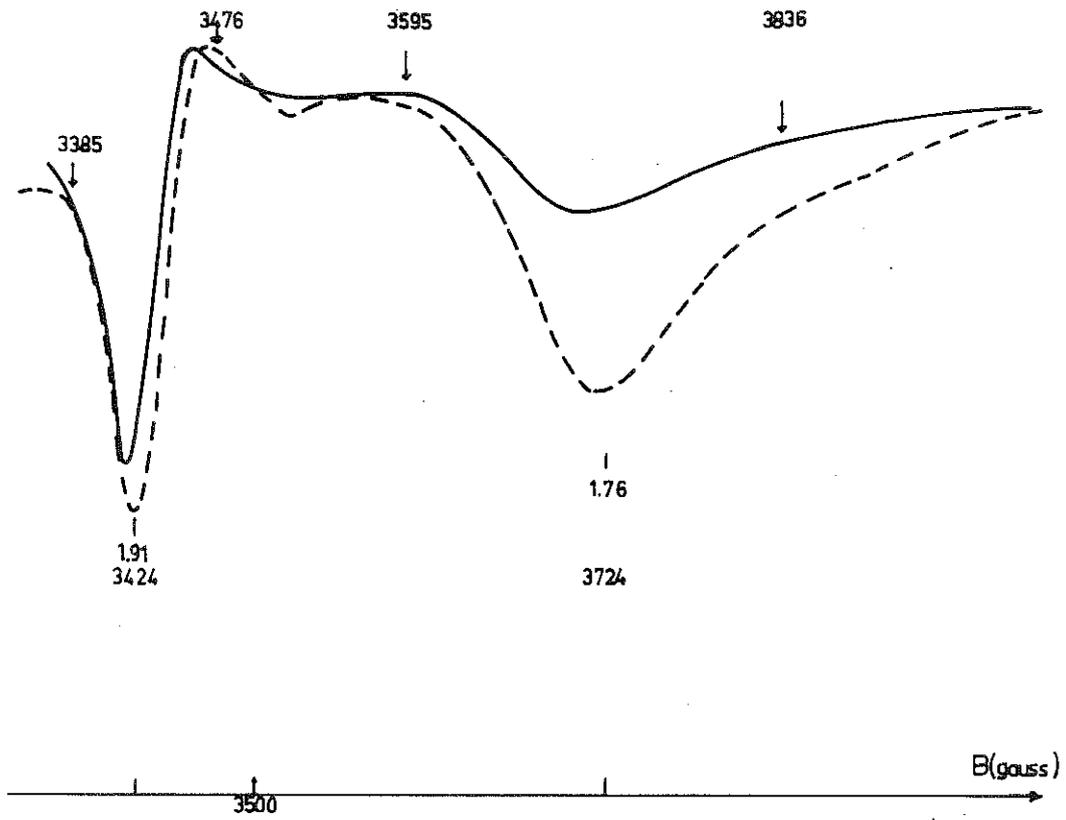


Figure 6

Des valeurs de  $g$  voisines pour  $W^{5+}$  ayant été déterminées dans bien d'autres matrices, nous en concluons que nos couches, à l'état coloré, possèdent des  $W$  à l'état  $W^{+5}$ .

#### IV.2.3. Résultats

Les mesures en ESCA et R.P.E. nous amènent aux conclusions suivantes :

a) Dans l'état transparent : l'ESCA montre l'existence de  $W^{5+}$  et la R.P.E. l'absence du signal correspondant à des  $W^{5+}$  isolés. Nous concluons à l'existence de  $W^{6+}$  et de paires  $W^{5+} - W^{5+}$ , la mise en commun de l'électron supplémentaire par deux  $W^{5+}$  voisins empêchant l'existence d'un signal R.P.E.

b) Dans l'état coloré : l'augmentation du signal correspondant à  $W^{5+}$  en ESCA et la présence de  $W^{5+}$  isolés en R.P.E., indiquent que la coloration est due à l'existence d'ions  $W^{5+}$  isolés dans une matrice contenant par ailleurs des ions  $W^{6+}$  et des paires  $W^{5+} - W^{5+}$  (19).

c) Passage de l'état transparent à l'état coloré : dans tous les cas, il nécessite une certaine sous-stoechiométrie et la présence d'hydrogène. Les rôles équivalents de deux hydrogène pour une lacune d'oxygène puis de plus de deux hydrogène pour une lacune d'oxygène indique la présence de  $H^+$  à basse concentration de  $H$  et enfin de  $H^+$  avec une autre espèce d'hydrogène à plus forte concentration. L'absence de signal R.P.E. correspondant à  $H^0$  suggère la présence de  $H^-$ .

Le passage transparent-coloré se ferait alors par passage  $W^{6+} - W^{5+}$  avec transformation concomitante de  $H^- \rightarrow H^+$  avec changement de site de l'hydrogène. Ceci rend compte de tous les changements observés expérimentalement.

### IV.3. PROPRIETES PHYSIQUES MACROSCOPIQUES

Nous avons étudié l'absorption optique, la conductivité électrique (en structure coplanaire et sandwich) des couches dans leurs deux états (transparent et coloré), ainsi que  $\frac{[H]}{[WO_3]}$  et  $\frac{[H]}{[MgF_2]}$  pour des couches non colorées.

#### IV.3.1. Caractéristiques optiques

Elles ont été mesurées en transmission dans un spectrophotomètre Beckmann DK2A dans la gamme 2000 Å-2μ.

La coloration correspond à une bande d'absorption centrée sur 0.9 μ, ce qui confirme la couleur bleue (absorption de la bande rouge et I.R.) des échantillons. Par exemple, la figure 7 page suivante, montre le spectre brut de transmission d'une couche évaporée, avant et après illumination par ultra-violets. La légère absorption centrée sur 0.9 μ à l'état vierge, illustre bien la légère coloration par rayonnement thermique de la nacelle en cours de préparation.

Toute une série de mesures ont été faites pour des échantillons préparés de façon différente (évaporation réactive, recuit sous H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) et nous guident vers les constatations suivantes :

- La bande 0.9 μ (1.38 ev) a un profil  $\alpha_N(h\nu)$  identique quel que soit le mode de préparation (20)
- L'intensité d'absorption dans cette bande augmente avec la coloration
- Cette intensité croît après recuit sous vide et décroît avec la diminution de la sous-stoechiométrie par recuits sous oxygène.

La figure 8 nous montre une courbe typique du spectre d'absorption déduit des spectres de transmission. Tout ceci confirme que la coloration nécessite en même temps une certaine sous-stoechiométrie et un dopage à l'hydrogène.

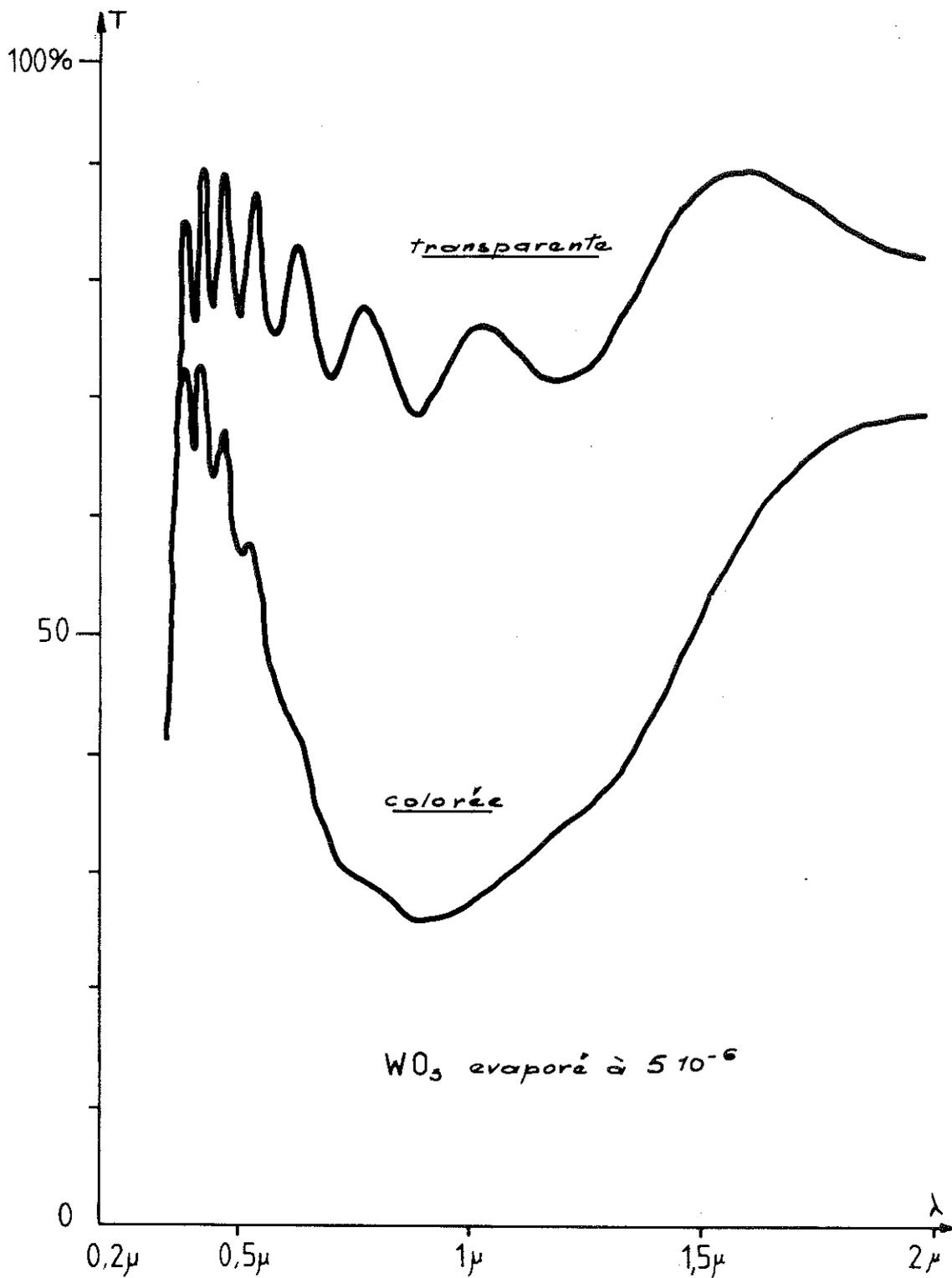


Fig. 7 : Spectre en transmission optique d'une couche évaporée

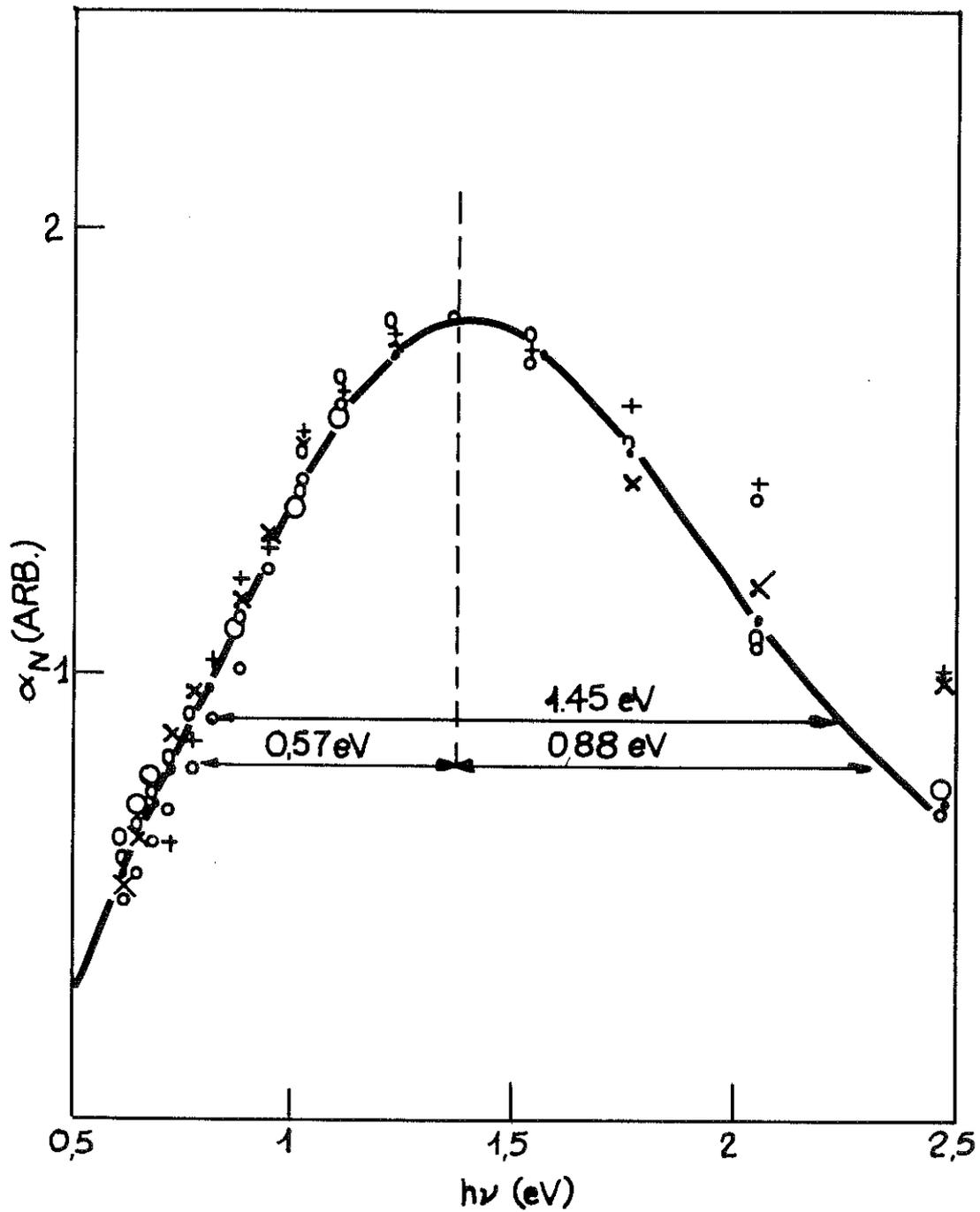


Fig. 8 : Absorption optique d eduite des spectres de transmission

#### IV.3.2. Dosage de l'hydrogène dans $WO_3$

La concentration en hydrogène dans  $WO_3$  et  $MgF_2$  a été mesurée par réaction nucléaire au  $B^{11}$ , en utilisant une plaque de mica comme étalon. Le graphique 9 ci-dessous montre que la concentration en H par cellule de  $WO_3$  présente un maximum de l'ordre de 1.6 pour une pression d'évaporation réactive de  $1 \times 10^{-3}$  Torr avec les valeurs extrêmes de  $0.62$  à  $5 \times 10^{-6}$  Torr et  $5$  à  $10^{-3}$ .

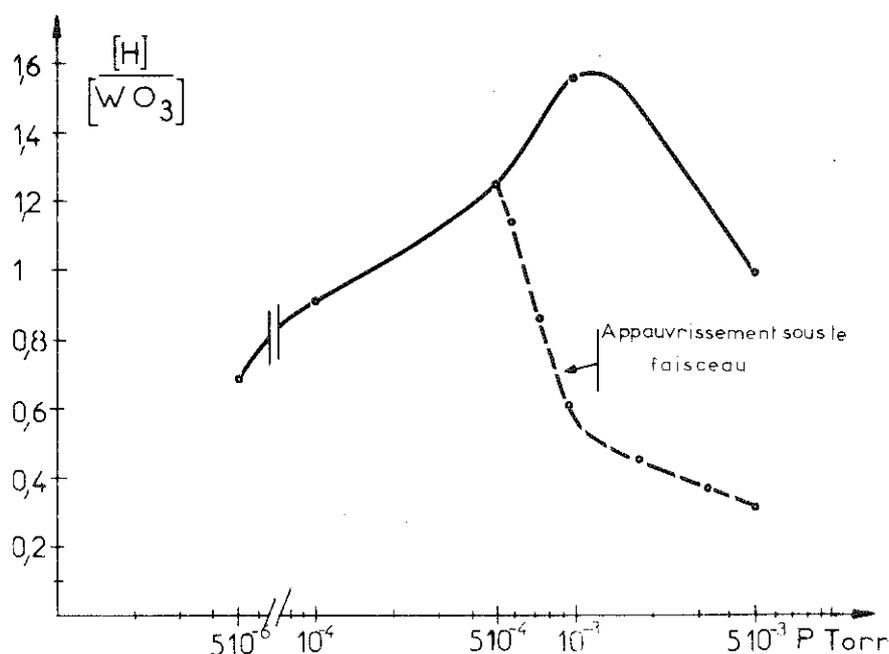


Fig. 9 : Dosage de l'hydrogène dans  $WO_3$

Cette concentration en H est très importante et très voisine de celle trouvée dans des structures préparées avec une contre-électrode de Pd, dont nous parlerons plus loin, et saturées en hydrogène par balayage gazeux. Ce dosage révèle également la présence de deux sites de l'hydrogène dans nos couches.

En effet, pour des évaporations réactives à des pressions supérieures à  $5 \times 10^{-4}$ , le bombardement de la couche par le faisceau de  $B^{11}$  provoque une diminution de  $\frac{[H]}{[WO_3]}$  (partie pointillée du graphe ci-dessus).

#### IV.3.3. Dosage de l'hydrogène dans $MgF_2$

Avec la même technique que celle employée pour  $WO_3$ , nous avons effectué le dosage  $\frac{[H]}{[MgF_2]}$ , ce que résume le graphe 10 ci-dessous.

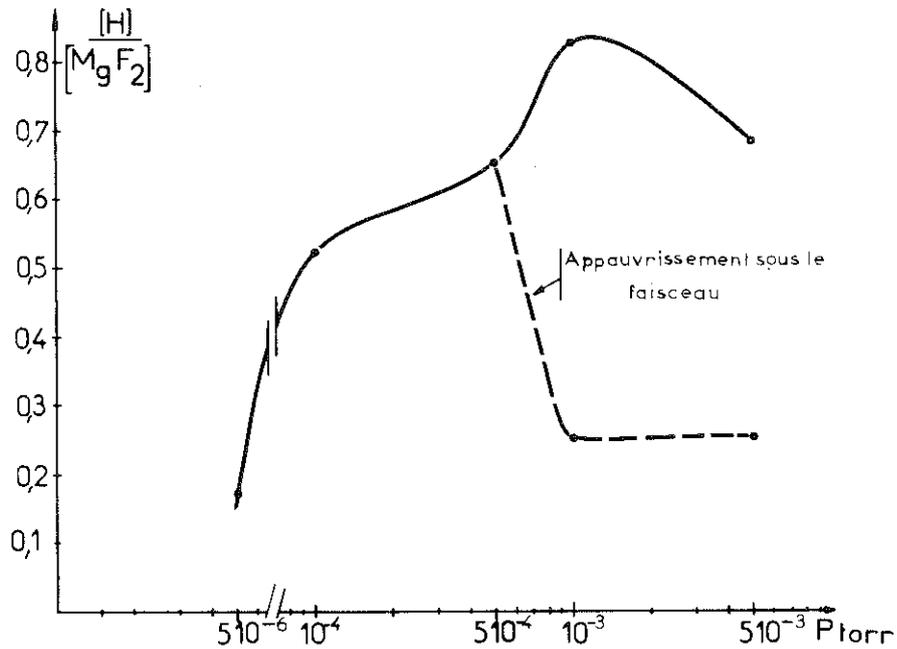


Fig. 10 : Dosage de l'hydrogène dans  $MgF_2$

Nous trouvons une valeur maximum de 0.8 pour des évaporations réactives à  $10^{-3}$  avec un minimum de 0.15 pour  $P = 5 \cdot 10^{-6}$  Torr et 0.7 à  $P = 5 \cdot 10^{-3}$ . Comme précédemment, la courbe en pointillés, résultat d'un appauvrissement en [H] sous le faisceau, témoigne de la possibilité de deux sites différents dans la matrice  $MgF_2$ .

Enfin, la mesure en infra-rouge montre des bandes d'absorption centrées sur  $2.8 \mu$  et  $6 \mu$ , certifiant que ces hydrogène sont sous forme d' $H_2O$ .

#### IV.3.4. Propriétés électriques

Les mesures de la résistivité avant et après coloration de nos échantillons sont des données primordiales pour la description physique de la couche et pour le fonctionnement du dispositif final. Elles ont été faites en structures coplanaire et sandwich.

Plusieurs contraintes rendent ces mesures délicates :

- 1) La grande sensibilité des couches minces de  $WO_3$  au milieu environnant (humidité, oxydation) impose de travailler dans un milieu le plus inerte possible.
- 2) Il faut avoir un gradient de température minimum le long de l'échantillon.
- 3) La résistivité est telle qu'aucune mesure de l'énergie d'activation n'est possible en structure coplanaire au-dessous de 77°K.
- 4) Le temps de relaxation croît très vite avec l'abaissement en température, en structure sandwich, il atteint plusieurs minutes dès 40°K.
- 5) La très grande résistivité intrinsèque de  $WO_3$  conduit très vite à des mesures de courant extrêmement faible ( $10^{-15}$  A en structure sandwich !!).

Les points 1, 2 et 3 nous ont conduits à faire nos mesures dans un cryostat d'excellente qualité et en structure sandwich. Les points 4 et 5 à travailler à l'aide d'un calculateur directement couplé à l'expérience de façon à pouvoir faire des mesures systématiques et rigoureusement programmées.

L'importance de cet appareil fait que nous lui consacrons le chapitre suivant en entier.

CHAPITRE V

MESURE DE RESISTIVITE



## V. MESURE DE RESISTIVITE ASSISTEE PAR CALCULATEUR

### V.1. INTRODUCTION

La photo n° 1 nous montre l'ensemble de l'appareillage que nous reprenons dans le synoptique (figure 2) afin de mieux en situer chaque élément.

Le cryostat <sup>(1)</sup> dans lequel sont montés les échantillons est asservi en température par le régulateur P.I.D. <sup>(2)</sup>. Lui-même est commandé par un programmateur à pente variable <sup>(3)</sup>. Les mesures sont faites par le voltmètre numérique <sup>(4)</sup> en conjonction avec les ordres donnés par la centrale de mesure <sup>(5)</sup>. Cette centrale fournit les informations à l'interface <sup>(6)</sup>, qui les transcode et les aiguille, soit directement vers une télécrite <sup>(7)</sup> qui nous fournit une bande perforée pour calculs à posteriori, soit vers un ordinateur <sup>(8)</sup>. Ce ordinateur a plusieurs rôles :

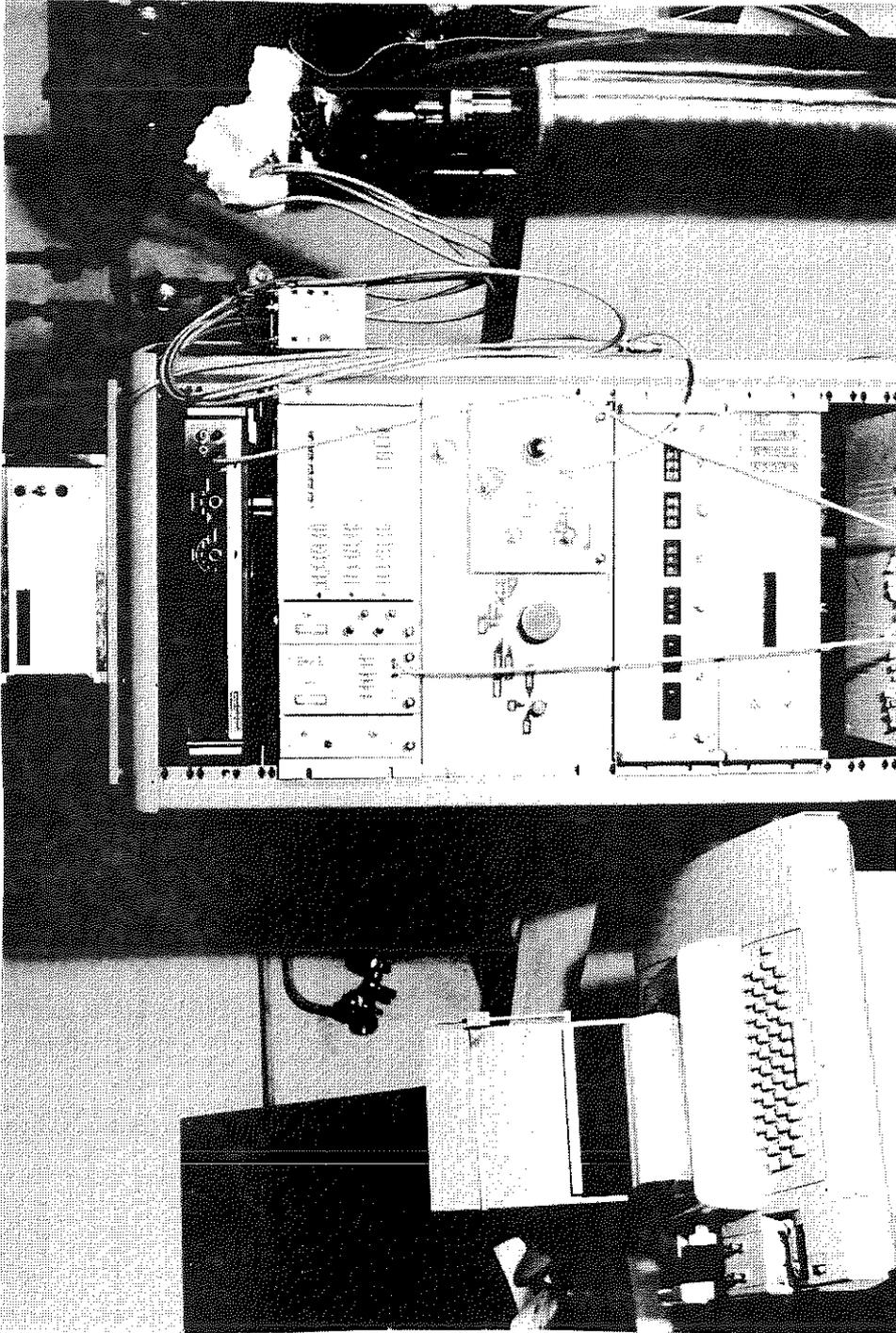
- Il effectue les calculs de  $\rho f(T)$ ,  $\ln \rho f(T)$ ,  $\ln \rho f \frac{10^3}{T}$ ,  $\ln \rho f T^{-1/2}$ ,  $\ln \rho T^{-1/3}$ ,  $\ln \rho f T^{-1/4}$  et il détermine les énergies d'activation de l'échantillon sous test

- Il trace directement, sur une table  $\alpha$  numérique <sup>(9)</sup>, le graphe de toutes ces fonctions, pendant que se déroule l'expérience

- Il calcule la valeur du courant à envoyer dans les échantillons en fonction de la valeur de la résistivité.

Cette valeur de courant est envoyée dans un second interface <sup>(10)</sup> qui, lui, commande un générateur de courant constant programmable <sup>(11)</sup>.

Par l'inverseur <sup>(12)</sup>, ce courant circulera dans les deux sens dans l'échantillon, et la moyenne des deux valeurs lues, permet d'éliminer les FEM de contacts tout au long de la chaîne analogique de mesure.



*Fig. 1 : Le dispositif de mesures de résistivité*

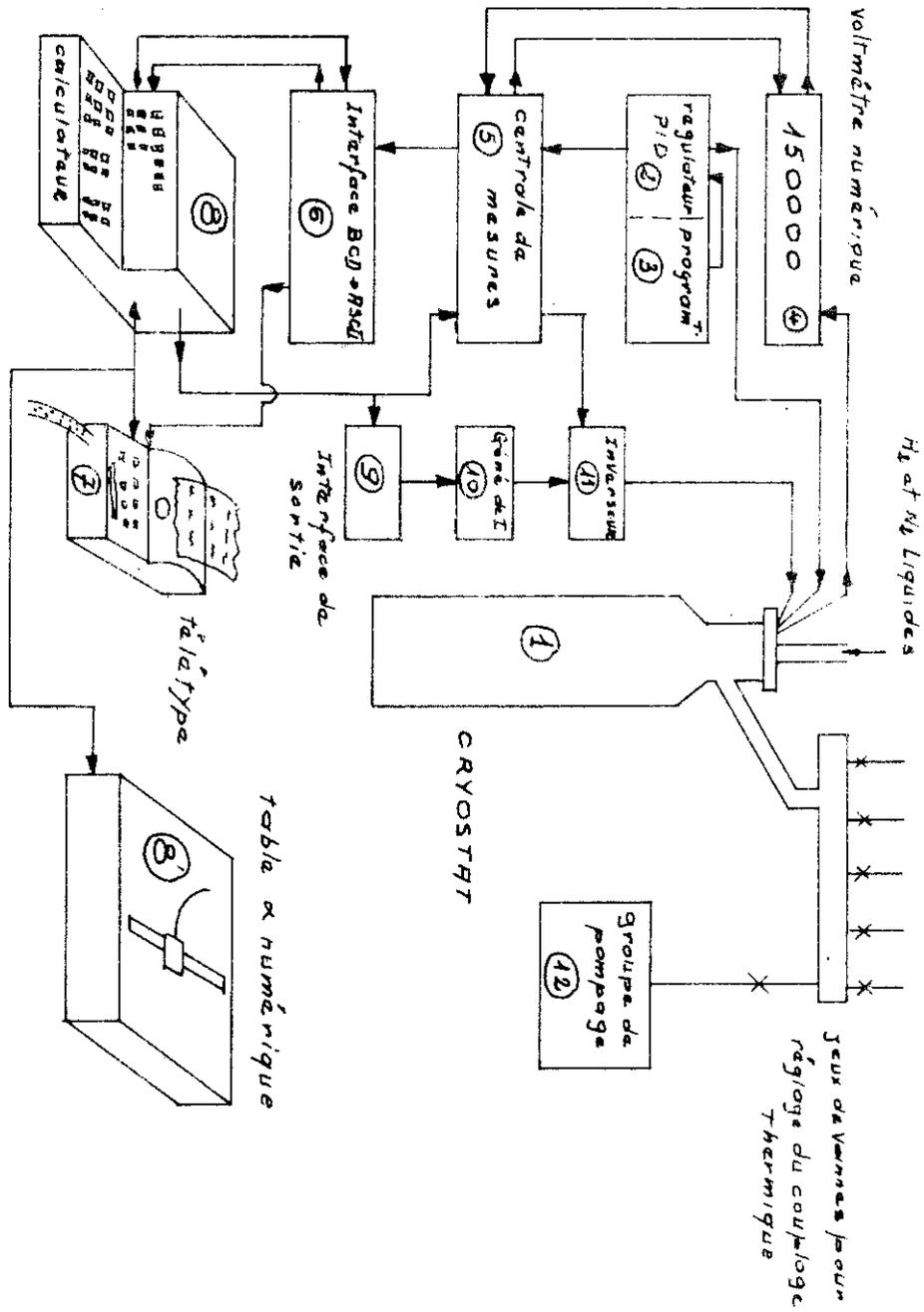


Fig. 2 : Mesures de résistivité : synoptique

Enfin, un groupe de pompage <sup>(13)</sup> permet de prévider les différentes enceintes du cryostat, et d'ajuster le couplage thermique  $He_{Liqu} \rightarrow$  échantillon.

Nous allons maintenant passer en revue chaque élément de cet ensemble de mesure et nous en donnerons les performances et critères de choix.

#### V.1.1. Le cryostat

Ce cryostat qui a été étudié et réalisé par l'Atelier Central du C.N.R.S. est représenté figure 3. Il comprend :

- Une paroi extérieure
- Un réservoir d'azote liquide isolé de la paroi extérieure par une enceinte dans laquelle est maintenu en permanence un vide de  $5 \cdot 10^{-6}$
- Un réservoir d'hélium isolé lui-même du réservoir d' $N^2$  liquide, par une enceinte dont le vide peut être ajusté
- Le porte-échantillon, isolé du réservoir à He liquide par une enceinte dont l'ajustement de la qualité du vide va permettre de faire varier le coefficient de couplage entre l'échantillon et le réservoir d'He liquide.

Cet ensemble est d'une très grande souplesse de fonctionnement, nous pouvons en particulier régler à volonté la vitesse de refroidissement naturel en ajustant la qualité des différents vides d'isolement.

Ceci est primordial, pour pouvoir suivre l'évolution de la résistivité d'échantillons à transition isolant-métal irréversible <sup>(21)</sup> (NiS par exemple) et permet d'utiliser ce dispositif pour tous les matériaux étudiés dans le laboratoire.

#### V.1.2. Le porte-échantillon

Le porte-échantillon, représenté par la photo (figure 4) et le dessin (figure 5) est constitué d'un bloc de cuivre OFHC fixé sur un tube fin.

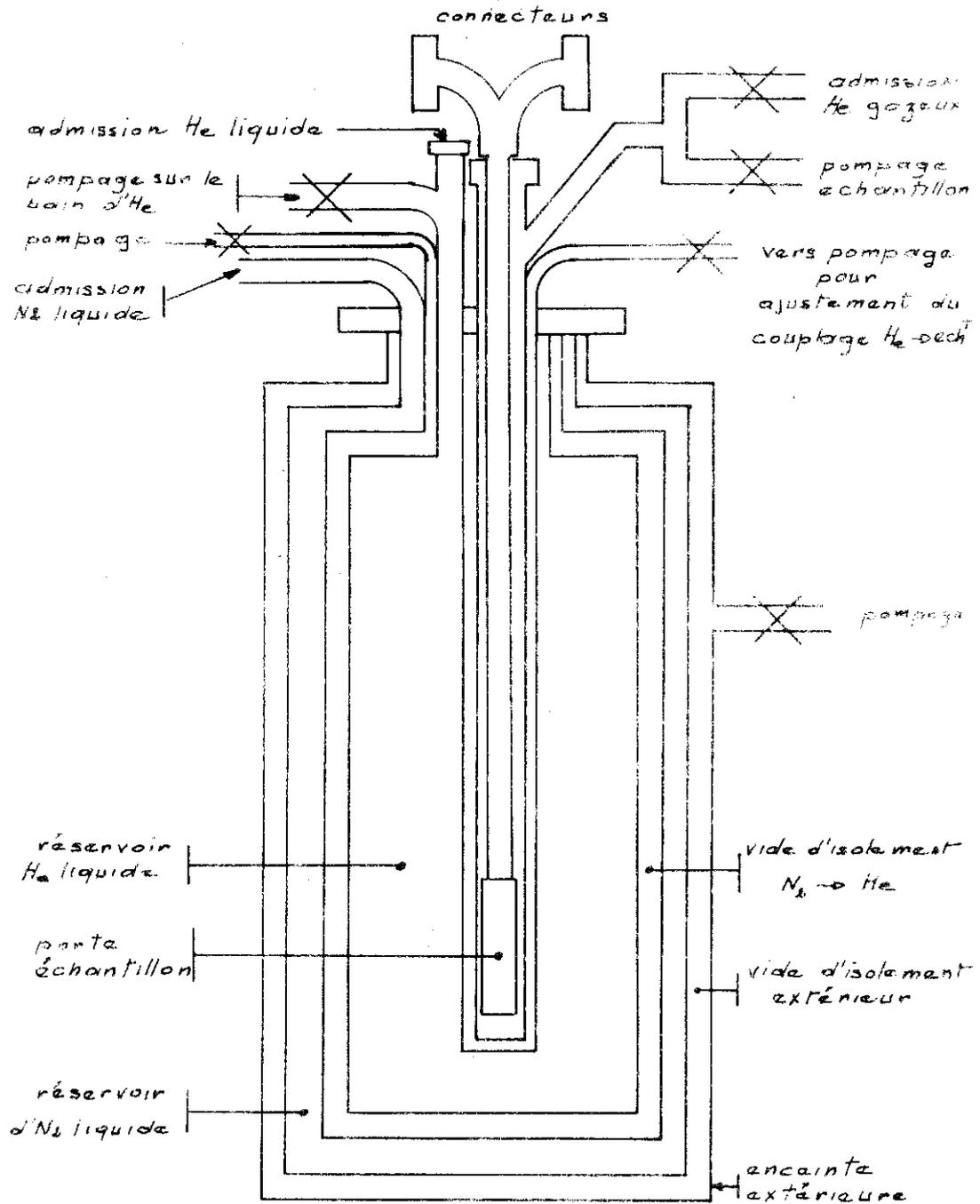


Fig. 3 : Le cryostat

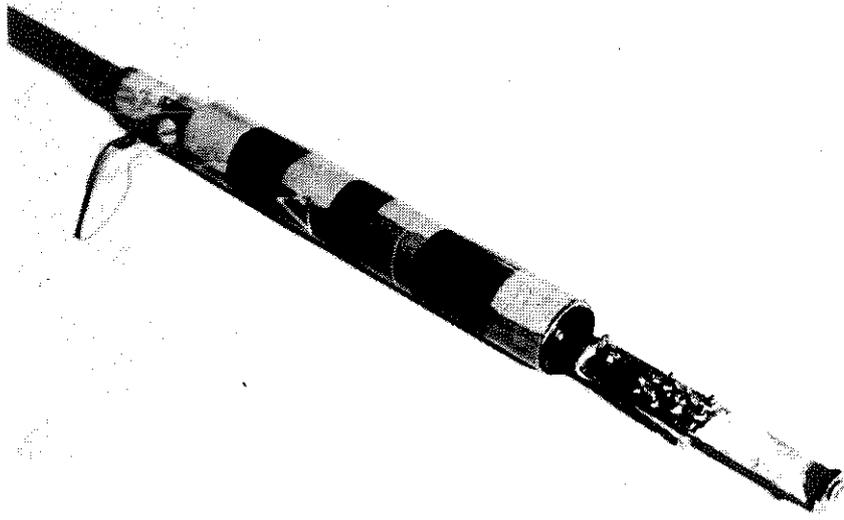


Fig. 4 : Le porte-échantillon

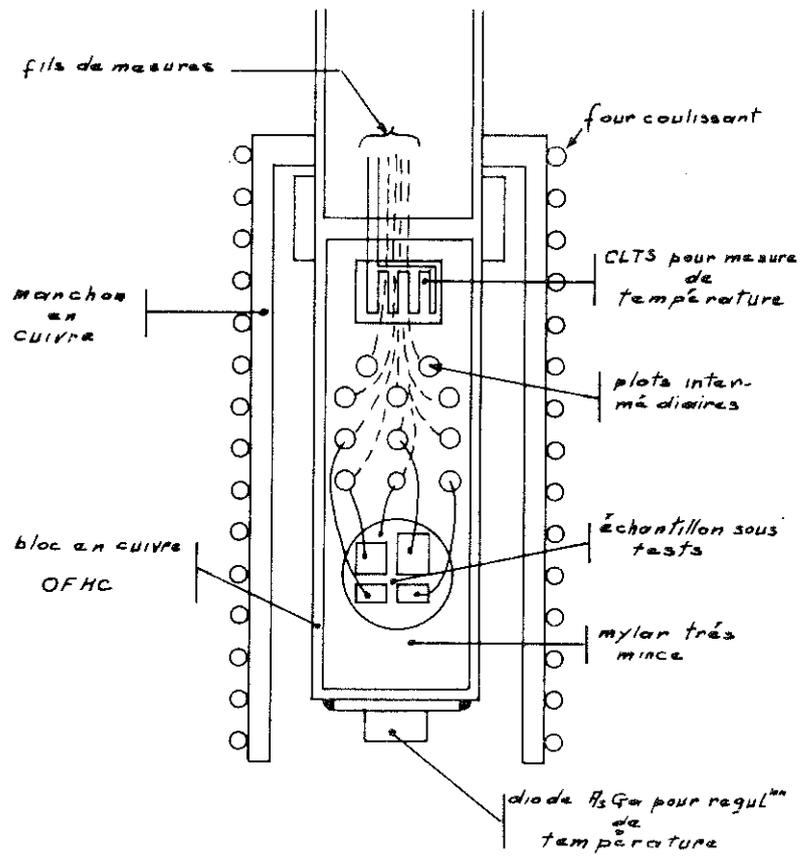


Figure 5

Il est possible de monter jusqu'à trois échantillons, permettant l'étude simultanée de trois compositions différentes au cours d'une même descente en froid. Le temps de relaxation du courant à l'intérieur de nos échantillons est si grand à basse température qu'un cycle  $300^{\circ}\text{K} \rightarrow 3^{\circ}\text{K} \rightarrow 300^{\circ}\text{K}$  peut durer jusqu'à 72 heures !

Les échantillons sont isolés du cuivre par une feuille de mylar très mince collée à l'araldite.

Des plots intermédiaires permettent de raccorder les contacts soudés sur les échantillons, aux fils de sortie. Ces derniers sont en fils de cuivre fin (1/10) isolés par du vernis.

La mesure de la température est effectuée par une sonde CLTS Vischay. Cette méthode a été adoptée pour l'excellente tenue dans le temps de l'étalonnage de ces sondes. Les valeurs  $R_{\text{CLTS}} f(\theta)$  sont stockées dans une cassette mémoire, et le calculateur s'en sert pour déterminer le point exact de température où l'on travaille. Il est donc important que l'étalonnage  $R_{\text{CLTS}} \rightarrow$  température soit stable dans le temps. L'ensemble, échantillons-bloc de cuivre, est entouré d'un four coulissant, dont le bobinage en fil bifilaire, permet d'éliminer les champs induits par le courant de chauffage. L'asservissement de température de l'ensemble se fait grâce à un régulateur P.I.D. piloté par une diode AsGa couplée thermiquement au bloc de cuivre.

## V.2. LE REGULATEUR P.I.D.

Etudié et mis au point par J.P. Faure <sup>(22)</sup>, ce régulateur reproduit en plusieurs exemplaires dans l'ensemble des laboratoires du C.N.R.S., garantit une précision au minimum du 1/10 de  $^{\circ}\text{K}$  dans toute la gamme  $3^{\circ}\text{K}$ ,  $300^{\circ}\text{K}$ , et  $10^{-3}$  de  $^{\circ}\text{K}$  sur une plage assez étendue lorsque les actions P, I et D sont réglées correctement, ce qui est plus que suffisant dans notre cas. Toutefois, il n'était, à l'origine, pas programmable. Nous avons dû réaliser cette fonc-

tion de façon à pouvoir automatiser les pentes et cycles de balayage en température.

### V.3. LE PROGRAMMATEUR A TROIS PENTES

#### V.3.1. Introduction

Les variations de  $\rho f(T)$  sont rarement linéaires, souvent même, dans la série des corps étudiés au laboratoire, il y a une ou plusieurs transitions, à des températures bien précises. Si on se fixe une pente uniforme de changement de  $T f$  du temps, deux situations vont se présenter.

- a) La pente est grande, et le détail des points de rupture du graphe  $\rho f(T)$  n'apparaîtrait pas
- b) Pour voir ces détails, on se fixera une pente très faible et l'expérience durera plusieurs jours.

De plus le graphe  $V f(T)$  de la diode AsGa n'est pas linéaire, avec un fort tassement vers les basses températures. En diminuant la hauteur du saut, on améliore la précision des mesures, tout en diminuant "l'overshoot" donné par le régulateur. Nous avons déterminé trois pentes de hauteur pouvant varier indépendamment dans ces zones de  $0.4^{\circ}\text{K}$  à  $40^{\circ}\text{K}$  par pas, et les points de changement peuvent être choisis indépendamment sur toute la gamme de température, tout comme les valeurs des consignes de départ et de fin de balayage en température.

#### V.3.2. Principe

Un synoptique de ce dispositif est donné (figure 6), les photos 7 et 8 en matérialisent la réalisation.

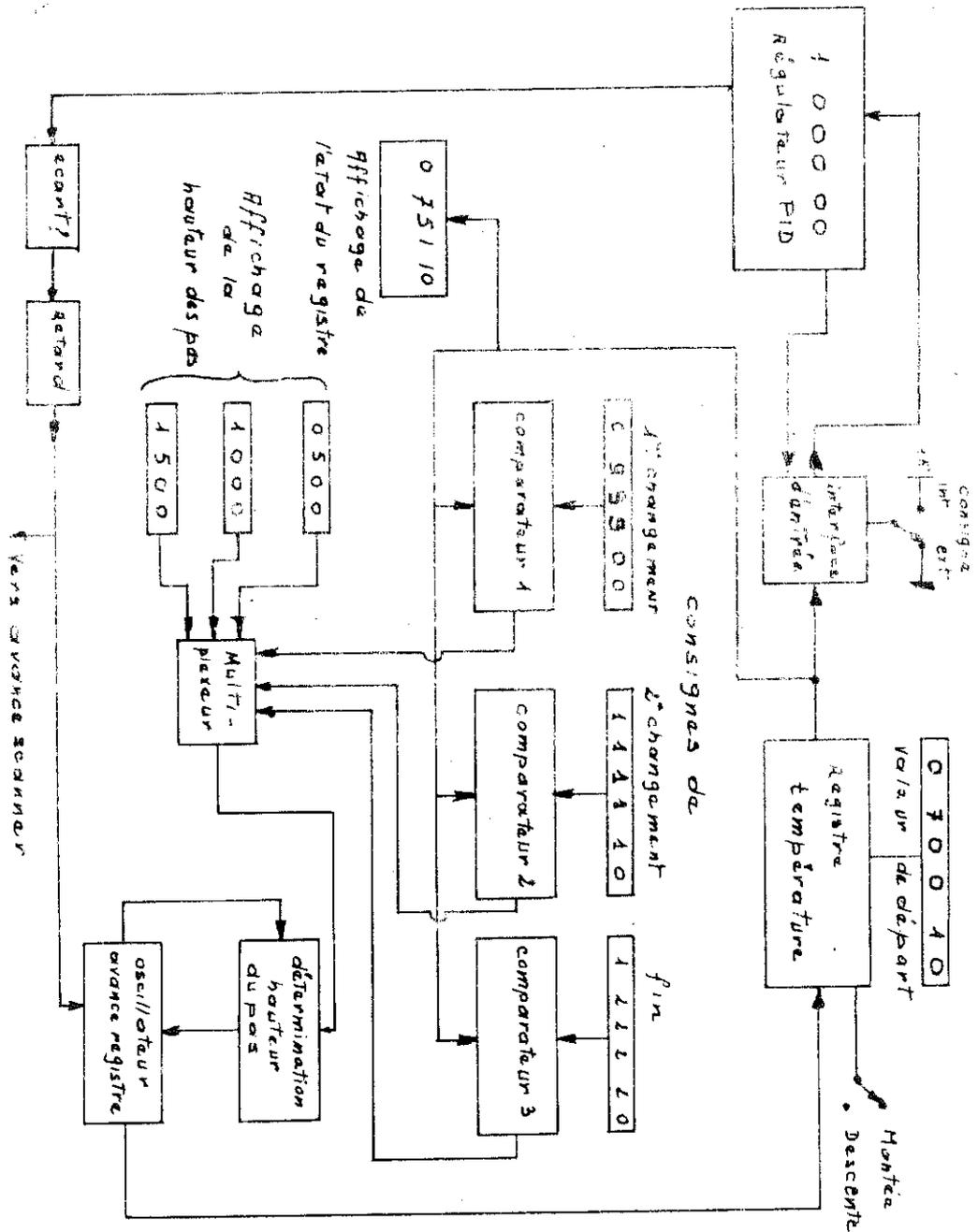


Fig. 6 : Le programmeur à trois pentes : synoptique

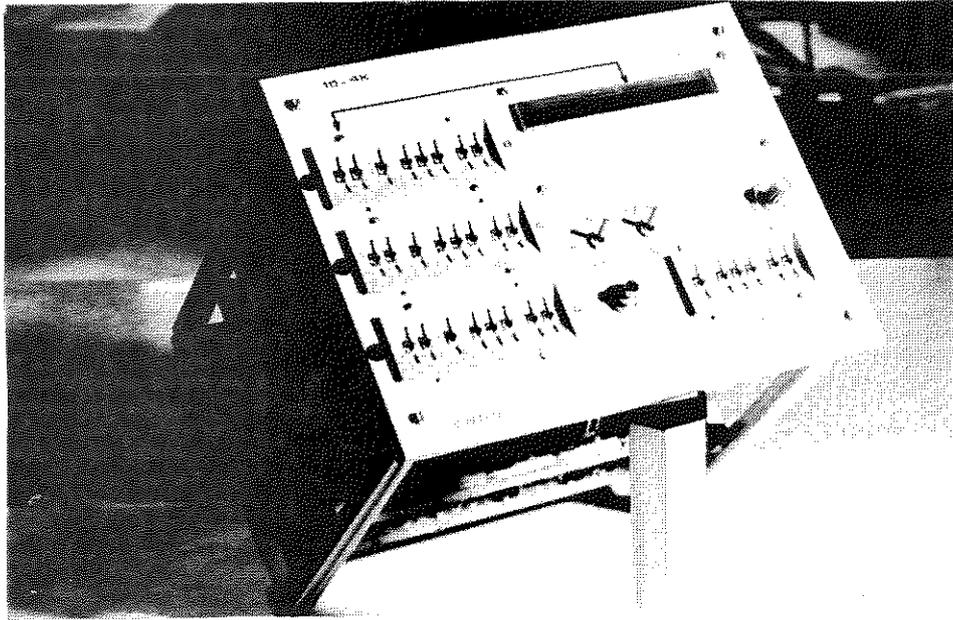


Fig. 7 : Le programmeur face avant

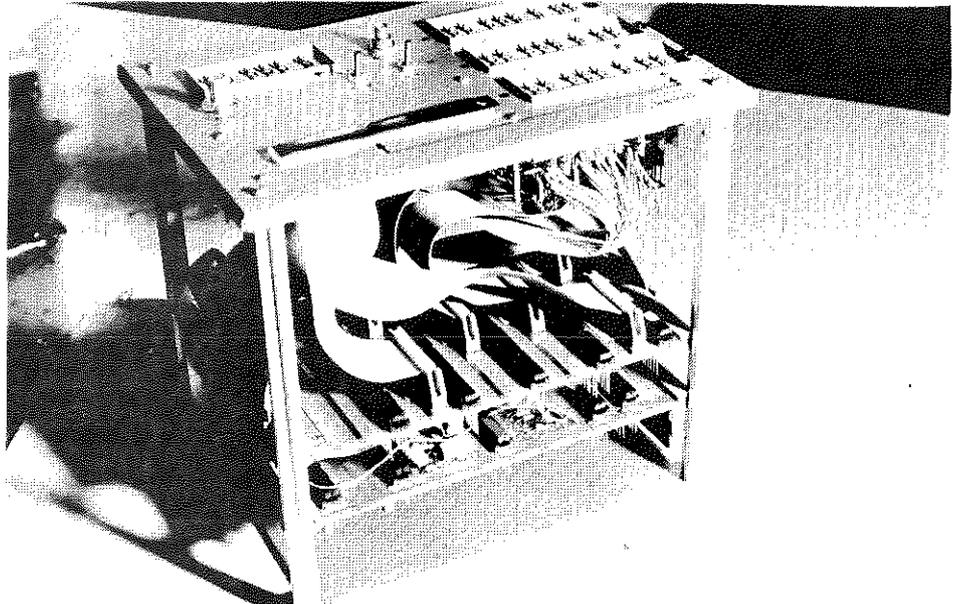


Fig. 8 : Son électronique

Le régulateur P.I.D. est à affichage numérique. Une interface d'entrée entre programmeur et régulateur permet le choix entre une consigne interne (celle du P.I.D.) et une externe (celle du programmeur). Ceci afin de faciliter la recherche de la température de départ.

Un registre prépositionné sur une "valeur de départ" reçoit des impulsions venant de l'oscillateur "avance registre", les sorties de ce registre sont appliquées via l'interface d'entrée au régulateur à la place de ses roues d'affichage de consigne.

Ces sorties sont aussi envoyées sur les entrées A de trois comparateurs binaires, leurs entrées B recevant chacune une valeur qui sera le point de changement de pente.

La hauteur du saut est déterminée par un autre registre dont le fonctionnement sera expliqué plus loin.

Un détecteur d'écart type suivi d'un retard réglable ne permet de déclencher un cycle de mesure que si la température est restée stable pendant un temps suffisant.

### V.3.3. L'interface d'entrée

Monté dans le Rack "Mesure 12" du régulateur P.I.D., cet interface représenté figure 9 met en jeu six multiplexeurs 2 → 1 (74157).

Le commutateur "int-ext" valide l'une ou l'autre des voies d'entrées "roues mesure 12" ou "registre programmeur". Des résistances de "pull up" de 10 K installées sur chacune des entrées "mesure 12" nous assurent d'une bonne immunité aux bruits.



#### V.3.4. Le registre "température"

Représenté par le schéma (figure 10, page suivante), ce registre fait appel à six compteurs-décompteurs prépositionnables CD 4029, câblés pour délivrer le code BCD, compatible avec celui du régulateur P.I.D.

Les entrées "up-down" sont montées en parallèle et par le positionnement de la clé "montée ou descente" en température, on validera l'une ou l'autre de ces deux fonctions.

Les entrées de préposition "load" sont toutes interconnectées et activées par une impulsion venant du circuit "détecteur d'écart type" ou "mise en mémoire". A la réception de cette impulsion, les décades recopient sur leurs sorties Q les valeurs binaires appliquées sur leurs entrées J. On a ainsi affiché la valeur "température de départ".

Ces sorties Q sont également appliquées à des décodeurs BCD/7 segments 7448 via les "buffers" CD 4010 activant des afficheurs à diodes L.E.D. Ceci permet de connaître à n'importe quel instant le contenu du registre, et par là, la température à laquelle est porté l'échantillon.

#### V.3.5. Détermination de la hauteur des pas

Les deux décades CD 4029 (voir figure 10) sont montées en mode décompteur. Elles reçoivent sur leurs entrées J une des trois valeurs de pas déterminée par le multiplexeur "sélection de pas". A la réception de l'impulsion "changement de pas" sur leurs entrées "load", elles se prépositionnent à la valeur désirée. A ce moment-là, la sortie "carry out" de la décade MSD descend au niveau logique "zéro". Ceci valide l'oscillateur (CD 4047) qui donne des impulsions d'une part au registre température, et d'autre part à un diviseur par 100. La sortie de ce diviseur attaque les deux compteurs (montés en série) les faisant descendre jusqu'à zéro. Arrivée à cette valeur, la sor-



tie "carry out" du MSD repasse au niveau logique 1, invalidant l'horloge. Ainsi, le nombre d'impulsions envoyées au "registre température" est tout juste égal à 100 fois celui affiché sur les roues "détermination du pas". Ce chiffre 100 a été choisi pour faire une avance de 1 mV minimum sur la température ce qui correspond à 0.4°K pour la diode AsGa.

#### V.3.6. Détermination des points d'inflexion

Les sorties Q du "registre température" attaquent les entrées A de trois comparateurs binaires (voir figure 10). Sur les entrées B de ces comparateurs sont appliquées les valeurs déterminées par les roues "point d'inflexion". Lorsque le contenu du registre est égal au contenu d'un des comparateurs, la sortie A < B de ce dernier passe du niveau logique 1 au niveau 0, invalidant ainsi le multiplexeur "choix de la pente" qu'il pilotait. Une logique de priorité permet de ne sélectionner qu'un des multiplexeurs de pente à la fois. Des diodes LED visualisent la pente sur laquelle le régulateur travaille, ceci afin d'éviter de faire le calcul  $T$  de départ -  $T$  registre =  $T$  réelle.

#### V.3.7. Détecteur d'écart type

Afin d'éviter de déclencher un cycle de mesures sur une valeur de température erronée, un détecteur "d'écart type" compare constamment la valeur de l'erreur (donnée par le régulateur) avec une valeur minimum réglable. Ceci est réalisé de la façon suivante (voir figure 10) : Un double comparateur ( $\mu$ A 711) a en commun l'entrée + et - de chacun d'eux. Mais l'un est attaqué sur son entrée + par une tension de référence réglable -V, l'autre est attaqué sur son entrée - par une tension de référence +V, réglable. On définit ainsi une zone autour de zéro en-dehors de laquelle on considère la température comme n'étant pas exacte. La sortie commune de ces deux amplificateurs ne

passera à zéro que si la tension d'erreur issue du régulateur est à l'intérieur de la fourchette. L'écart type est donné à  $\pm 1/10^\circ\text{K}$ .

De plus, pour s'assurer que cette température est suffisamment stable, un retard est ajouté entre le moment de cette détection et celui où l'on déclenche le cycle de mesure. Ceci est assuré par un oscillateur diviseur (CD 4060), un compteur CD 4024. A l'intérieur de la fourchette, la sortie du  $\mu\text{A}$  711 est à zéro, validant l'oscillateur. Ce signal est appliqué à un compteur  $2^7$  préalablement remis à zéro par la dérivée du changement d'état de la sortie du détecteur d'écart type. A la  $2^7$ ème impulsion seulement, la sortie de cette décade changera d'état logique et ira grâce à l'interface réalisé par le BSX 51, déclencher la scrutation du scanner.

On voit ainsi que pour déclencher un cycle de mesures, il faut que l'erreur soit inférieure à l'écart ET qu'elle le soit depuis suffisamment longtemps.

Ce temps est réglable entre 10 secondes et 10 minutes.

#### V.4. LE VOLTMETRE DE MESURES

Toutes les mesures ont été ramenées, par l'interposition en série de résistance de haute précision, à la mesure de tensions continues. Elles sont effectuées par un voltmètre numérique DANA model 5000 à 150000 points de résolution. Cet appareil est programmable par commande numérique BCD, ce qui nous permet d'ajuster exactement la valeur de l'échelle à celle de la tension à mesurer, nous assurant ainsi de la meilleure résolution possible.

Il détecte et affiche 1  $\mu\text{V}$  minimum avec une impédance d'entrée de  $10^{12} \Omega$ , ce qui est suffisant pour beaucoup de corps étudiés dans le laboratoire.

Cependant, pour  $\text{WO}_3$ , et à basse température, nous avons dû utiliser un électromètre Keithley à  $10^{17} \Omega$  d'impédance d'entrée, tellement la valeur

ohmique de l'échantillon était grande en fait  $> 10^{15} \Omega$ .

L'emploi de tels appareils requiert une attention toute particulière. La sortie du Keithley attaque l'entrée du voltmètre numérique assurant ainsi l'adaptation d'impédance souhaitée. Un facteur d'échelle est entré par programmation dans le calculateur pour ajuster les valeurs.

#### V.5. LA CENTRALE DE MESURES

La séquence de mesures se fait de la façon suivante :

- 1) Mesure de la tension de la diode AsGa pour vérification de la température de l'échantillon
- 2) Mesure du courant dans la résistance CLTS pour détermination de la température réelle de l'échantillon
- 3) Mesure du courant dans les échantillons
- 4) Mesure de la tension aux bornes de la CLTS
- 5) Mesure de la tension aux bornes de l'échantillon 1
- 6) Mesure de la tension aux bornes de l'échantillon 2
- 7) Mesure de la tension aux bornes de l'échantillon 3.

Puis ce cycle est répété à nouveau, mais en inversant tous les courants. Cette méthode nous permet d'éliminer les FEM de contacts tout le long des circuits, en prenant les valeurs :

$$\frac{|V_+| + |V_-|}{2} = V \text{ exact.}$$

Pour effectuer ce cycle, nous disposons d'une centrale de mesures CE2A capable d'aiguiller le voltmètre d'une manière programmée sur 10 voies diffé-

rentes. Le bruit de commutation, et de contacts est garanti inférieur à 2  $\mu$ V. La vitesse de scrutation peut être choisie, ainsi que le nombre de cycles et de séquences.

Elle délivre également un signal fin de séquence qui déclenchera le changement de consigne de température.

#### V.6. L'INTERFACE DE TRANSCODAGE ET DE PAGINATION

Dans la majorité des cas, les appareils de mesure et les moyens de traitement informatique ne parlent pas le même langage. Notre voltmètre délivre des informations en code binaire BCD, la télécype n'accepte que de l'ASCII (American Standard Computer Information Interchange). Il fallait donc rendre compatible les informations, et de plus pour la TTY, mettre en forme le texte fourni, de façon à ce que la lecture des résultats en soit aisée et rapide.

Cet interface est représenté par le synoptique (figure 11) et matérialisé par la photo 12, page suivante.

Il réalise la mise en page suivante :

Mesures pour I dans un sens	[	+ V AsGa
		- I CLTS
		- I échantillon
		- V CLTS
		- V échantillon 1
		- V échantillon 2
		- V échantillon 3

{ un blanc pour séparer les deux cycles de mesures

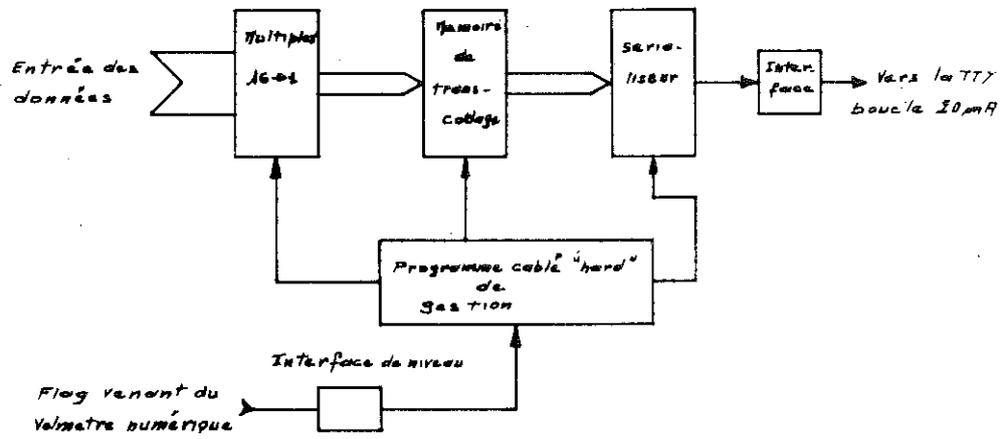


Fig. 11 : L'interface de transcodage : synoptique

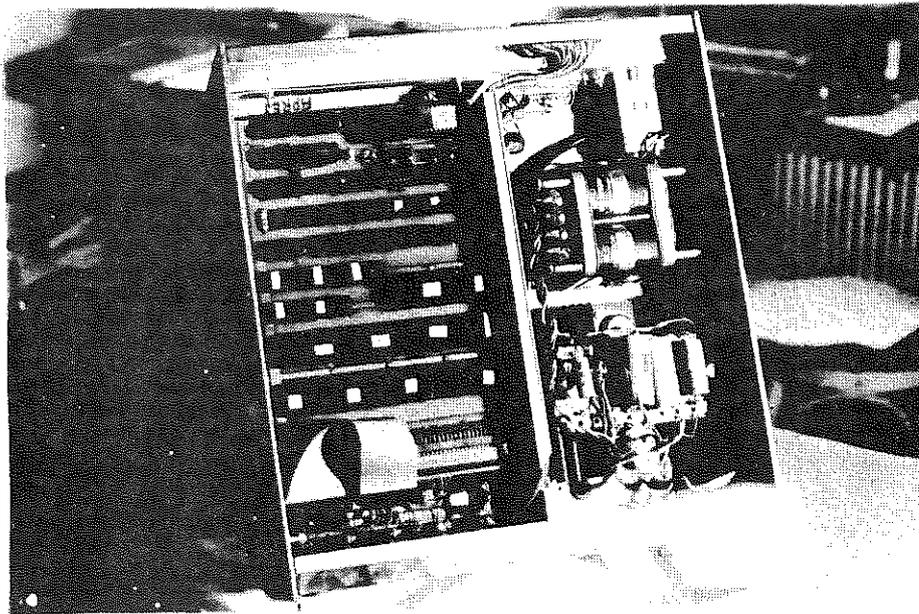


Fig. 12 : Son électronique

Mesures pour I dans le sens  
opposé

+ V AsGa
+ I CLTS
+ I échantillon
+ V CLTS
+ V échantillon 1
+ V échantillon 2
+ V échantillon 3

} deux blancs pour séparer deux séquences  
de mesures

V AsGa

etc...

#### V.6.1. Le multiplexeur d'entrée

Représenté sur le schéma n° 13, il utilise des multiplexeurs DM 74150, 16 voies vers 1. Le nombre de voies à aiguiller vers la mémoire est grand (16) et la mémoire est adressée sur neuf bits. Un second multiplexeur DM 74153 suit celui-ci de façon à pouvoir entrer les termes retour chariot "CR" et saut de ligne "LF". Un compteur CD 4029 prévu dans la programmation fera basculer les adresses mémoires du premier multiplexeur vers le second, à chaque fin de donnée "ligne complète". Des inverseurs simples (CD 4049) permettent de rendre les niveaux logiques compatibles entre multiplexeur et mémoire.

#### V.6.2. La mémoire de transcodage

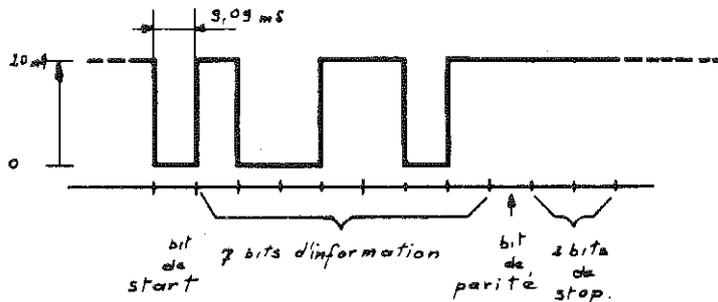
Réalisée en MOS N, cette mémoire de 8192 bits permet de transcoder 1024 lignes de 8 bits chacune (MCM 6561 L). Universelle, nous n'en avons utilisé que la partie qui réalise le transcodage BCD → ASCII (adresses 640 à 787).

Cette mémoire ne délivre pas la parité, nous l'avons donc donnée forcée à 1.



### V.6.3. Le sérialisateur

La TTY ne comprend que des mots lui parvenant sous forme d'un train série. Le format de cette information est très précis et en particulier la largeur des bits de baud (9.09 ms). Nous rappelons ci-dessous le code employé :



Comme le montre le schéma (figure 14), la sérialisation est faite par un multiplexeur 16 → 1 (DM 74150) dont nous n'utilisons que 12 positions. Ce circuit est adressé par le compteur CD 4029 (à travers le buffer CD 4010) câblé en mode binaire avec précharge à zéro. Le cycle nécessaire pour l'écriture d'un mot est le suivant : le bistable B1 (74 C 02) est activé par l'information "transfert" venant du voltmètre. L'horloge de baud (MC 14536) est alors validée, elle fournit des impulsions duement calibrées (9.09 ms) et rigoureusement stables au compteur qui avance de 0 à 12. Les sorties de ce compteur permettent de balayer le champ d'adressage du multiplexeur DM 74150. Le Nand CD 4023 réalise l'intersection :

$$Q_A \cdot Q_C \cdot Q_D = S$$

Lorsque cette équation est vérifiée, le bistable B1 est remis à son état initial, invalidant ainsi l'horloge de baud . En même temps, le compteur est remis à zéro, donnant ainsi l'adresse de "start" au multiplexeur.



La boucle 20 mA de la TTY est assurée par deux coupleurs optoélectroniques, et un MC 1489 assurant ainsi une liaison en "full duplex".

#### V.6.4. Le programme de gestion

Le signal "autorisation de transfert" délivré par le voltmètre numérique valide l'horloge "cadence Mot" CD 4047 (figure 14). Celle-ci fait basculer le bistable B1 du sérialisateur à la cadence de 10 caractères transcrits par seconde. En fin de chaque sérialisation, une information est fournie au compteur C1 (CD 4029) qui tient le compte des 16 adresses du multiplexeur d'entrée. En fin de chaque ligne complète transcrite par la TTY, le compteur C2 est validé, lui permettant de balayer le champ d'adresse du second multiplexeur d'entrée assurant ainsi les opérations de saut de ligne "LF" et retour chariot "CR", et un double "LF" en fin de chaque séquence transcrite.

#### V.7. LE STOCKAGE DES DONNEES

L'utilisation d'une télétype offre l'avantage de pouvoir disposer simultanément d'un listing des différentes mesures pour une surveillance immédiate de l'expérience, et d'une bande perforée pour traitements a posteriori. Notre calculateur est maintenant couplé à 90 % des expériences faites dans le laboratoire, grâce à un dispositif d'acquisition en temps partagé que nous avons réalisé. Bien que pouvant être utilisé sur cet ensemble pour le traitement d'échantillons à transition irréversible, la configuration de cet acquisitionneur est extrêmement lourde. La décrire et en donner les performances allongerait considérablement le volume de ce mémoire. Nous nous bornerons à en étudier l'interface de sortie spécifique à la mesure de résistivité.

La double possibilité ainsi offerte : traitement en temps réel et traitement a posteriori, libère notre calculateur pour des tâches, où la prise de décisions est un facteur important dans l'expérience poursuivie.

#### V.8. LE CALCULATEUR

De marque Hewlett-Packard, modèle 9810, il possède 111 registres de données, et 500 pas de programmes. Une mémoire de masse à cassette magnétique permet de stocker jusqu'à 6000 valeurs ou pas de programmes supplémentaires divisés en sous-programmes de 500 pas. Une table traçante  $\alpha$  numérique (8') vient compléter cet ensemble, permettant le tracé direct du graphe correspondant à l'équation image du phénomène étudié.

#### V.9. L'INTERFACE DE SORTIE M10 $\rightarrow$ GENERATEUR DE COURANT

Le calculateur M10 délivre une information codée BCD sous la forme, bits parallèles, digits série. Il est nécessaire pour disposer des six digits stables répartis sur 24 fils, indispensables à la détermination du courant dans les échantillons, de démultiplexer l'information donnée par le calculateur.

C'est le rôle du circuit représenté figure 15 et matérialisé sur la photo n° 16. Les données BCD, après avoir été mises à un niveau logique compatible par le circuit CD 4009, sont organisées en bus, et distribuées à six mémoires temporaires "latches" MM 74 C 173 à entrées trois états. Le compteur, CD 4017, reçoit les impulsions  $\overline{CTL}$  données par le calculateur, leur nombre est égal au nombre de digits à envoyer. Le compteur va donc balayer six de ses dix positions possibles. Chacune d'elles va adresser une entrée "chip select" ( $\overline{CS}$ ) des mémoires temporaires, permettant ainsi le chargement en série du contenu de chaque digit. Les latches reçoivent sur leurs sorties Q le contenu qui a été adressé sur leurs entrées. La parallélisation est ainsi effectuée. Afin d'éliminer les états transitoires que fait ressortir le plan de Karnaugh permettant d'analyser ce circuit, différents retards sont interposés entre les instructions  $\overline{CTL}$ , FLAG, et avance registre (monostables CD 4098). Les informations issues des latches sont décodées et affichées par les circuits CD 4511 et MAN 3, permettant ainsi de visualiser en permanence la valeur du courant envoyé dans les échantillons.



Les latches sont en technologie CMOS et les entrées du générateur de courant sont en TTL, les circuits CD 4050 assurent l'adaptation nécessaire entre ces deux technologies.

#### V.10. LE GENERATEUR DE COURANT PROGRAMMABLE

Rassemblés sous la même dénomination dans notre synoptique, pour en faciliter la compréhension, cette fonction est en fait réalisée par deux appareils. Un générateur de tension de référence programmable ADRET, modèle CV 102 d'une parfaite stabilité ( $5 \cdot 10^{-7}/C^{\circ}$ ), un générateur de courant Keithley, modèle 222, qui lui aussi bénéficie d'une excellente stabilité ( $5 \cdot 10^{-7}/C^{\circ}$ ). Malheureusement, ce générateur n'est pilotable qu'en mode analogique. On voit donc que l'information digitale est dans un premier temps transformée en une information analogique (comme le ferait un DAC travaillant sur 24 bits, s'il en existait) et cette information appliquée au générateur à courant constant.

Cet ensemble nous permet de faire varier, d'une manière programmée, le courant circulant dans les échantillons entre 1  $\mu$ A et 100 mA avec un taux de stabilité thermique de  $1 \cdot 10^{-6}/C^{\circ}$  et une précision de  $5 \cdot 10^{-5}$ . Ces deux précisions n'étant d'ailleurs pas très critiques, puisque le courant parcourant les échantillons est mesuré à chaque cycle de transfert, et les calculs faits sur les valeurs enregistrées à ce moment-là.

#### V.11. L'INVERSION DU COURANT

Elle est assurée par un relais à très faible bruit. Le signal "fin de cycle" délivré par la centrale de mesures est appliqué à l'entrée d'horloge d'un bistable JK (CD 4027) (figure 17) monté en diviseur par deux, par mise à 1 de ses entrées J et K. Sa sortie Q, amplifiée en courant par le transistor 2N 2222 pilote le relais de commutation. Une impulsion de R AZ appliquée sur l'entrée S de ce flip-flop assure à chaque mise en route de l'appa-

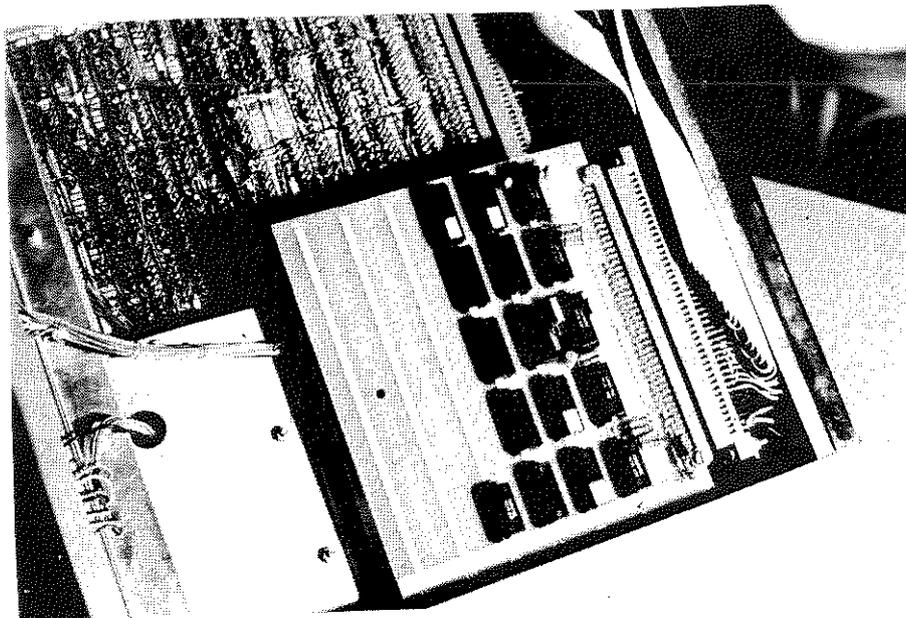


Fig. 16 : L'interface de sortie

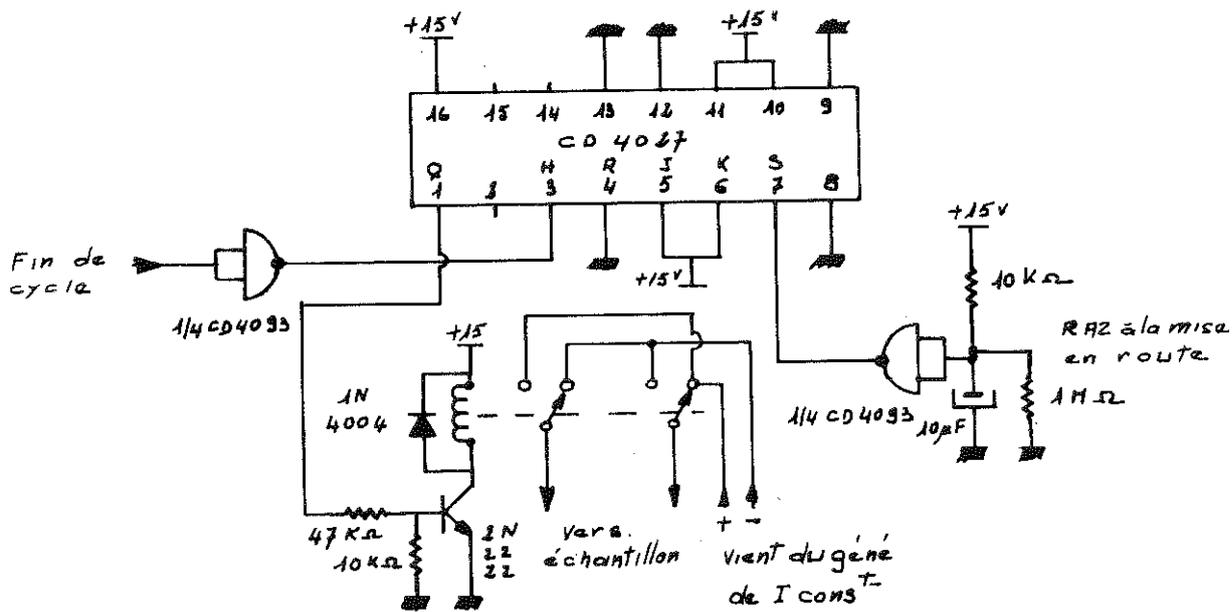


Fig. 17 : L'inverseur de courant

reillage, de débiter les expériences avec un sens du courant toujours identique.

## V.12. LES PROGRAMMES DE TRAITEMENTS

### V.12.1. Présentation

Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, le traitement des données peut se faire de deux façons :

1) A posteriori, avec comme support de base, une bande perforée, élaborée par la TTY tout au long de l'expérience

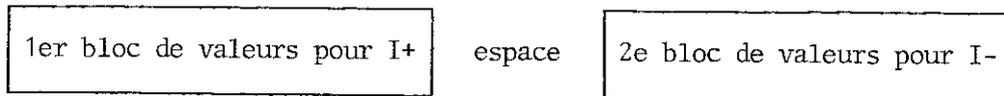
2) En temps réel par un couplage direct du calculateur. La première méthode (la plus courante) sera réservée à l'étude d'échantillons dont les propriétés mécaniques ne sont pas altérées par le passage des transitions isolant-métal (rupture du cristal par exemple) ou lorsque la résistivité varie très peu dans toute la gamme de température. Cette méthode offre l'avantage de ne pas mobiliser le calculateur pendant de nombreux jours.

La seconde a été élaborée pour contrôler la puissance dissipée par l'échantillon et éviter les brusques surcharges aux transitions. En effet, si un échantillon présente une résistance électrique  $R$  à une température  $T$ , la puissance dissipée à cet instant vaut  $P = R I^2$  où  $I$  est le courant déterminé pour avoir la plus grande résolution possible donnée par le voltmètre. A la transition, la résistance se trouve multipliée par  $10^3$  et même  $10^6$  pour certains corps. Il s'ensuit que la puissance dissipée à ses bornes est multipliée aussi par  $10^3$  à  $10^6$ . Dans 90 % des cas, ceci le fait éclater. Par contre, si le courant est rabattu de manière programmée en conjonction avec la valeur de  $R$ , cette puissance sera contrôlée et maintenue constamment au-dessous du seuil critique.

Ce n'était pas le cas pour les couches minces de  $WO_3$ , nous le traiterons donc dans l'annexe réservée au mode d'emploi de l'ensemble complet de mesure de résistivité.

V.12.2. Le traitement a posteriori

Nous rappelons que les valeurs servies par la TTY au calculateur sont paginées de la façon suivante :



Et que dans chacun de ces blocs on trouve dans l'ordre :

- V AsGa
- I CLTS
- I échantillon
- V CLTS
- V échantillon 1
- V échantillon 2
- V échantillon 3

Le calculateur va donc devoir reconnaître dans un premier temps si un couple complet de valeurs I+ et I- lui a été servi. Puis, il doit se livrer aux calculs :

$$\frac{I+ + I-}{2} = |I| \text{ et } \frac{V+ + V-}{2} = |V|$$

puis, à une suite :

$$\frac{|V|_{\text{CLTS}}}{|I|_{\text{CLTS}}} = R_{\text{CLTS}}$$

$$\frac{|V|_{\text{échantillon 1}}}{|I|_{\text{échantillon 1}}} = R_{\text{échantillon 1}} \text{ et de même pour } R_2 \text{ et } R_3.$$

Il est bien évident que si seulement un ou deux échantillons sont mesurés simultanément, il est inutile de faire calculer  $R_2$  ou  $R_3$ . Une instruction spéciale en tête de chargement en initialisera leur nombre. Les valeurs de l'étalonnage en température de la résistance CLTS ont été chargées une fois

pour toutes dans une cassette magnétique formatée en 5 blocs de 70 registres. Ces valeurs ont été enregistrées avec un pas de 3 degrés, entre 300°K et 3°K, le calculateur ira donc chercher dans ces cinq premiers blocs l'équivalent en température de la résistance de la CLTS du point qui lui est servi et par interpolation linéaire entre 3°K, il la déterminera au 1/10°K.

Plutôt que de se livrer à une description longue et fastidieuse de l'organigramme, nous en donnons l'ensemble (figure 4+) et le code machine en annexe.

Pour plus de compréhension, nous précisons que :

le minimum général de RCLTS est dans le registre machine 81

le maximum général de RCLTS est dans le registre machine 82

le maximum du bloc 1 est dans le registre 83

le maximum du bloc 2 est dans le registre 84

le maximum du bloc 3 est dans le registre 85

le maximum du bloc 4 est dans le registre 86

et que les résultats des calculs intermédiaires de RCLTS seront dans le registre 101, de l'échantillon 1 dans 102, de l'échantillon 2 dans 103 et de l'échantillon 3 dans 104.

Ce programme est stocké sur une carte magnétique portant la mention "calcul de  $\rho$  et T résistivité" dont on se servira avant chaque traitement en suivant rigoureusement le mode d'emploi donné en annexe.

Le programme du calcul des différentes fonctions  $\ln(T)$  fait l'objet d'une seconde carte repérée  $\ln \rho f(T)$  que l'on chargera dans la machine avant de se livrer au tracé des courbes. On en trouvera également le mode d'emploi en annexe.

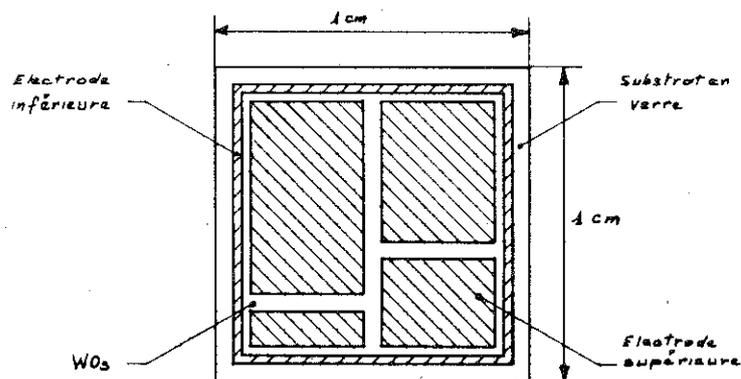
### V.13. LES MESURES EN STRUCTURE SANDWICH

La plupart des mesures de résistivité faites sur  $WO_3$  l'ont été sur des

structures coplanaires. Mais dans cette structure, certes plus facile à réaliser, la très grande résistivité du matériau conduit à la mesure aux basses températures, de résistances gigantesques ( $10^{18}$  -  $10^{19}$ ). De plus, nous pensons que cette méthode ne s'affranchit pas de contaminations superficielles par vapeur d'eau. Nous lui avons préféré la structure sandwich.

### V.13.1. L'élaboration des structures

Les mesures ont été conduites sur des échantillons réalisés comme le montre le dessin ci-dessous (figure 18) :



- Le substrat est une plaque de 1 x 1 cm en verre optiquement plan, poli à la flamme et soigneusement nettoyé suivant la méthode donnée au paragraphe II.

- Une électrode d'Or de  $2000 \text{ \AA}$  est déposée par évaporation sous vide après un dégazage à  $250^\circ\text{C}$ , sous un vide de  $10^{-6}$  pendant 10 heures.

- Ce substrat est ensuite installé dans un support muni d'un cache, permettant de réserver une garde importante ( $2/10$  de mm) entre les plots supérieurs et l'électrode inférieure.

- Puis, dans un même cycle de descente sous vide et après un soigneux dégazage aux mêmes conditions que plus haut, sont évaporés :

- . le  $\text{WO}_3$  d'épaisseur variant de  $5000 \text{ \AA}$  à  $2 \mu$
- . l'électrode supérieure d'or de  $1000 \text{ \AA}$  d'épaisseur.

Cette méthode mise au point et adoptée après l'essai malheureux de bien d'autres, nous assure :

- d'avoir un état de surface le plus parfait possible
- de ne pas avoir de vapeur d'eau aux interfaces électrode inférieure-  
 $\text{WO}_3$ -électrode supérieure
- de protéger le  $\text{WO}_3$  d'une contamination au retour à l'air grâce à l'électrode d'Or supérieure.

Malheureusement, l'évaporation d'une couche de  $\text{WO}_3$  parfaitement uniforme, homogène et surtout sans trous est une chose extrêmement difficile.

Aussi pour vérifier que l'échantillon fabriqué a les caractéristiques requises, nous nous livrons à un contrôle a posteriori :

Grâce à un guide disposé à  $\frac{5}{10}$  de mm de la surface de l'échantillon et à l'aide d'une très fine spatule, nous pratiquons un quadrillage comme indiqué sur la figure 18.

Après collage de petits fils de cuivre avec une résine époxy couramment utilisée en microélectronique, nous vérifions que la résistance sous chaque plot est bien dans le rapport géométrique de la surface de ces derniers.

### V.13.2. Résultats

Ils confirment ceux obtenus en structure coplanaire. La figure 19 montre l'allure générale des courbes de résistivité et de leur log en fonction de  $\frac{10^3}{T}$  entre  $4^\circ \text{ K}$  et  $300^\circ \text{ K}$  d'un échantillon typique avant (tracé continu) et après (tracé en pointillés) illumination aux u.v. A haute température, la variation de  $\rho/T$  est exponentielle pour devenir linéaire aux températures

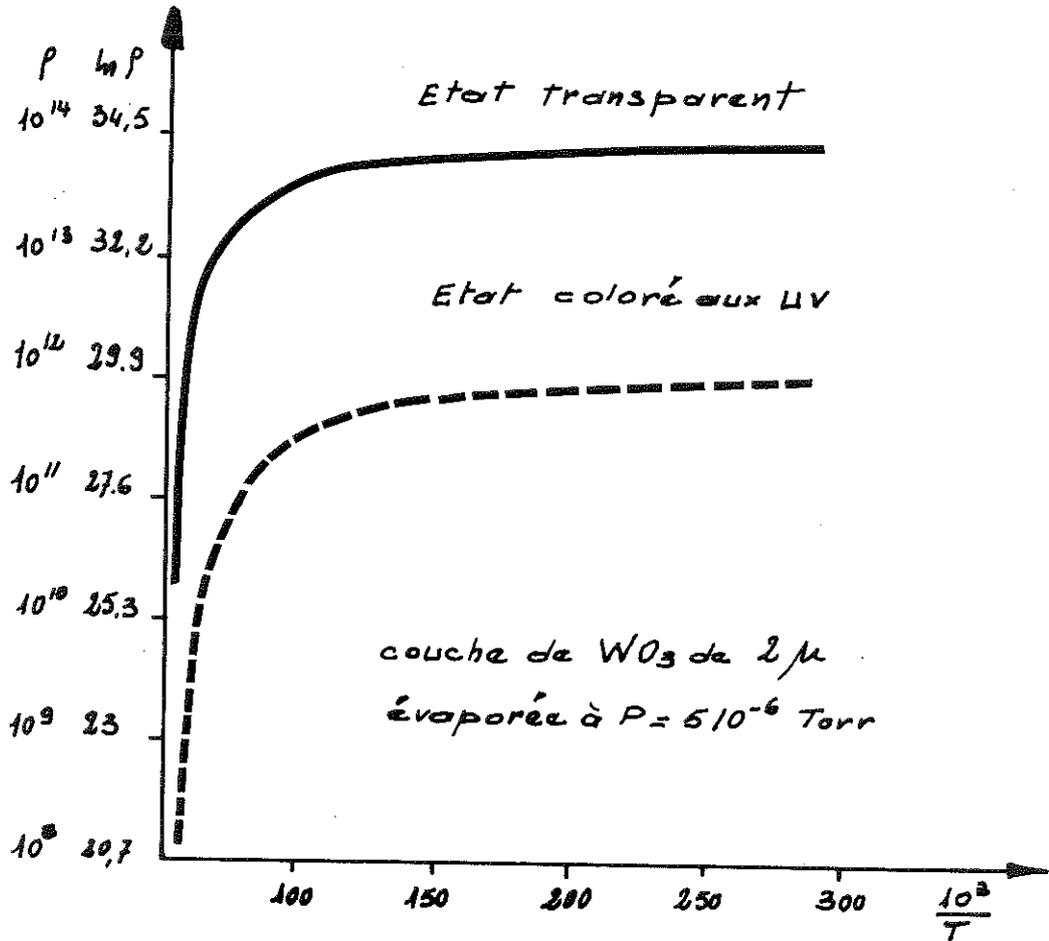


Fig. 19 :  $\ln p$  vs  $10^3/T$

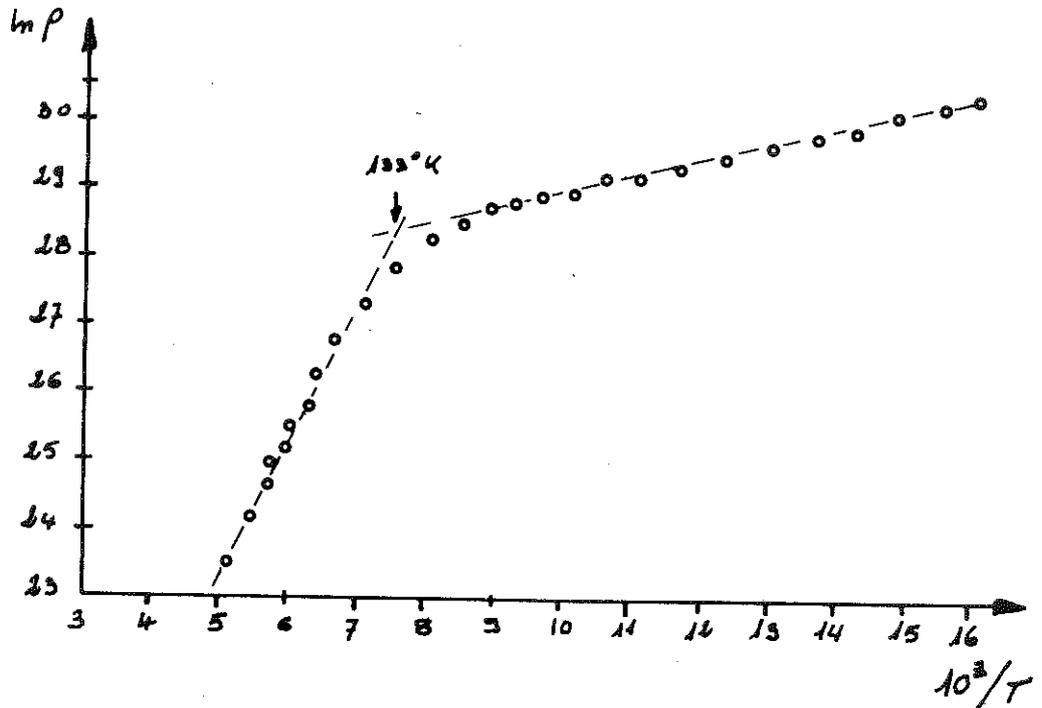


Fig. 19bis :  $\ln p$  vs  $10^3/T$  phase haute température pour le même échantillon.

inférieures à 140°K.

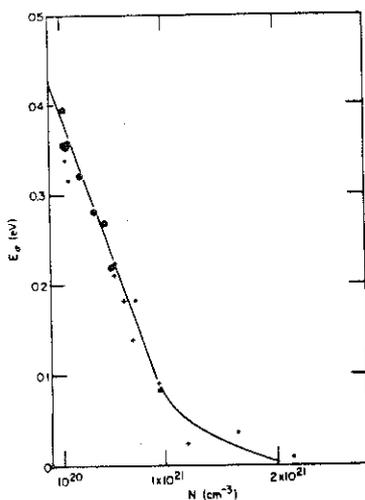
La figure 19b qui est un agrandissement aux hautes températures de la précédente pour un échantillon non coloré, permet de déterminer une énergie d'activation pour la conductivité de 0.16 ev entre l'ambiante et 140°K.

Dans cette partie des graphes (haute température), on peut écrire :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-\Delta (N_{op})}{KT}$$

où  $\Delta$  est une énergie d'activation pour la mobilité qui diminue en fonction du nombre de centres optiques.

Cette équation est caractéristique d'une conduction type polarons. Il a été montré par ailleurs (24) que cette énergie décroissait quand le nombre de centres optiques induits par u.v. ou recuits augmentait pour atteindre une valeur nulle pour un grand nombre de centres optiques de  $2 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$  (courbe n° 20).



*Fig. 20 : Energie d'activation pour la conductivité en fonction du nombre de centres optiques*

Si nous extrapolons le graphe 16 à  $T = \infty$  ( $\frac{10^3}{T} = 0$ ) pour déterminer  $\sigma_0$ , on trouve :

$$\sigma_0 = 10^{-5} \text{ } \Omega \text{ cm}^{-1}.$$

Or, la valeur universelle de la conduction métallique minimum est de l'ordre de  $200 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-1}$ .

Si on calcule la mobilité des électrons correspondants, on trouve :

$$\sigma_0 = N_{(op)} e \mu$$

où  $N_{(op)} = 2 \cdot 10^{21} / \text{cm}^3$

$e =$  charge de l'électron  $= 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Cb.}$

Ce qui nous donne :

$$\mu = 3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{Vs.}$$

Pour expliquer cette valeur très faible, un modèle nous est donné (en communication privée avec B.K. Chakraverty) faisant intervenir l'échange entre des sites bipolarons et simples polarons dans lequel nous aurions le diagramme de bande suivant la figure 21.

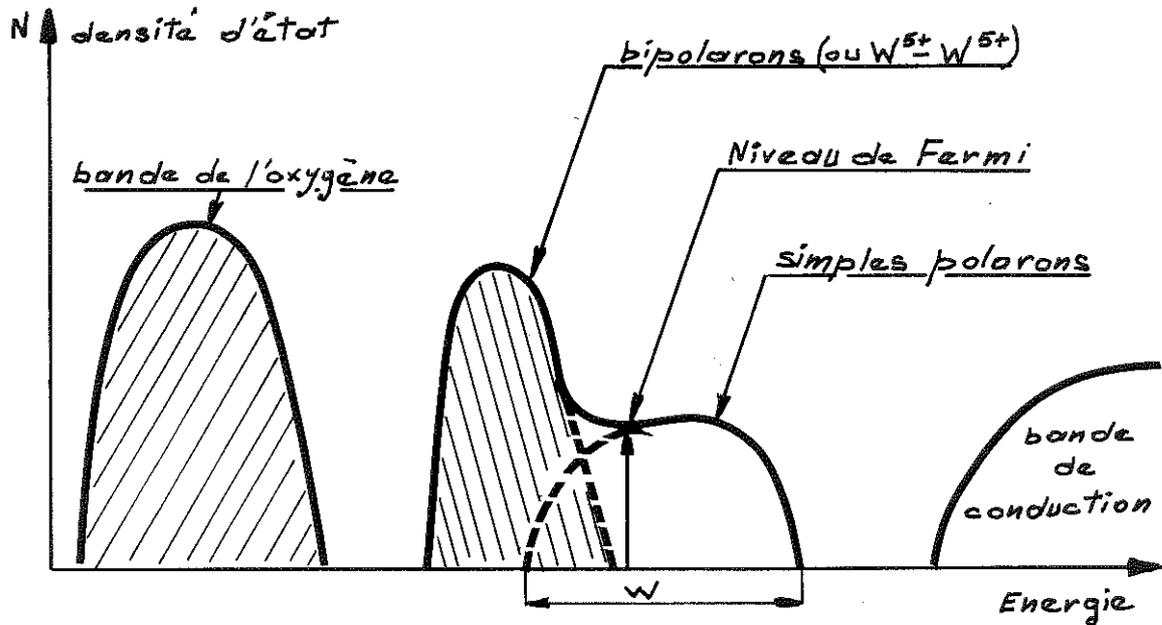


Fig. 21 : Densité d'état en fonction de l'énergie.

Dans ce diagramme, on distingue une bande de conduction formée par les orbitales d du tungstène, une bande de polarons simples de largeur  $W$  autour du niveau de Fermi, et une bande de bipolarons légèrement au-dessous de ce niveau.

Dans ce modèle, l'énergie d'activation pour la conductivité s'écrirait :

$$\Delta \approx \frac{\epsilon_{bp} - W(T N_{op})}{2}$$

où  $\epsilon_{bp}$  serait l'énergie nécessaire pour casser un bipolaron et  $W(T N_{op})$  serait la largeur de bande de polarons simples autour du niveau de Fermi.

Les graphes 22 et 23 ci-dessous relient les variations de  $W$  avec la température ( $T$ ) et le nombre de centres optiques ( $N_{op}$ ).

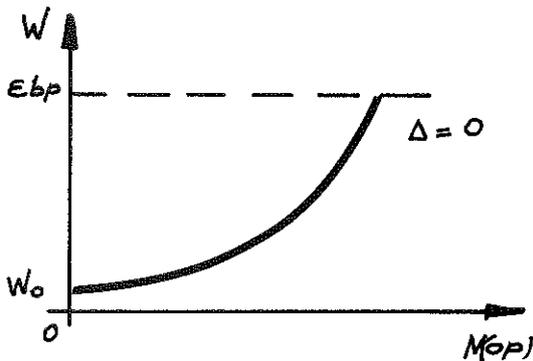


Fig. 23 :  $W \text{ f } N_{(op)}$ .

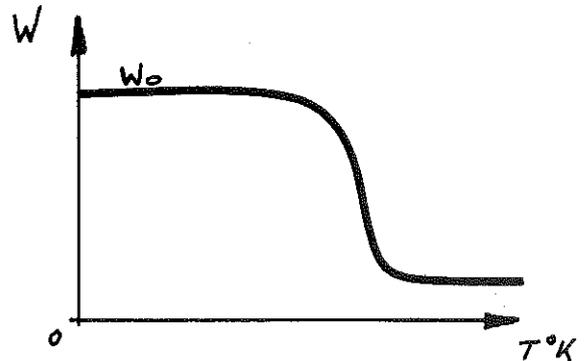
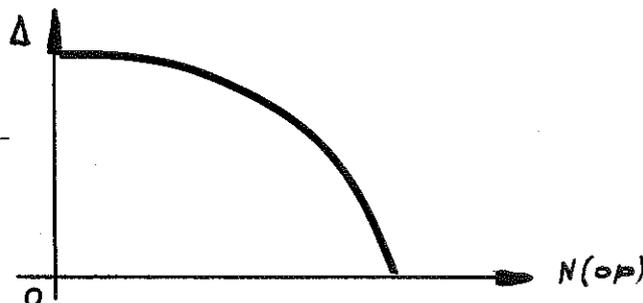


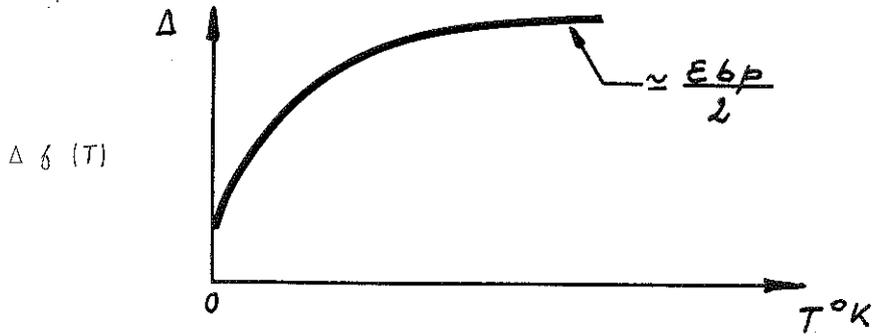
Fig. 22 :  $W \text{ f } T$ .

D'après ces graphes, on doit trouver une variation de  $\Delta$  en fonction du nombre de centres optiques suivant le graphe 24 ci-dessous :

Fig. 24 : Variation de l'énergie en fonction du nombre de centres optiques.



et suivant le graphe (fig. 25) en fonction de la température :



Mais d'après ce graphe, on voit que à basse température,  $\Delta$  est très faible pour croître fortement et conjointement avec l'augmentation de température alors que d'après le graphe 23 l'énergie d'activation diminue quand le nombre de centres optiques augmente.

On ne peut expliquer la très faible valeur de  $\sigma_0$  trouvée dans notre cas que par un glissement du niveau de Fermi vers la bande de bipolarons, ce qui se traduirait par le nouveau diagramme de bande ci-dessous (fig. 26) :

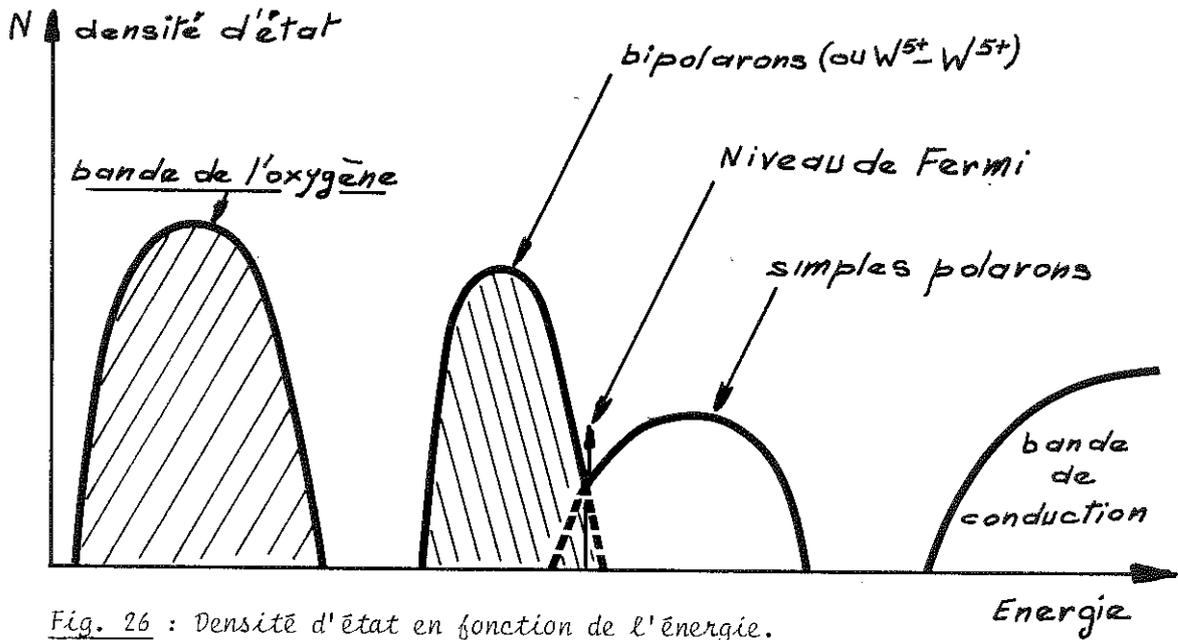


Fig. 26 : Densité d'état en fonction de l'énergie.

CHAPITRE VI

ITO/WO<sub>3</sub>/MgF<sub>2</sub>/Au

PREPARATION

METHODE DE MESURE

RECHERCHE DE L'OPTIMISATION



## VI. LES STRUCTURES ITO/WO<sub>3</sub>/MgF<sub>2</sub>/Au

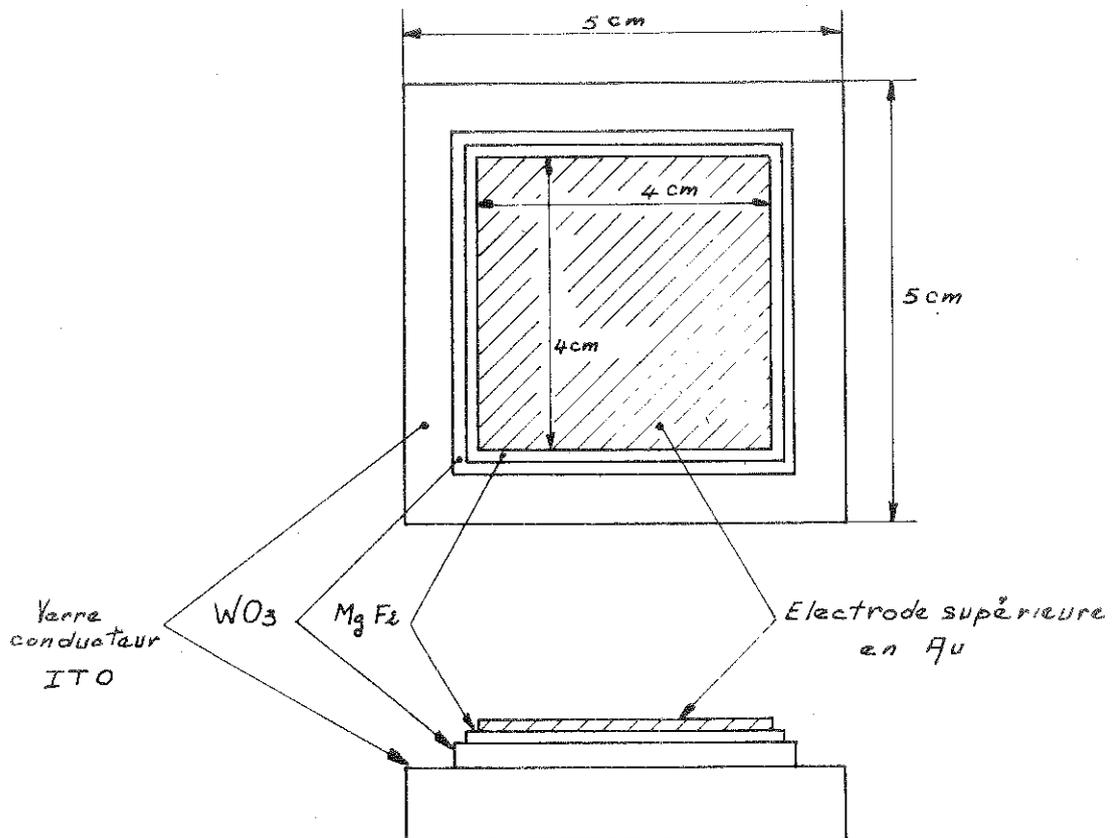
### VI.1. INTRODUCTION

Nous arrivons à la phase ultime de notre travail : élaborer des structures électrochromes et, en nous appuyant sur les résultats des mesures de caractérisation, tenter d'en optimiser les performances.

Pour réaliser une telle étude, il nous fallait disposer d'une technique de mesure de la profondeur de coloration en fonction de la tension appliquée aux bornes de la structure.

### VI.2. LES STRUCTURES ET LEUR MODE DE PREPARATION

La structure est représentée sur la figure 1 ci-dessous :



Elle se compose :

- d'un substrat : verre recouvert d'un spray (mélange  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ) appelé "baltracon" de Balsers, rendu conducteur par un recuit dans l'air à  $470^\circ\text{C}$ , pendant 30 minutes, après un lavage soigné
- d'une couche de  $\text{WO}_3$  d'épaisseur variable
- d'une couche de  $\text{MgF}_2$  d'épaisseur variable également
- d'une contre-électrode semi transparente de  $150 \text{ \AA}$  d'épaisseur.

Les couches sont déposées suivant les séquences ci-après :

- monté sur le porte-échantillon, le substrat est dégazé pendant 8 heures à  $250^\circ\text{C}$ , sous un vide de  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr
- puis, il est ramené à  $50^\circ\text{C}$  et maintenu à cette température pendant toute la durée des évaporations grâce au régulateur décrit au paragraphe II
- on passe ensuite à l'évaporation de  $\text{WO}_3$ .

Avant de débiter cette étape, il convient d'afficher sur le dispositif décrit au chapitre III, la vitesse et l'épaisseur souhaitées, ainsi que le temps de montée en température (dans la plupart des cas : une minute).

A la fin du temps de préchauffe et lorsque la vitesse est stabilisée, on règle par la fuite calibrée et en laminant le pompage secondaire, la pression d'évaporation dans l'enceinte.

Puis, on fait basculer le cache obturateur. Une fois l'épaisseur atteinte celui-ci rebascule en position fermée.

On commute le transformateur sur la nacelle de  $\text{MgF}_2$ , puis après réglage comme ci-dessus, on évapore la seconde couche. Après une nouvelle commu-

tation et réglages, on procède à l'évaporation de l'Au.

En fin de cycle, on isole complètement la pompe cryogénique du groupe d'évaporation et on ferme la fuite calibrée. Cette méthode d'arrêt évite de descendre les échantillons à une pression inférieure à celle à laquelle ils ont été fabriqués.

Le chauffage du porte-échantillon est arrêté, puis lorsque celui-ci est à 20°C environ, on casse le vide et on récupère la structure afin de procéder aux mesures dans l'appareil décrit ci-dessous.

### VI.3. LE DISPOSITIF DE MESURE

Nous avons vu au chapitre "caractérisation" (courbe n° 8 ) que les couches de  $WO_3$  colorées présentent un maximum d'absorption vers 9500 Å. Nous illuminons donc nos échantillons par un petit laser solide d'une puissance de 4 mW stéradian, qui émet un faisceau monochromatique à 9328 Å.

Ce montage se présente comme le montre le dessin (figure 2) et matérialisé par la photo n° 3, page suivante : le porte-échantillon est un bloc de cuivre avec circulation d'eau ou d'azote liquide permettant de le refroidir à -100°C, et un fil chauffant isolé permettant de le monter jusqu'à 250°C.

Un régulateur de température piloté par un thermocouple directement posé sur l'échantillon permet de le maintenir à une température connue et constante à 1/10°C.

Le laser solide est monté sur une bride avec circulation d'eau de manière à le maintenir à une température constante, évitant ainsi les variations de rendement par dérive thermique. Il est alimenté par une source à courant régulé et tension limitée, pour fournir un faisceau optique de puissance constante. Le phototransistor est monté sur une bride parfaitement centrée sur l'axe du laser.



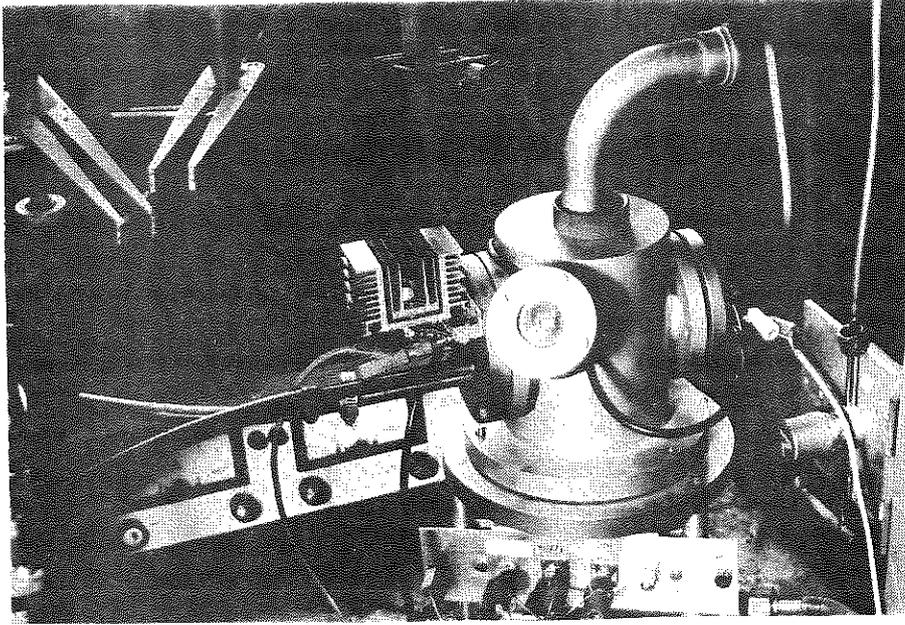


Fig. 3 : Le dispositif de mesures en transmission

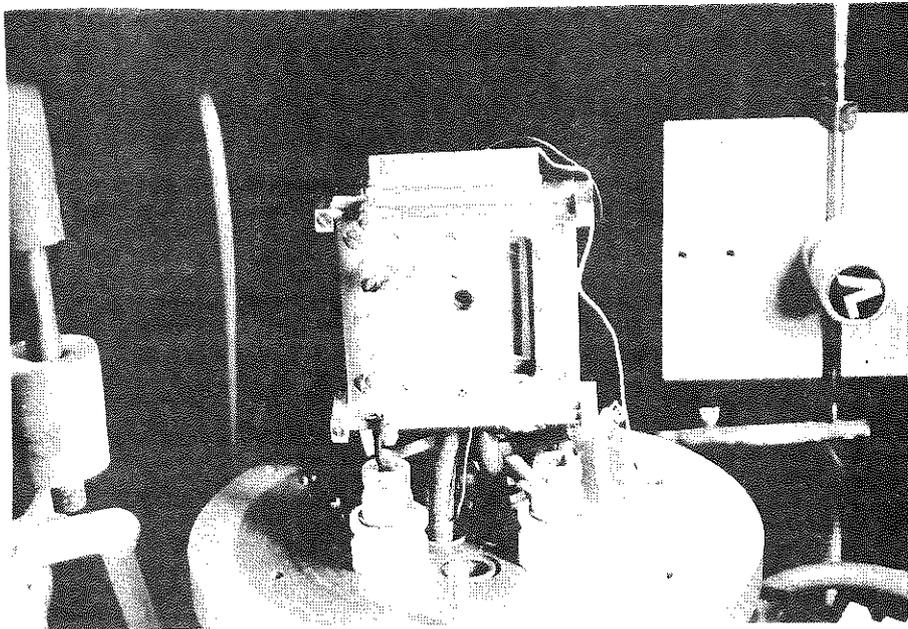


Fig. 3' : Le porte-échantillon

Ces deux brides sont solidaires d'une cloche très rigide pour éviter toutes déformations qui pourraient décentrer le laser par rapport au phototransistor.

En haut de cette cloche sont prévus : une arrivée de divers gaz réactifs dosés par une vis pointeau et un tube avec vanne d'arrêt, relié à un groupe de pompage secondaire. L'excitation électrique de l'échantillon est assurée par un générateur basse fréquence dans la gamme  $10^{-3}$  Hz à 10 Hz, en signaux triangulaires ou rectangulaires. Par interposition, dans la boucle, d'une résistance étalon de  $0.1 \Omega$ , on mesure le courant  $I$  traversant à chaque instant l'échantillon. Cette tension est appliquée à l'entrée X d'un enregistreur XY. En Y seront envoyés : soit la tension  $V$  aux bornes de l'échantillon, on tracera ainsi le graphe  $V$  f  $I$ , soit le signal donné par le phototransistor et on tracera ainsi le graphe transmission optique (f)V.

Nous pourrions également exciter les échantillons en signaux rectangulaires et tracer le graphe OD f (temps).

#### VI.4. COURBES TYPES

##### VI.4.1. OD = f(V) et I f(V)

Un ensemble typique de courbes est donné ci-dessous pour des couches  $WO_3$  et  $MgF_2$ , préparées en évaporation réactive à  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr

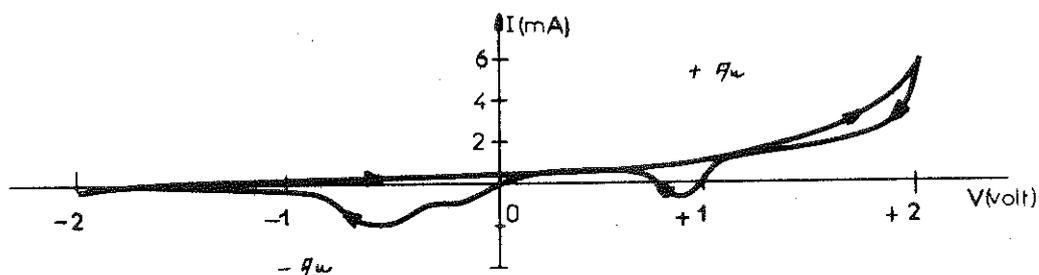


Figure 3

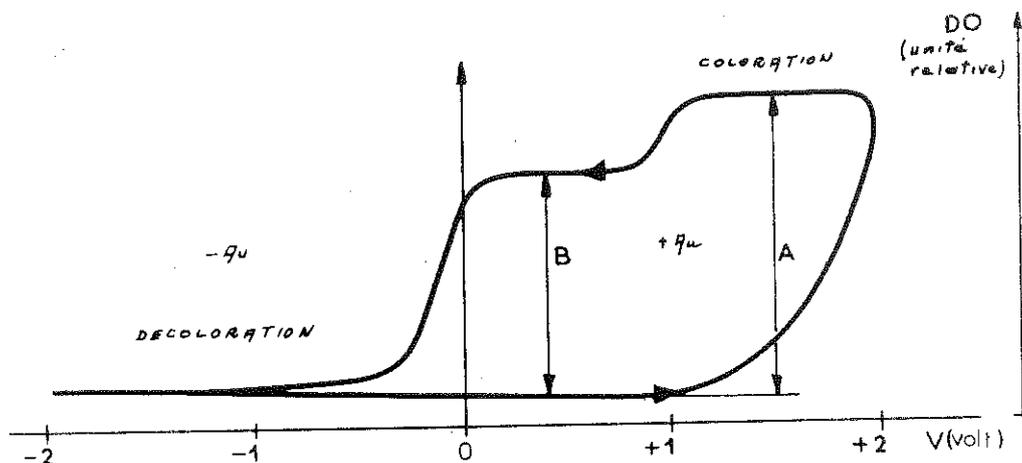


Figure 4

Les polarités sont repérées par rapport à l'or, ce qui signifie que dans le cadran + du graphe ci-dessus la couche d'or est positive par rapport à l'électrode conductrice transparente (ITO).

En examinant la courbe DO(V), on voit que : en partant d'une tension négative, la couche reste transparente jusqu'à ce que l'on atteigne une tension seuil positive de 1.2 V au-dessus de laquelle la couche commence à se colorer. Curieusement ce potentiel correspond à celui de l'hydrolyse de l'eau (1.25 V). Cette coloration croît d'une manière exponentielle avec l'accroissement de la tension jusqu'au maximum appliqué (2.2 V). Quand la tension diminue, la coloration progresse encore un peu.

Puis, elle reste sur un palier A jusqu'à une tension de 1.2 V. A ce potentiel, elle diminue brutalement avec une vitesse qui est à peu de choses près, celle du balayage en tension.

Puis, la couche reste encore avec une coloration constante, palier B, jusqu'à une tension nulle à ses bornes. A  $V = 0$ , la coloration disparaît presque complètement avec une vitesse toujours égale à celle du balayage en tension. Souvent la décoloration totale n'est effective que pour une tension de

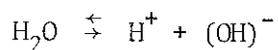
- 1.1 V à - 1.2 V.

Analysons maintenant le graphe I f V. Il peut être décomposé en deux parties : une ligne de base plus des structures.

A) En partant de - V on a une caractéristique légèrement diode, due probablement à la couche isolante  $MgF_2$ , puis un comportement ohmique (R linéaire avec V) entre - 1.5 et + 1.5 V. De nouveau, un comportement diode au-delà de + 1.5 V (toujours pour la même raison). Superposé à la ligne de base, un courant supplémentaire circule pendant la coloration.

B) En redescendant en tension, on voit apparaître un premier pic à 1.2 V correspondant au premier saut de décoloration, de nouveau une partie ohmique ; et enfin, un second pic plus important correspondant à la phase de décoloration totale.

A partir de la caractéristique OD f V et des conclusions de la phase caractérisation (dopage hydrogène) de nos couches minces de  $WO_3$ , nous pensons que l'eau a un rôle prédominant dans le processus de coloration. Le potentiel 1.25 V, auquel elle apparaît, correspondrait à l'hydrolyse de l'eau suivant une formule apparemment simple :



mais qui contrôle la coloration :  $WO_3$  ?  $MgF_2$  ? Par quel processus ? Voilà bien des questions auxquelles seule une étude systématique des conditions de préparation, et leurs incidences sur les caractéristiques des échantillons pourra apporter les réponses.

#### VI.4.2. OD = f(t)

Pour des couches a " $WO_3$ " et " $MgF_2$ " évaporées réactivement toutes deux à  $10^{-3}$  Torr, des réponses typiques OD f(t) sont données (en trait plein) ci-

dessous (figure 5) pour des excitations rectangulaires de  $\pm 2.2$  V et  $\pm 3$  V.

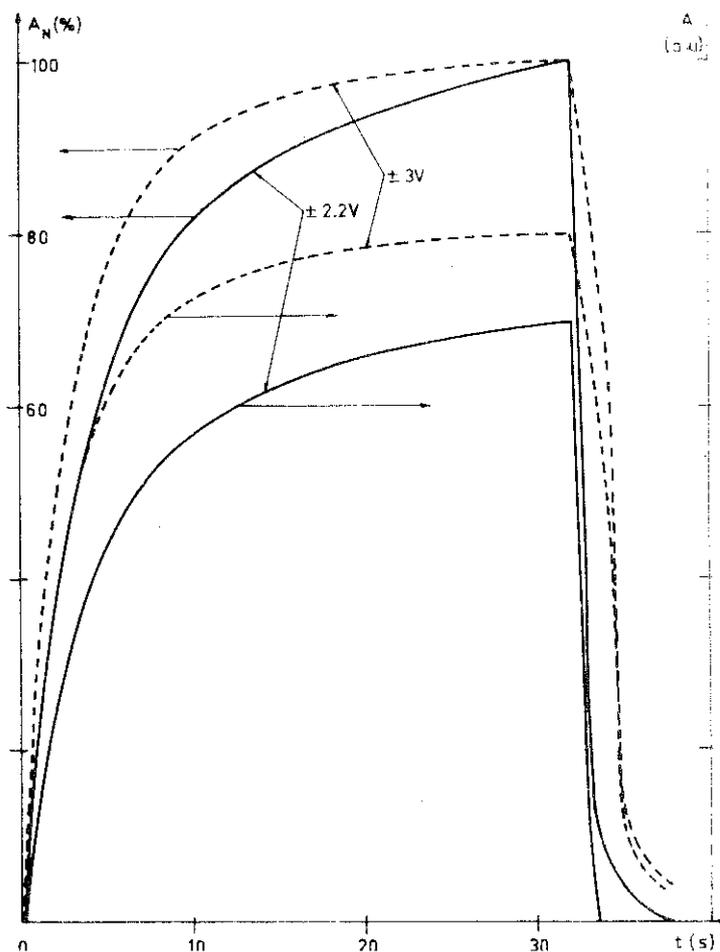


Figure 5

La coloration commence rapidement puis tend vers une saturation. La décoloration, elle, se fait à une vitesse environ dix fois plus grande que celle de la coloration.

On remarque également que la profondeur de coloration est plus importante et plus rapide pour des créneaux de  $\pm 3$  V que pour des créneaux de  $2.2$  V.

Pour pouvoir comparer les temps de réponse de nos divers échantillons, nous avons normalisé arbitrairement les courbes  $OD f(t)$  à la même profondeur de coloration pour  $t = 32$  s. On obtient alors les courbes normalisées repérées  $A_N$  sur la figure 5.

### VI.5. DETERMINATION DES CONDITIONS DE PREPARATIONS OPTIMALES POUR $WO_3$

Dans une structure aussi complexe que celle de ces dispositifs, il nous fallait intervenir sur de nombreux paramètres. Nous les avons traités séparément. Et en tout premier lieu, nous avons déterminé les conditions optimum de préparation de l'élément essentiel du dispositif, le  $WO_3$ , en conservant une épaisseur constante pour le  $MgF_2$  (750 Å) et l'or (150 Å).

#### VI.5.1. Vitesse de formation du dépôt de $WO_3$

Le graphe ci-dessous (figure 6) représente l'évolution relative du rapport des densités optiques transparent/coloré (D O) en fonction de la vitesse de formation du dépôt à  $5 \cdot 10^{-6}$  pour  $WO_3$  et  $5 \cdot 10^{-6}$  également pour  $MgF_2$ .

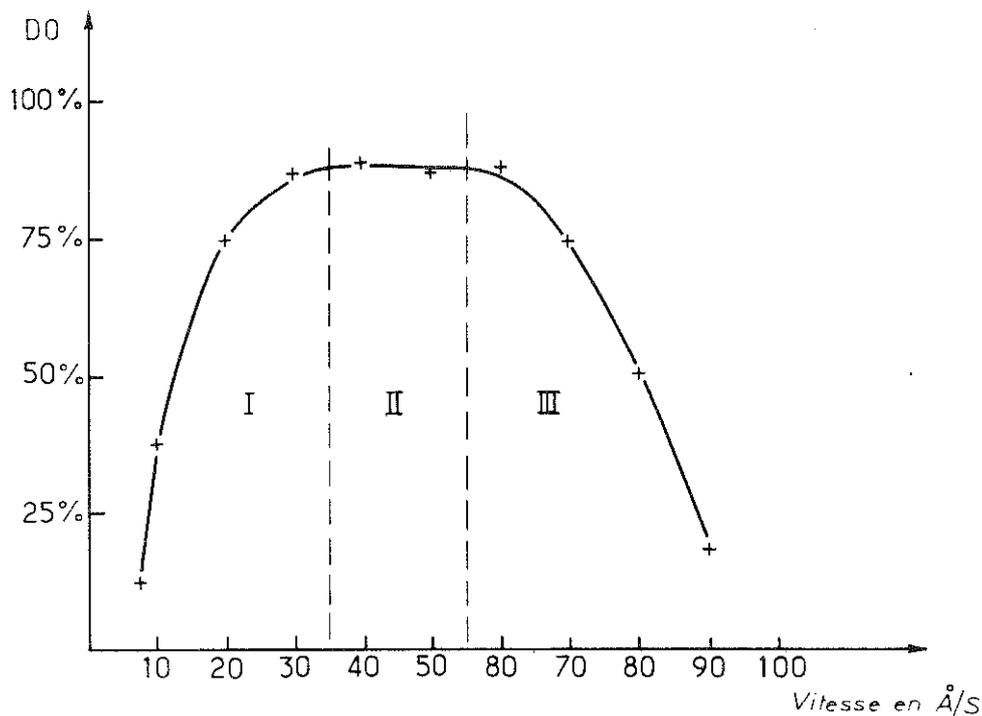


Figure 6

Dans la première région (I) entre 5 et 35 Å/s, les couches sortent colorées du groupe d'évaporation. Pendant l'évaporation, la nacelle portée à 1100°C environ, rayonne beaucoup d'infra-rouges qui finissent par chauffer la surface de la couche bien que le substrat soit maintenu globalement à une température constante.

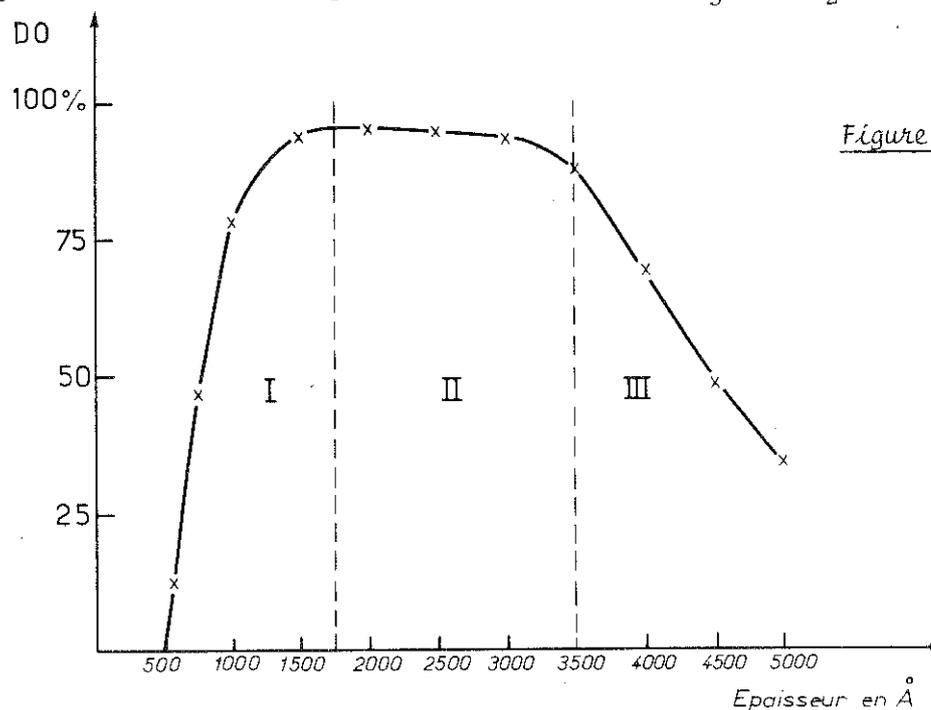
On peut considérer que la région II, 35 à 55 Å/s est propice à la fabrication de couches convenables.

Dans la région III, au-delà de 55 Å/s, la température de la nacelle est telle (1300°C) que la poudre se soulève dans celle-ci et de petites projections apparaissent, qui viennent se coller sur le substrat et qui court-circuitent les deux électrodes.

Nous avons donc choisi une vitesse optimale de 45 Å/s.

#### VI.5.2. Épaisseur du dépôt de $WO_3$

Le graphe ci-après (figure 7) représente la variation relative du rendement optique (D O) du système en fonction de l'épaisseur du dépôt de  $WO_3$  préparé à 45 Å/s et à une pression de  $5 \cdot 10^{-6}$  pour  $WO_3$  et  $MgF_2$  que nous



rapprochons du graphe : résistance dynamique entre 0 et 1 V de ce système en fonction de l'épaisseur de  $\text{WO}_3$ . Pour cette pression d'évaporation, la caractéristique  $I f(V)$  est pratiquement ohmique et sans hystérésis.

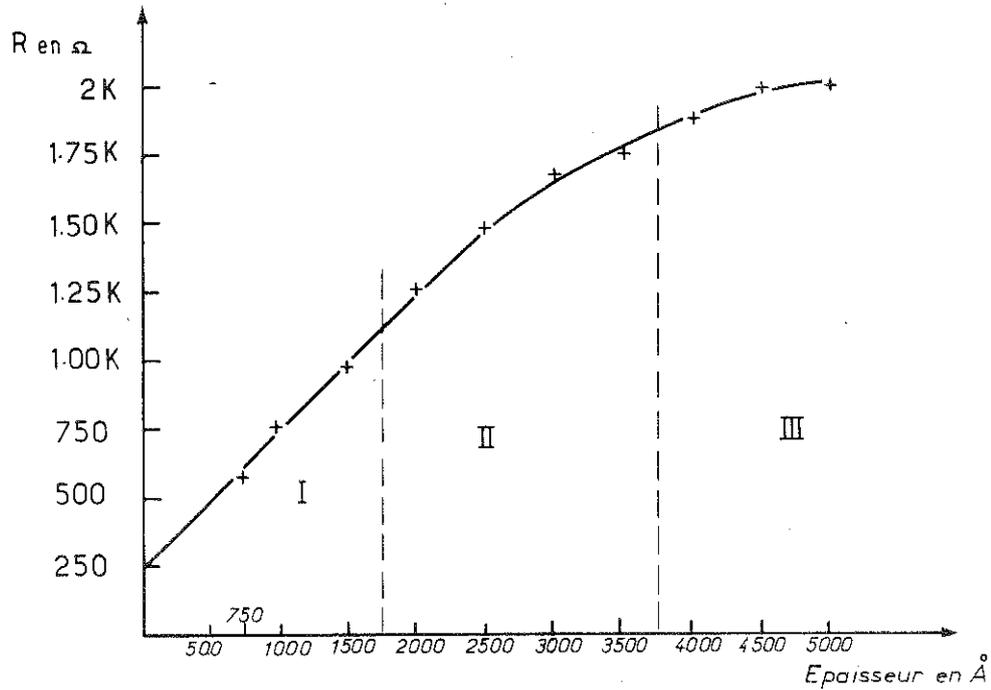


Figure 8

La région I sur ces deux graphes est le reflet de deux situations : pour des couches inférieures à 750  $\text{Å}$ , la résistance est dominée par celle de  $\text{MgF}_2$ . De plus, si on regarde le dépôt à la binoculaire, aux très faibles épaisseurs de  $\text{WO}_3$ , on s'aperçoit que la surface est légèrement rugueuse, témoin de la présence d'une myriade de petits trous. Les deux électrodes (ITO et Au) ne sont, en certains points, séparées que de quelques angstromes de  $\text{WO}_3$  et de  $\text{MgF}_2$ . Il y a probablement eu claquage de la couche de  $\text{MgF}_2$ .

Dans la région II (2000 à 3000  $\text{Å}$ ), le graphe D O  $f(E_p)$  témoigne d'un fonctionnement correct alors que le graphe de la résistance montre une ten-

dance à la saturation au-dessus de 3000 Å. Il est possible que le processus de conduction ait lieu dans une zone de charge d'espace jusqu'à 3000 Å, à laquelle s'ajouterait une zone neutre (beaucoup moins résistive) au-delà de 3000 Å.

La conjonction de ces deux courbes nous amène à choisir un créneau extrêmement étroit, situé entre 2900 et 3100 Å. Tous nos échantillons auront désormais une épaisseur de 3000 Å, préparés à 45 Å/s.

### VI.5.3. Influence de la pression pendant l'évaporation réactive

La figure ci-dessous (figure 9) montre la réponse à un échelon de tension appliqué sur des échantillons fabriqués à des pressions identiques pour  $\text{WO}_3$  et  $\text{MgF}_2$ . On constate l'influence très nette des pressions élevées ( $10^{-3}$ ) sur le temps de montée ou encore la vitesse de coloration. Pour différencier l'effet relatif que cette pression a sur les deux constituants de nos dépôts ( $\text{WO}_3$  et  $\text{MgF}_2$ ), nous avons élaboré plusieurs structures où  $\text{WO}_3$  était préparé à faible pression ( $5 \cdot 10^{-6}$ ) et  $\text{MgF}_2$  à  $5 \cdot 10^{-6}$  et  $10^{-3}$ . Ce que montre le graphe (figure 10).

On constate alors que les conditions de préparations de  $\text{MgF}_2$  n'interviennent que très peu dans l'amélioration de la vitesse de coloration de l'ensemble.

Nous pouvons donc affirmer, après l'examen de ces courbes que la vitesse de coloration des dispositifs ne dépend que de la pression à laquelle a été évaporé le  $\text{WO}_3$ . On peut aussi proposer que cette pression doit être comprise entre  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $10^{-3}$ . Pour des raisons de commodité de préparation et concordance avec celles nécessaires pour l'évaporation de  $\text{MgF}_2$ , nous avons choisi de travailler à  $10^{-3}$ .

Figure 9

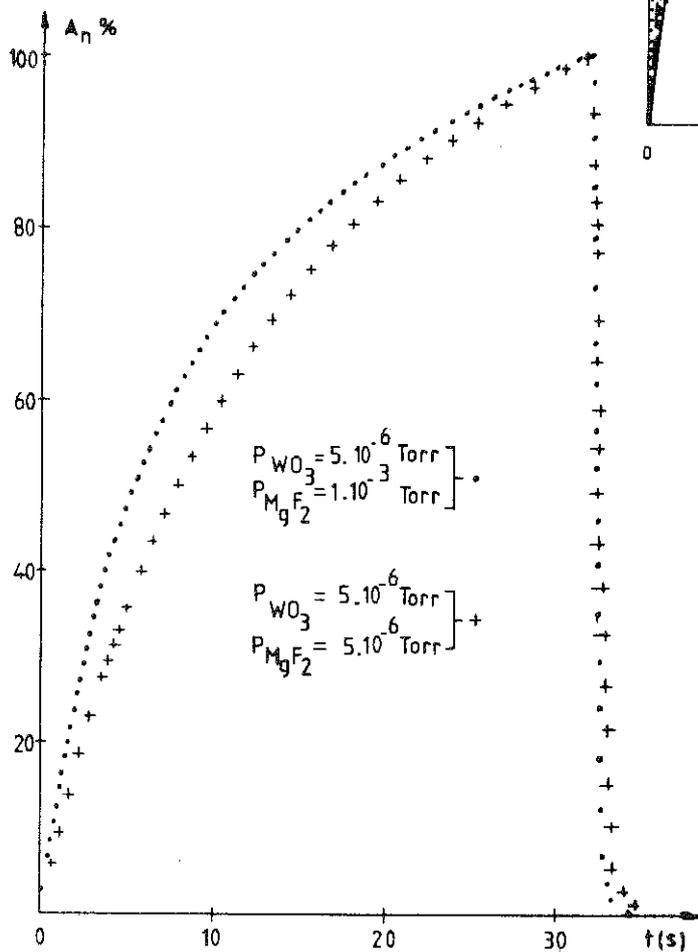
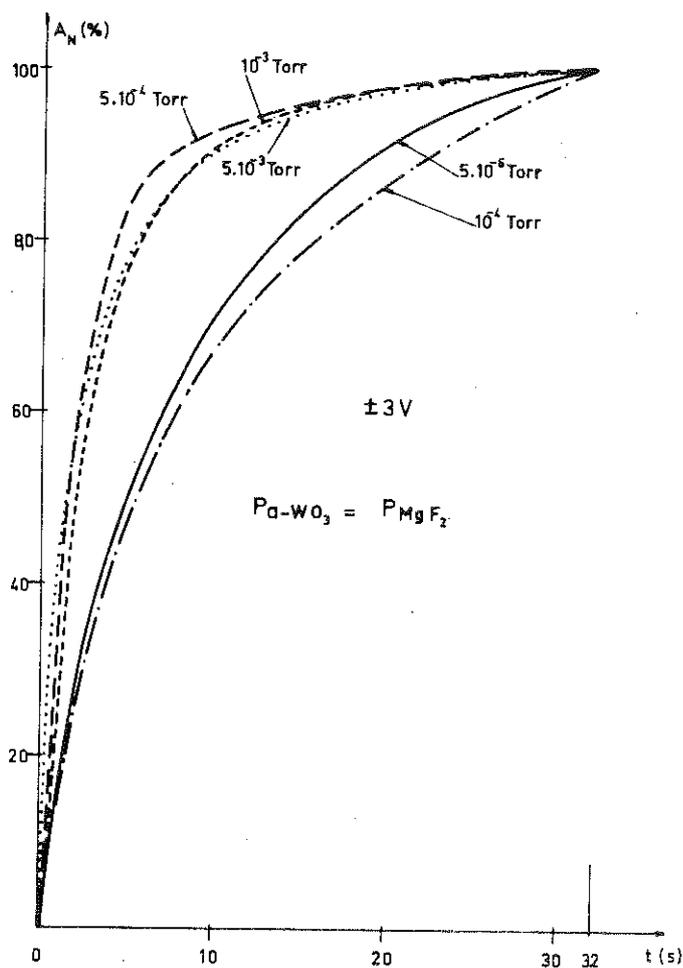


Figure 10

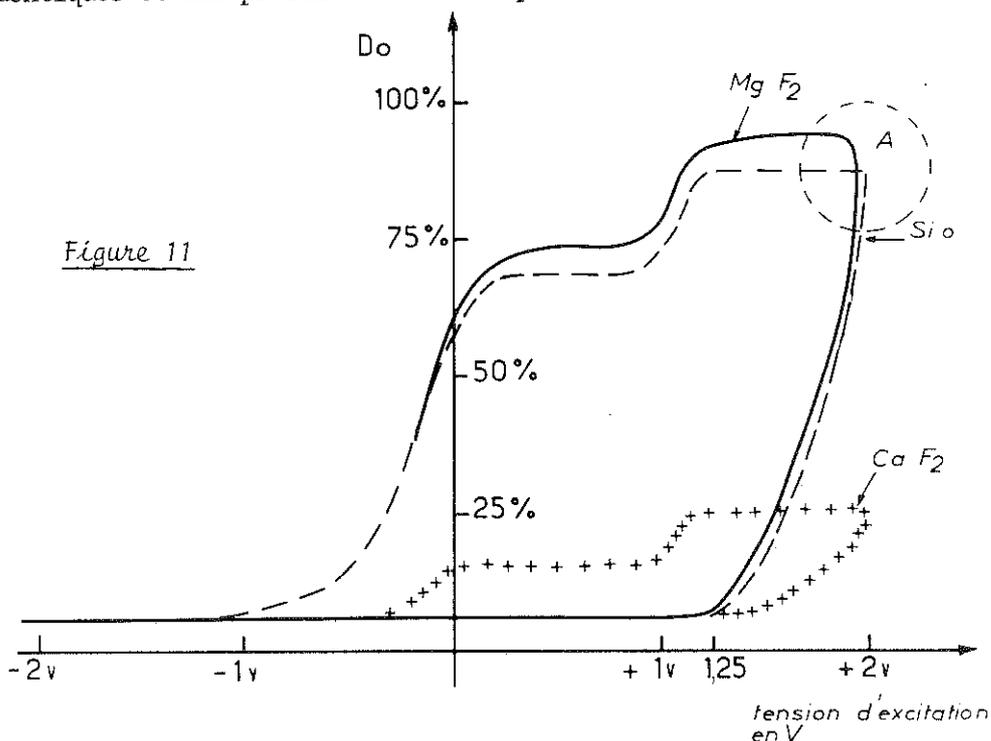
Nous remarquons aussi, sur ces deux graphes, que le temps de décoloration reste invariant, quelles que soient les conditions de préparation et qu'il est toujours dix fois inférieur au temps de coloration. Enfin, on note sur le graphe (figure 10) que la pression pendant l'évaporation de  $MgF_2$  a une très nette influence sur le rendement optique, ce que nous expliciterons plus loin.

En définitive, nos échantillons auront désormais  $3000 \text{ \AA}$  de  $WO_3$ , préparé à  $10^{-3}$  et à une vitesse de  $45 \text{ \AA/s}$ .

#### VI.6. DETERMINATION DES CONDITIONS DE PREPARATION OPTIMALES POUR L'ISOLANT INTERMEDIAIRE

##### VI.6.1. Lequel choisir ?

Parmi les isolants évaporables aisément, nous avons tenté de comparer les résultats obtenus avec trois d'entre eux :  $CaF_2$ ,  $SiO_2$ ,  $MgF_2$ . Nous donnons ci-dessous (figure 11) les graphes  $O D f(V)$  pour des épaisseurs de dépôt identiques et une pression de  $5 \cdot 10^{-5}$  pendant leur évaporation.



CaF<sub>2</sub> donne vraiment de piètres résultats confirmés par de nombreuses tentatives.

MgF<sub>2</sub> et SiO donnent des résultats très semblables avec peut-être un léger avantage pour SiO. En effet, la coloration atteint son maximum en même temps que la tension appliquée comme le montre l'encadré A dans le graphe ci-dessus.

Cependant les conditions de préparation des couches de SiO parfaitement reproductibles semblent difficiles à maîtriser par évaporatin thermique. Sans raison nettement affirmée, nous obtenions des couches à l'aspect franchement noir, signe d'un SiO fortement réduit (tendance Si) et les couches ne fonctionnaient pas. A d'autres tentatives, nous obtenions des dépôts jaune paille, et la résistance des dispositifs se trouvait multipliée par dix avec des seuils de conduction nettement rejetés vers 6, 7 voire 10 volts, sans pour autant avoir de coloration. Nous étions très nettement en présence de SiO<sub>2</sub>.

Cette incertitude de préparation nous a très nettement orientés vers l'utilisation de MgF<sub>2</sub> comme couche intermédiaire, pour les préparations par évaporation thermique.

#### VI.6.2. Quelle épaisseur choisir ?

Le graphe ci-dessous (figure 12 page suivante) relate la variation de O D en fonction de l'épaisseur de MgF<sub>2</sub> pour des couches toutes deux préparées à  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr.

Dans la région I, on voit qu'aucune coloration n'apparaît au-dessous de 150 Å, ce qui confirme que sans intermédiaire, WO<sub>3</sub> ne se colore pas électriquement en structure sandwich.

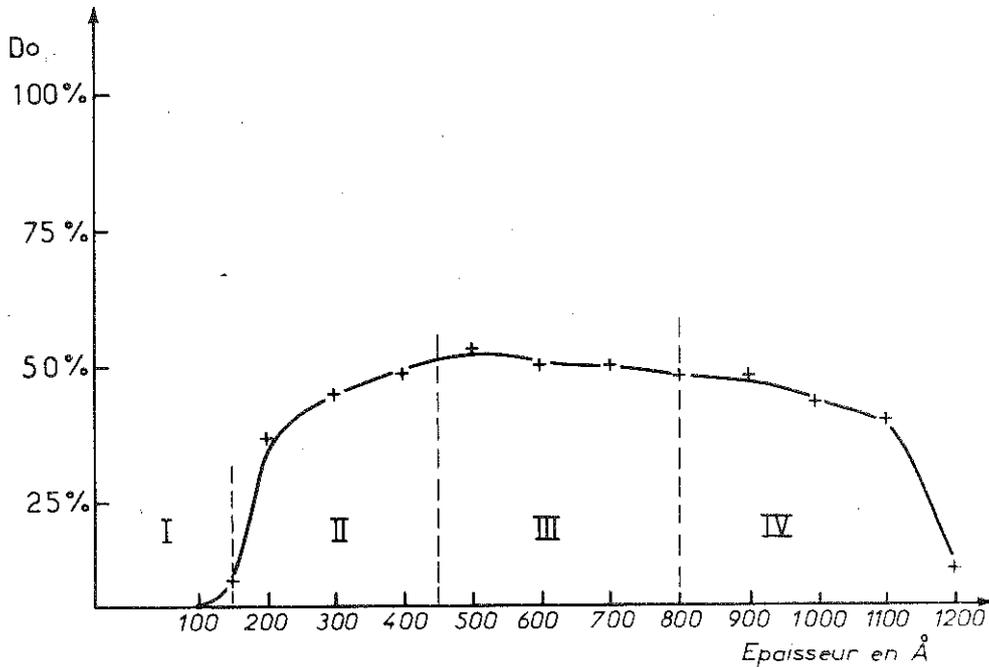


Figure 12

Dans la région II, on voit un accroissement à peu près régulier du rendement entre 200 et 400 Å.

Dans la région III, nous avons un très léger pic à 500 Å d'épaisseur. Puis une très faible descente (quelques %) jusqu'à 800 Å. Nous pensons que ceci est dû à un effet thermique sur la couche de  $WO_3$ .

Ceci se retrouve très nettement dans la région IV. Les couches vierges présentaient une très légère coloration bleue à partir de 1000 Å se renforçant très nettement pour 1200 Å. D'après <sup>(23)</sup>,  $MgF_2$  se sublime à 1220°C à une pression de  $10^{-6}$  et à 1600°C à une pression de  $10^{-3}$ . Nous avons donc intérêt à choisir une épaisseur relativement faible dans la région III de façon à diminuer la durée de l'évaporation et éviter ainsi de colorer thermiquement  $WO_3$ . Nous avons choisi 500 Å.

### VI.6.3. A quelle pression l'évaporer ?

Nous avons vu dans le paragraphe VI.5.3. du chapitre VI, que la pression d'évaporation de  $\text{MgF}_2$  contrôle la profondeur de coloration du système. Les courbes de densité optique en fonction de la pression d'évaporation (figure 13) montrent que le maximum de coloration est obtenu pour une évaporation réactive à  $10^{-3}$  Torr.

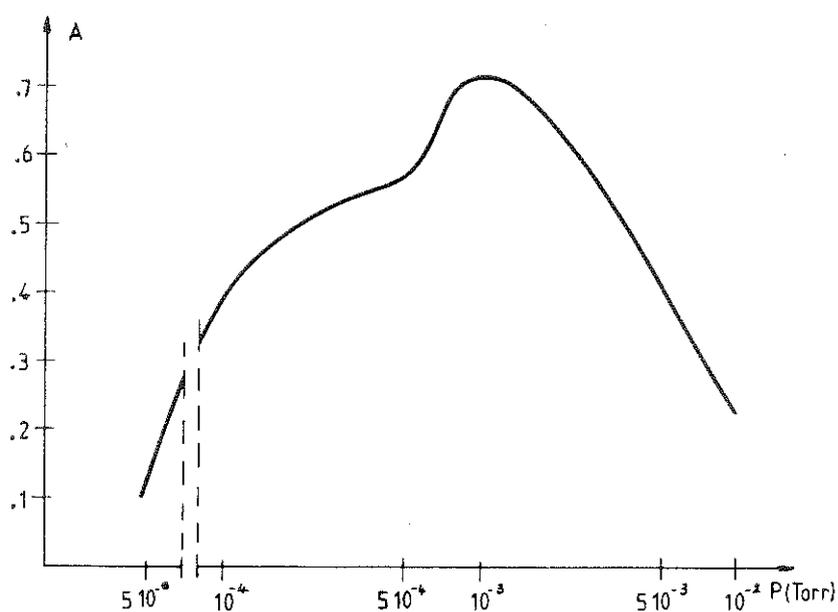


Figure 13

La figure 14 (page suivante) montre la variation de la résistance dynamique en fonction de la pression d'évaporation. On a vu par ailleurs que la résistance de la couche de  $\text{WO}_3$  décroît rapidement quand la pression d'évaporation augmente, alors que au contraire, celle de la couche de  $\text{MgF}_2$  augmente rapidement en même temps que la pression augmente. La conjonction de ces deux comportements donne ce minimum entre  $5 \cdot 10^{-6}$  et  $10^{-4}$  Torr pour la résistance globale de la structure.

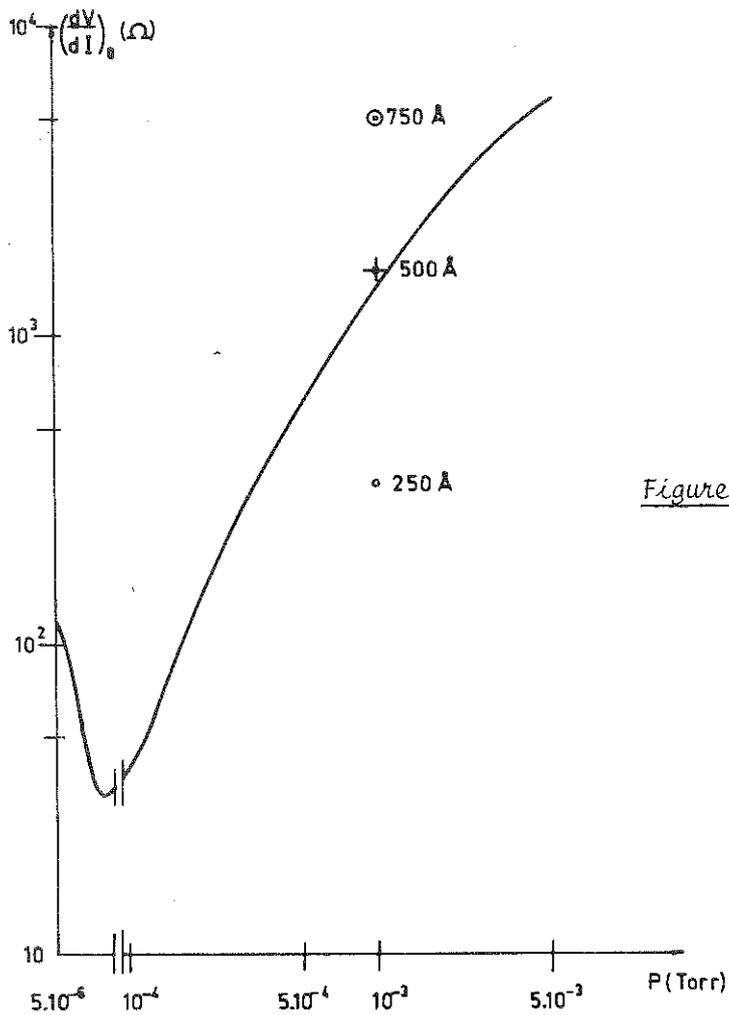


Figure 14

Sur ce même graphe, nous indiquons la valeur de la résistance dynamique de la structure à  $P = 10^{-3}$  pour trois épaisseurs de  $\text{MgF}_2$  (250, 500 et  $750 \text{ \AA}$ ). On remarque que cette résistance est bien contrôlée par l'épaisseur de  $\text{MgF}_2$ , mais d'une façon non linéaire.

Enfin le graphe (figure 15 page suivante) représente la réponse de trois échantillons préparés avec trois épaisseurs de  $\text{MgF}_2$  différentes, mais toutes préparées à  $10^{-3}$ , montre que le rendement optique ne dépend que dans une faible proportion de l'épaisseur de  $\text{MgF}_2$ , entre 250 et  $750 \text{ \AA}$ .

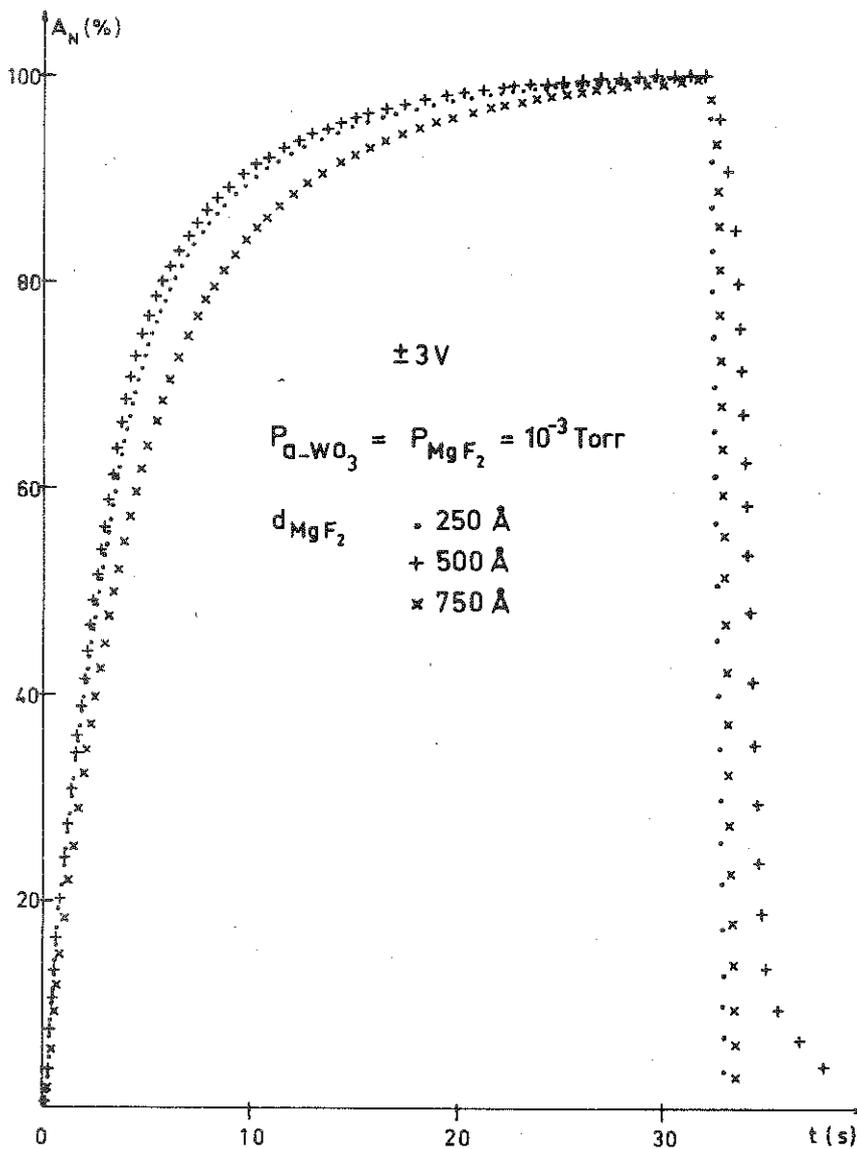


Figure 15

### VI.7. CRITERES DE CHOIX POUR LA CONTRE-ELECTRODE

Plusieurs types de matériaux, facilement évaporables sous vide, ont été essayés.

L'argent, très bon conducteur en couches très minces, et s'évaporant à relativement basse température, eut été un bon matériau. Malheureusement, et comme le cite <sup>(2)</sup>, il se dissout rapidement dans  $WO_3$  ! Une couche de 500 Å d'Ag disparaît en 15 minutes. Ce n'était pas le matériau à retenir.

L'aluminium se sublime aussi à relativement basse température. Malheureusement, il s'oxyde très vite à l'air, la soudure du contact supérieur est pratiquement impossible à faire, et au bout de peu de temps (1 à 2 jours) de larges plaques grisâtres apparaissent en surface donnant un aspect déplorable au dispositif.

Le cuivre ne fut pas retenu pour les mêmes raisons que l'aluminium.

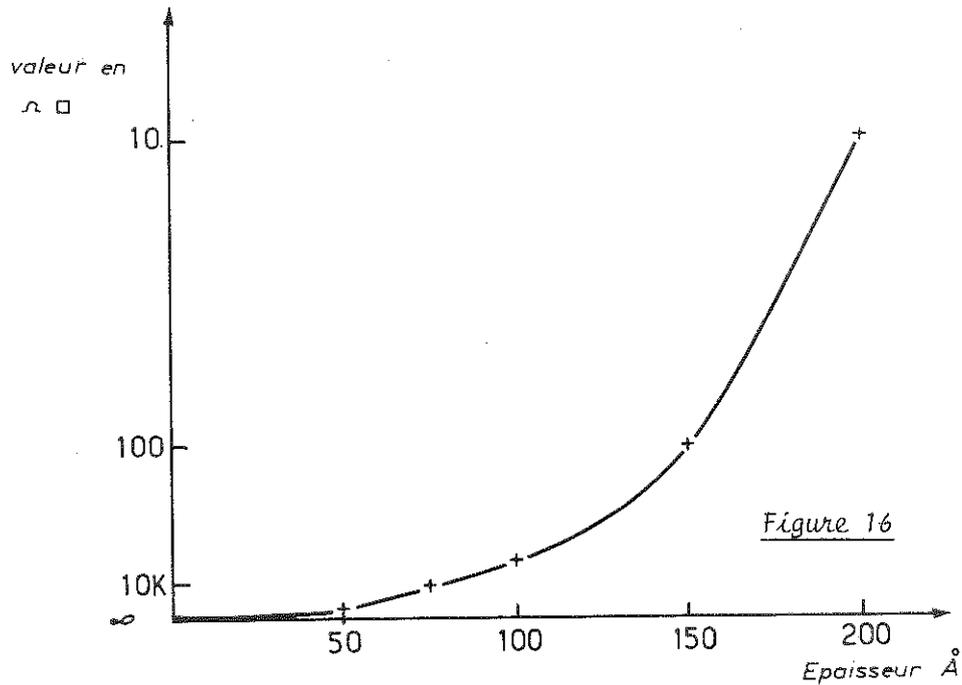
Le chrome, réputé pour son excellente adhérence sur les oxydes, eut été un matériau confortable pour la réalisation de la soudure du contact supérieur. Malheureusement, il se sublime à très haute température (1400°C), donnant systématiquement des couches bleues après fabrication.

Seul l'Au, pour son excellente tenue à l'oxydation, sa faible résistivité en couches très minces, et son évaporation aisée, convient pour nos échantillons. Cependant la soudure du contact supérieur est très délicate, l'or forme des eutectiques avec presque tous les matériaux usuellement utilisés pour cette opération. Mais l'utilisation de fil d'indium très fin, et d'un microfer à souder régulé, permet de la mener à bien.

#### VI.7.1. Conditions optimales d'évaporation de l'Au

Le contact supérieur est soudé au centre du dépôt d'or. Il est important que ce dépôt ait une résistance le plus faible possible sinon la perte ohmique due au passage du courant fera qu'une tension bien plus faible sera appliquée sur les bords de l'échantillon et la coloration ne sera pas uniforme. Le graphique page suivante (figure 16) nous permet de déterminer la valeur adéquate à donner à ce dépôt.

On serait tenté de choisir une épaisseur importante. Toutefois, il faut que ce dépôt reste suffisamment transparent pour offrir un bon contraste entre l'état coloré et transparent de l'échantillon. Après plusieurs essais, il



semble qu'une épaisseur de 150 Å soit un bon compromis entre ces deux contraintes.

Le graphe suivant (figure 17) nous a permis de déterminer à quelle vitesse il était souhaitable de l'évaporer.

Nous y avons relaté la transmission optique en fonction de la vitesse de dépôt de couches non encore colorées électriquement.

Dans la région I, les couches sont colorées thermiquement, cela semble normal, la nacelle est moins chaude mais l'évaporation dure plus longtemps. Dans la région III, c'est maintenant l'inverse la nacelle est bien plus chaude et son rayonnement plus intense.

Finalement, il semble que 5 Å/s soit un compromis satisfaisant.

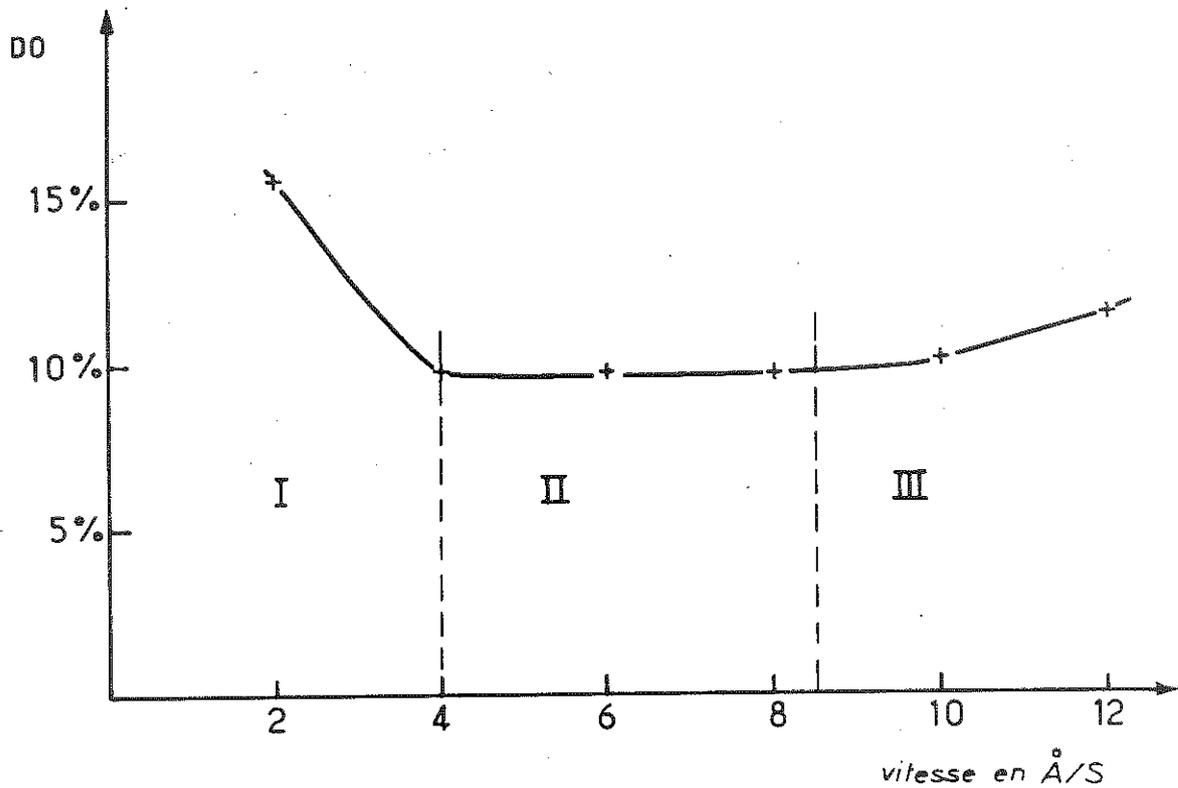


Figure 17

### VI.8. L'EFFET MEMOIRE

Nous avons montré au chapitre I (comparaison de divers modes d'affichage) qu'un des gros avantages des électrochromes était d'offrir une mémorisation de l'inscription. Cette mémoire se traduit en fait par son aptitude à rester bleue lorsqu'on ouvre le circuit d'alimentation de l'excitation.

Après divers essais, nous nous sommes aperçus que l'état de surface du substrat était le principal paramètre de cet effet mémoire.

#### VI.8.1. Choix du substrat

Avec les verres "baltracon" que nous utilisons couramment, le graphe de la coloration (O D) en fonction du temps est de la forme ci-dessous (figure 18).

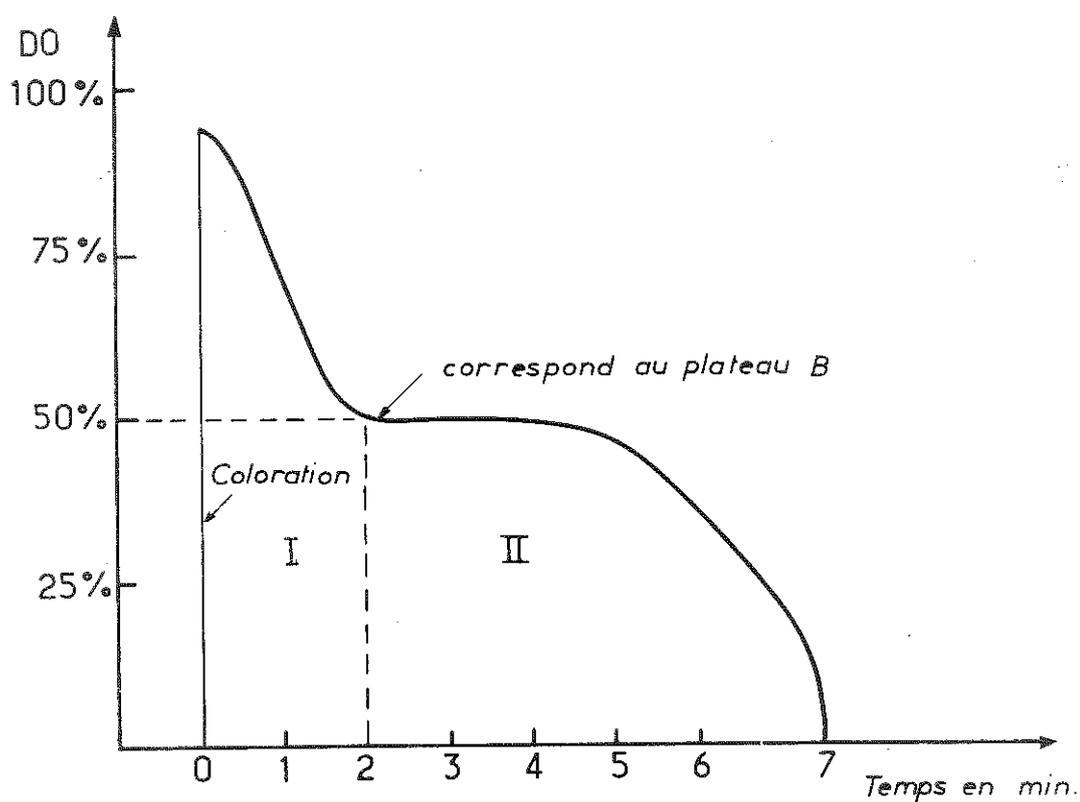


Figure 18

Après coloration, la couche perd très rapidement 50 % de sa teinte (région I). Si on mesure, à l'aide d'un voltmètre à très haute impédance d'entrée ( $> 10^{15} \Omega$ ), la tension qu'il apparaît aux bornes de l'échantillon juste après la coloration, on trouve 1.2 V. Ce potentiel tombe très vite à 1.1 V, en même temps que la coloration.

Nous avons préparé quelques échantillons sur du verre conducteur NESAs, réputé optiquement plan. Le graphe est devenu (figure 19) :

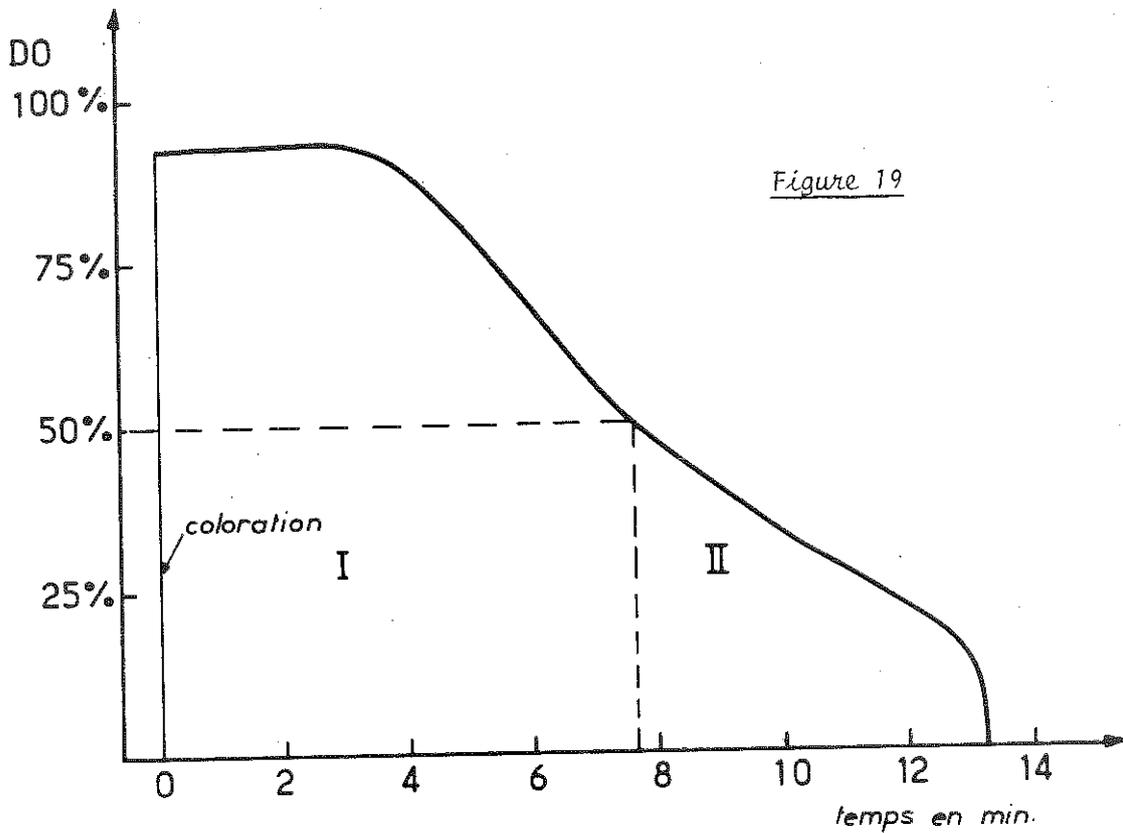
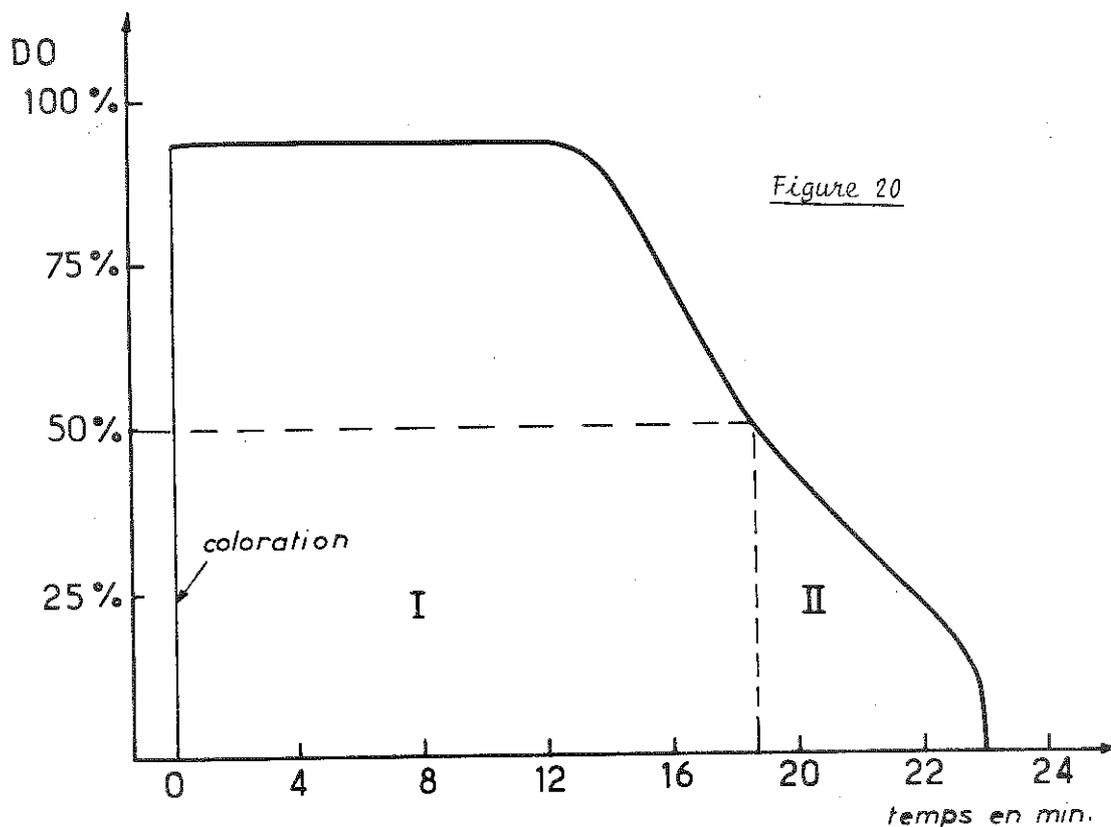


Figure 19

La région I est beaucoup plus longue, près de 8 minutes au lieu de 2 minutes. L'essai au voltmètre révèle aussi une bien meilleure tenue du potentiel 1.2 V aux bornes de l'échantillon.

Enfin, nous avons également préparé quelques échantillons avec des verres optiquement plans, mais sur lesquels le dépôt conducteur a été fait par sputtering réactif d' $\text{In}_2\text{O}_3$  dans le laboratoire de Spitts au L.E.T.I. Le graphe est alors devenu (figure 20, page suivante).

La perte de coloration à mi-hauteur (50 %) est maintenant reportée à 18 minutes.



En examinant, au microscope, l'état de surface de ces trois types de substrats, nous nous apercevons que le baltracon est constellé de petits cratères (un peu comme une peau d'orange). Le verre NESA a une surface beaucoup moins tourmentée avec quelques légères stries. Les substrats donnés par Spitts sont presque parfaits.

Nous pensons que la perte de mémoire provient de ces irrégularités. Le dépôt de  $WO_3$ , et par la suite  $MgF_2$ , n'épouse pas exactement la texture du substrat et donne un dépôt comme le montre la figure 21, page suivante.

On conçoit bien que le champ électrique  $\vec{E}$  entre électrode supérieure et inférieure au niveau de ces pics est plus important que dans les creux. La résistance d'isolement y est aussi plus faible, on peut penser que les charges s'écoulent par fuites électriques.

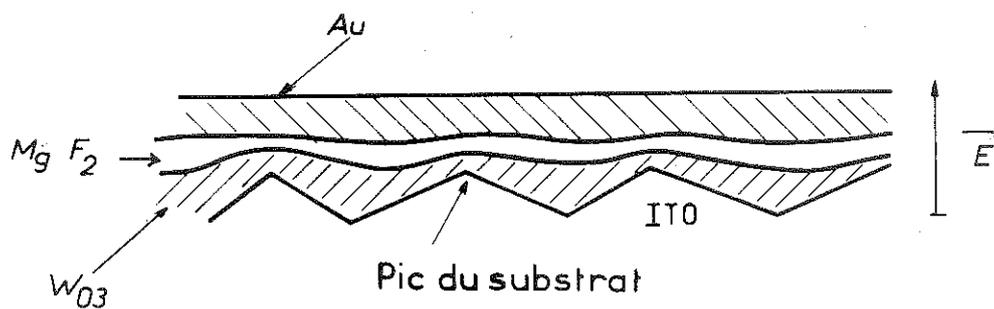


Figure 21

Nous précisons que tous ces essais ont été faits avec des conditions de préparation identiques :

- $\text{WO}_3$  : 3000 Å évaporés à  $5 \cdot 10^{-3}$  avec une vitesse de 45 Å/s
- $\text{MgF}_2$  : 500 Å évaporés à  $5 \cdot 10^{-3}$  avec une vitesse de 15 Å/s
- Au : 150 Å évaporés à  $5 \cdot 10^{-3}$  avec une vitesse de 5 Å/s.

Nous remarquerons, sans tenter de donner d'explication, que le temps de décoloration complet de l'échantillon (zones II des graphes 18, 19, 20) est toujours le même : 4 minutes environ.



CHAPITRE VII  
MODELE ET DISCUSSION



## VII. MODELE ET DISCUSSION

### VII.1. INTRODUCTION

On a pu se rendre compte, à la lecture des chapitres "caractérisation" et "optimisation" que plusieurs phénomènes coexistent dans une structure aussi complexe que celle de nos couches. Aussi serons-nous très prudents dans le modèle que nous avançons. Nous sommes persuadés que bien d'autres moyens d'investigation seraient nécessaires pour élucider complètement tous les points obscurs qui subsistent encore.

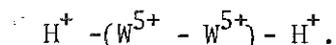
L'étude de la composition chimique dans l'état transparent, puis dans l'état coloré nous conduisent à imaginer un processus du passage transparent-coloré grâce au concours de différents types d'hydrogène dans " $WO_3$ " occupant différents sites dans cette matrice. Il reste à expliquer comment se fait ce changement de sites.

### VII.2. ETAT TRANSPARENT

D'une façon générale, les états transparents ne présentent pas de signal R.P.E. Les études faites à l'ESCA ont montré l'existence de  $W^{5+}$  dans des couches sous-stoechiométriques  $WO_y$  à partir de  $y > 2.5$ . Cependant, l'absence de signal R.P.E. prouve qu'il n'y a pas d'électrons célibataires. Nous sommes donc obligés de conclure que :

Dans l'état transparent, nous n'avons que des paires  $W^{5+} - W^{5+}$  mettant en commun 1 + 1 électron. On sait que dans les cristaux sous-stoechiométriques  $W_n O_{3n-1}$  et  $W_n O_{3n-2}$ , les lacunes d'oxygène s'ordonnent en plans (plans de Magnéli) et que ce type de remise en paires existe de part et d'autre de ces plans. Dans le cas de couches contenant de l'hydrogène ( $H_x WO_y$ ) et pour  $x$  faible, 2 H équivalent à une lacune d'oxygène. Il s'agirait alors d'états

transparents imparfaits :



Pour des valeurs plus importantes de H, une partie de ceux-ci devrait être sous une autre forme, OH ou  $H^-$ , neutralisant certains  $W^{5+}$  provenant de la sous-stoechiométrie et ferait ainsi apparaître des  $W^{6+}$  sous la forme  $W^{6+} H^-$ .

### VII.3. ETAT COLORE

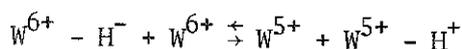
Lorsqu'on examine les résultats obtenus en R.P.E. (Cf. caractérisation) on constate que l'apparition de la couleur s'accompagne de celle d'un signal R.P.E. à  $g = 1.75$ . Cette valeur de  $g$  correspond à des  $W^{5+}$  trouvés dans diverses matrices cristallines. Nous concluons donc que la coloration est due à la présence de  $W^{5+}$  isolés avec des électrons célibataires. De même, on constate que l'énergie d'activation pour la conductivité électrique décroît quand la coloration augmente et qu'il existe une relation 1.1 entre l'énergie d'activation et l'intensité de la bande d'absorption à composition globale constante.

Ces propriétés sont caractéristiques d'une structure électronique du type polaron, c'est à dire d'une résonance d'un  $W^{5+}$  isolé entre un état fondamental et un état excité avec transfert d'un électron sur l'ion  $W^{6+}$  voisin.

### VII.4. COMMENT SE FERAIT LE PASSAGE TRANSPARENT-COLORE ?

Nous avons montré que ce passage sous illumination u.v. ou sous champ électrique ne peut se faire que pour des couches présentant une certaine sous-stoechiométrie et possédant une certaine quantité d'hydrogène.

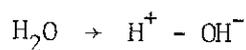
Nous pensons que le phénomène de base pourrait être la transformation de  $W^{6+} - H^-$  en  $W^{5+} - H^+$ . En fait, la neutralité électrique globale exige des réactions plus complexes qui pourraient être :



état	état
transparent	coloré

#### VII.5. QUEL SERAIT LE ROLE DE $MgF_2$ ?

La présence d'hydrogène dans la couche de  $WO_3$  est nécessaire à la coloration, attribuée dans le modèle proposé à une ionisation qui s'accompagnerait probablement d'un changement de site. Mais comment est induite cette transformation ? Nous avons constaté au paragraphe optimisation que la profondeur de coloration était contrôlée par la quantité d'eau piégée dans la couche de  $MgF_2$  et qu'elle ne se produisait qu'au-dessus d'un seuil de 1.25 V très proche du potentiel de décomposition de l'eau. Nous pensons donc qu'au-dessus du seuil, cette eau est décomposée dans la couche de  $MgF_2$  suivant la relation simple :



et qu'au-dessous de ce seuil, elle se recompose suivant  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ .

Le potentiel chimique de l'hydrogène dans la couche de  $MgF_2$  est différent avant et après hydrolyse. La mise en équilibre thermodynamique de l'hydrogène entre les couches à  $WO_3$  et de  $MgF_2$  après hydrolyse et recombinaison serait alors la force motrice pour le changement de site de l'hydrogène dans "a  $WO_3$ " et la coloration qui en résulte.



CHAPITRE VIII

PROSPECTIVE - CONCLUSION



## VIII. PROSPECTIVE

### VIII.1. INTRODUCTION

Notre approche, tenter de comprendre les phénomènes pour pouvoir les contrôler, nous a permis de situer et de résoudre certaines questions posées par les électrochromes à structure tout solide utilisant  $WO_3$  amorphe. Cependant, d'autres problèmes technologiques restent encore à résoudre pour accroître les performances de ces dispositifs.

Notre propos n'était pas de les fabriquer industriellement (ce n'est pas la vocation du C.N.R.S., et nous ne sommes pas équipés pour cela), mais de comprendre comment ils (ne) fonctionnent (pas).

Nous avons cependant réalisé quelques expériences complémentaires pour nous projeter un peu vers l'avenir.

### VIII.2. VIEILLISSEMENT DYNAMIQUE

Nos structures ne résistent pas à un très grand nombre de cycles écriture-effacement. Nous reproduisons ci-dessous le graphe rendement optique (D 0) en fonction du nombre de cycles et ceci, pour trois types de supports : "Baltracon", "Nésa" et "Spitz".

L'excitation est un signal rectangulaire d'amplitude 2 V à une vitesse de répétition un coup toutes les cinq secondes. On constate sur ce graphe que la durée de vie du dispositif est directement liée à la qualité du substrat. Comme nous l'avons expliqué plus haut (optimisation), leur surface grainée peut amener des points de rupture et des claquages, c'est d'ailleurs ce que nous constatons. Après 50 à 60 cycles, pour les couches de Baltracon, on voit apparaître à la surface de l'échantillon une grande quantité de petits points dont le nombre va augmenter avec le nombre de cycles. Lorsque ces points sont

généralisés sur toute sa surface, l'échantillon ne se colore plus.

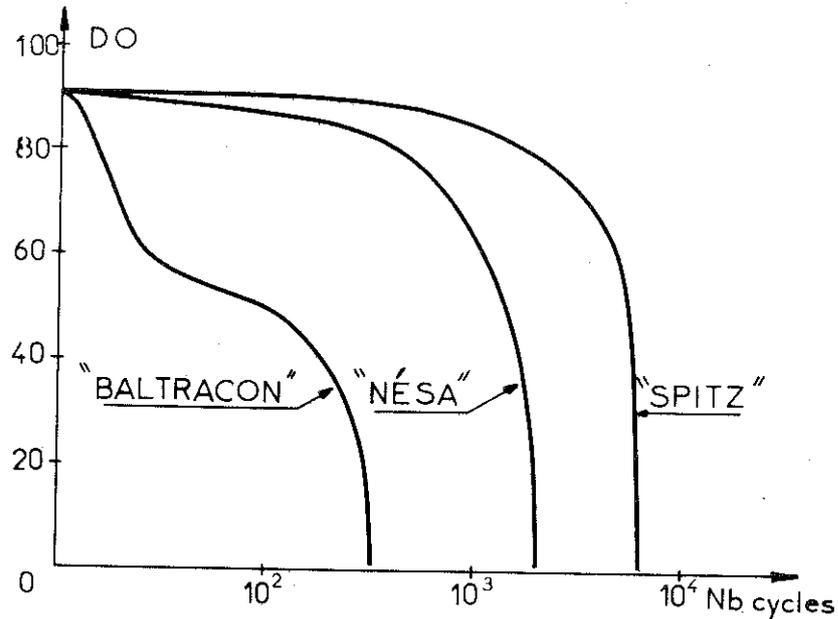


Figure 1

Mais ce que nous attribuons au support peut très bien être valable pour le dépôt de  $WO_3$  lui-même. Et si une couche conductrice obtenue par sputtering donne de bien meilleurs résultats, il peut en être de même pour le  $WO_3$ . Une méthode de sputtering de  $WO_3$  avec cible en W et gaz réactif  $O_2Ar$  a été mise au point au laboratoire, mais nous n'avons jamais tenté de fabriquer de dispositif complet avec ces dépôts, cette mission ne nous avait pas été confiée.

On peut supposer, à la lueur de ce que nous constatons sur l'effet d'un ITO sputteré sur la durée de vie de nos dispositifs évaporés, qu'elle en serait augmentée.

Il faut aussi se rappeler une constatation importante, faite au paragraphe "caractérisation de  $WO_3$ ". Au cours des dosages  $\frac{[H]}{[WO_3]}$  et  $\frac{[H]}{[MgF_2]}$  nous assistons à un départ de certains hydrogène pendant le bombardement sous le faisceau, ce que rappellent les graphes ci-dessous dans leur partie pointillée.

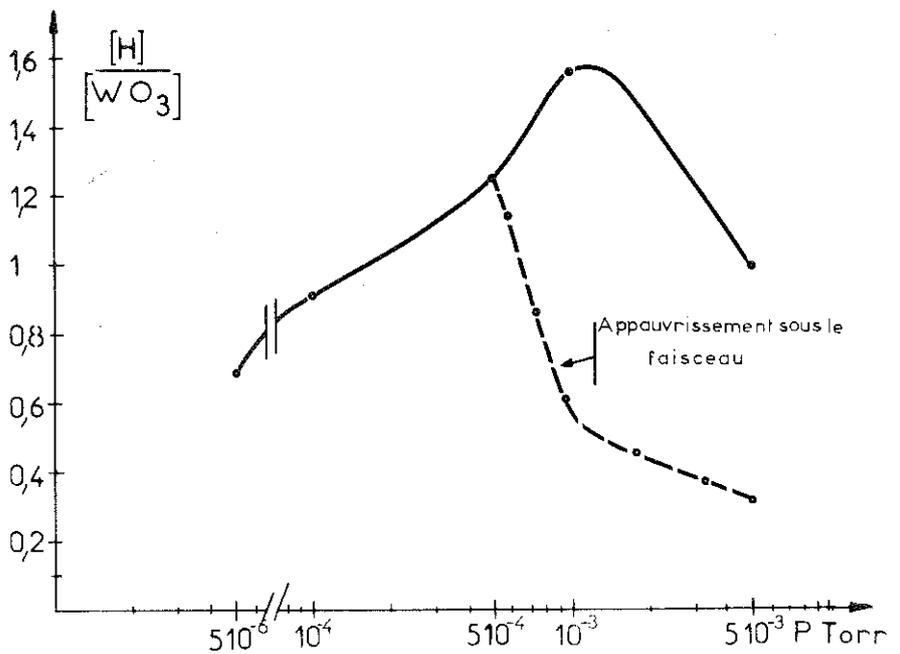


Figure 2

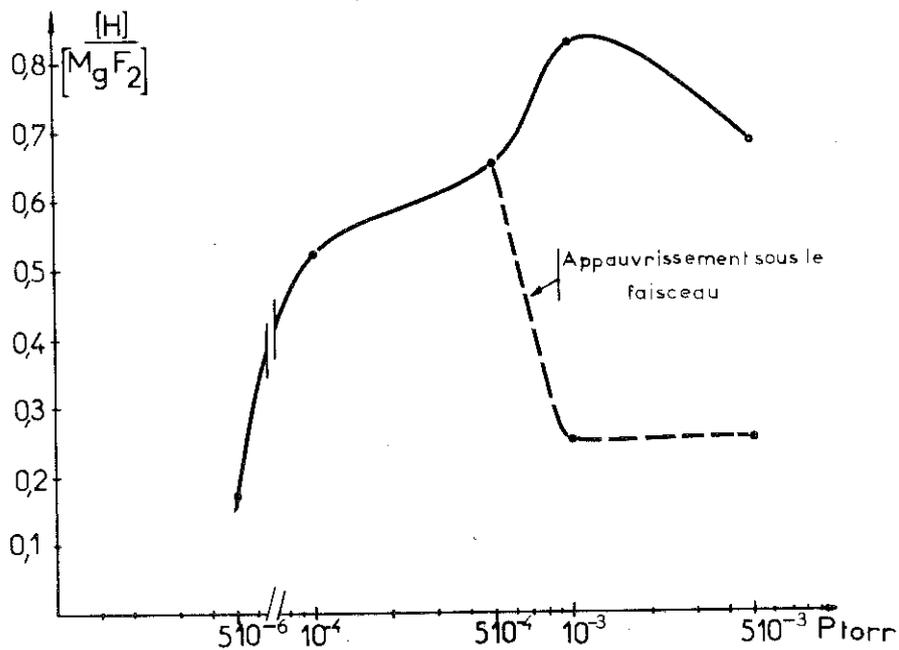


Figure 3

Nous notons par ailleurs que c'est pour une même pression d'évaporation réactive que ces sites d'hydrogène se vident et que curieusement ces sites seraient identiques pour des matrices aussi différentes que  $MgF_2$  et  $WO_3$ .

Ce ne sont là que des constatations, et il est nécessaire d'utiliser d'autres moyens d'investigation que ceux que nous avons utilisés jusqu'ici pour caractériser ces deux sites.

### VIII.3. LA MEMOIRE

Nous avons montré au paragraphe "optimisation" l'influence du substrat sur la durée de cette mémoire. Mais pour les mêmes raisons que celles citées plus haut, on peut penser que des couches pulvérisées auraient une mémoire plus longue. Ceci reste à faire.

### VIII.4. VIEILLISSEMENT STATIQUE

Des couches stockées dans une boîte laissée à l'air ambiant du laboratoire pendant trois ou quatre mois, puis reprises pour être interrogées, ne se colorent plus. C'est là un point très ennuyeux pour des afficheurs par exemple. Deux explications nous viennent à l'esprit :

- Le  $WO_3$  se décolle du substrat par l'action de l'humidité de l'air. Nous pensons que des couches pulvérisées, grâce à la bien meilleure tenue mécanique du dépôt sur le substrat ne se dégraderaient plus.

- C'est l'ensemble  $WO_3/MgF_2$  qui subit des modifications d'ordre chimique, par l'action de l'humidité de l'air ambiant ou des réactions internes dans une des couches.

Nous avons alors tenté de recouvrir nos échantillons d'une espèce de couverture imperméable à l'eau.

Nous avons tout d'abord recouvert la structure d'un spray utilisé en électronique, pour protéger les circuits imprimés contre la vapeur d'eau. Une fois sec, l'échantillon qui se colorait parfaitement bien auparavant, ne changeait plus du tout de teinte.

Nous avons ensuite tenté d'évaporer sous vide une couche de 1 à 2  $\mu$  de téflon. L'échantillon fonctionne encore mais sa durée de vie n'en a pas été augmentée pour autant. Nous en sommes là de nos constatations, ce point reste encore à être travaillé.

Sur un plan beaucoup plus fondamental, nous avons essayé d'autres matériaux.

#### VIII.5. UTILISATION D'UNE CONTRE-ELECTRODE EN PALLADIUM

Les différentes couches se révélant très sensibles à l'hydrogène, il était tentant d'utiliser une contre-électrode en palladium. Le palladium est une électrode réversible pour l'hydrogène, c'est à dire qu'il est décomposé en hydrogène atomique qui pénètre dans le palladium en atmosphère réductrice et en ressort en atmosphère oxydante.

##### VIII.5.1. Système WO<sub>3</sub>/Pd

Nous avons tout d'abord étudié WO<sub>3</sub>/Pd. Une couche de 3000 Å de WO<sub>3</sub> évaporée, est recouverte de 100 Å de palladium. Ce système se colore en atmosphère d'hydrogène. On se rappellera que le système WO<sub>3</sub>/Au ne se colore pas sans MgF<sub>2</sub>. La première coloration monte la concentration H dans la couche de WO<sub>3</sub> à  $\frac{H}{W} = 1.5$ . Puis les couches se décolorent à l'air sans changement de composition du 'WO<sub>3</sub>'.

Cette action d'hydrogénation de la couche par l'électrode de palladium est encore mieux révélée dans les expériences suivantes. Des couches purement sous-stoechiométriques WO<sub>y</sub> (2.8 < y < 2.98) obtenues par pulvérisation cathodique réactive recouverte de 100 Å de palladium se colorent en milieu hydrogéné et se décolorent en milieu oxygène. L'analyse par réaction nucléaire montre qu'après un tel traitement, on a eu introduction d'hydrogène dans le WO<sub>3</sub> jusqu'à  $\frac{H}{W} = 1.5$ .

##### VIII.5.2. Système WO<sub>3</sub>/MgF<sub>2</sub>/Pd

La coloration étant contrôlée par la concentration d'hydrogène H<sup>+</sup> dans la couche de MgF<sub>2</sub>, il est tentant d'en introduire a posteriori au-travers d'une couche de palladium.

De telles structures ont été préparées dans les conditions suivantes : support en verre "Baltracon",  $\text{WO}_3$  préparé à  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{MgF}_2$  à  $5 \cdot 10^{-6}$  et  $150 \text{ \AA}$  de Pd à  $5 \cdot 10^{-6}$  également.

Ces couches présentent en atmosphère ambiante une très faible coloration à l'excitation, conséquence des conditions de préparation.

Le graphe DO f tension appliquée, quand on commence à admettre de l'hydrogène dans l'enceinte de mesure, est le suivant :

Une coloration faible apparaît dès  $0 + V$  puis croît très vite au-dessus du seuil de 1.25 V. Une première remarque s'impose : la coloration débute sans seuil et autour de  $0+$ , remarque valable aussi pour la décoloration : le palier A a disparu.

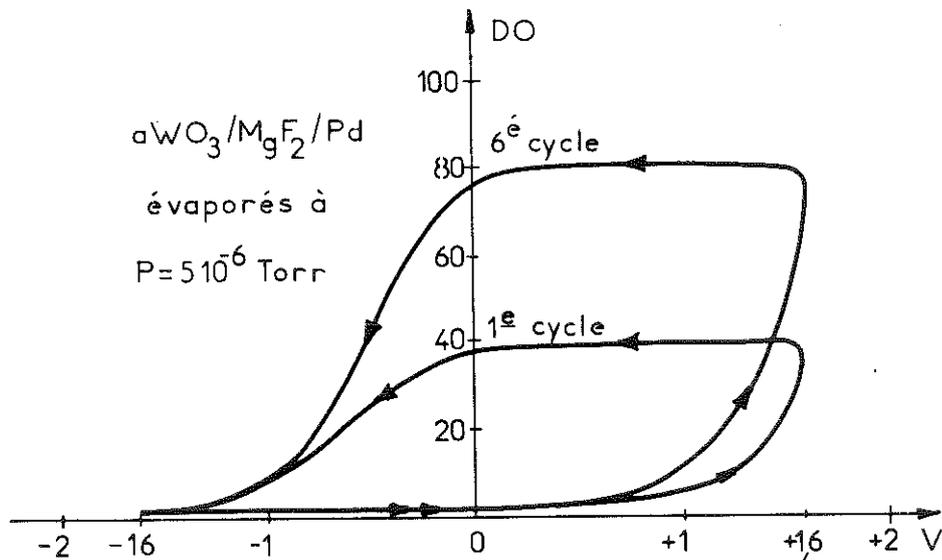


Figure 4

L'amplitude de DO croît avec le nombre de cycles parcourus pour se stabiliser à une valeur identique à celle obtenue pour des couches avec une contre-électrode d'or mais faites à des pressions d'évaporation beaucoup plus importantes ( $10^{-3}$  Torr).

Nous avons montré plus haut que des couches de  $MgF_2$  faites à  $5 \cdot 10^{-6}$  contiennent très peu d'eau et que dans ces conditions DO est très faible. Il faut donc en conclure que dans cette structure ( $WO_3-MgF_2-Pd$ ), l'hydrogène est injecté dans  $MgF_2$  par le palladium dans les tout premiers cycles puis qu'il y reste.

Après une dizaine de cycles, nous nous stabilisons sur la courbe ci-dessous :

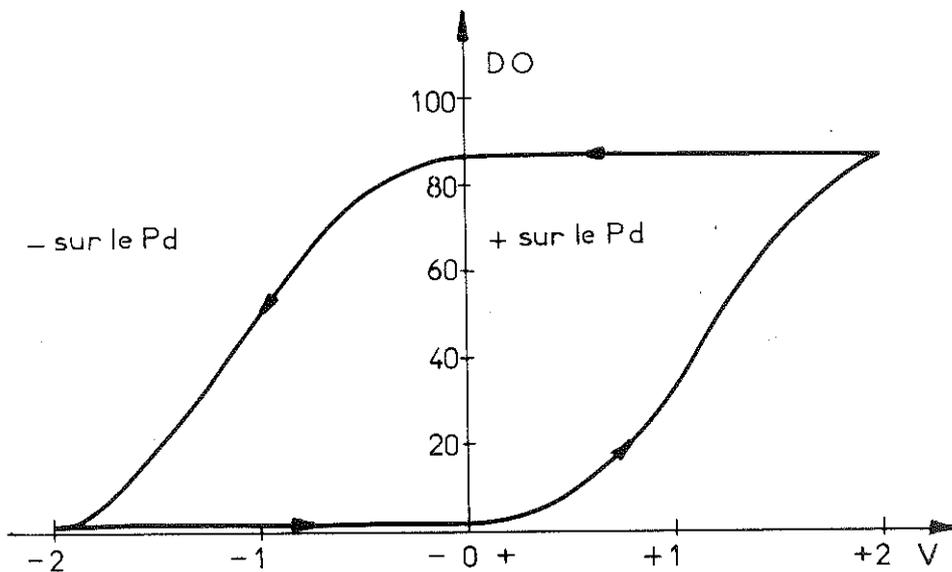


Figure 5

Plusieurs choses surprenantes apparaissent sur ce graphe :

- L'accélération de la coloration au-dessus de 1.25 V a disparu
- Le changement de teinte débute dès le passage à zéro de la tension d'excitation
- On ne constate plus de retard de la coloration sur l'excitation comme dans le cas des structures avec l'Au. En d'autres termes, il semble que le bleuissement suive rigoureusement la vitesse de balayage de la tension appliquée. Par ailleurs quelques essais de la vitesse de commutation ont mon-

tré qu'une telle structure était dix fois plus rapide que les classiques

- La décoloration se fait d'une manière symétrique par rapport à zéro. Un essai rapide sur l'effet mémoire montre que celle-ci est bien plus longue que pour des couches classiques.

La caractéristique  $I f(V)$  donnée ci-dessous (figure 6) est nettement différente de celle obtenue avec les structures à l'or.

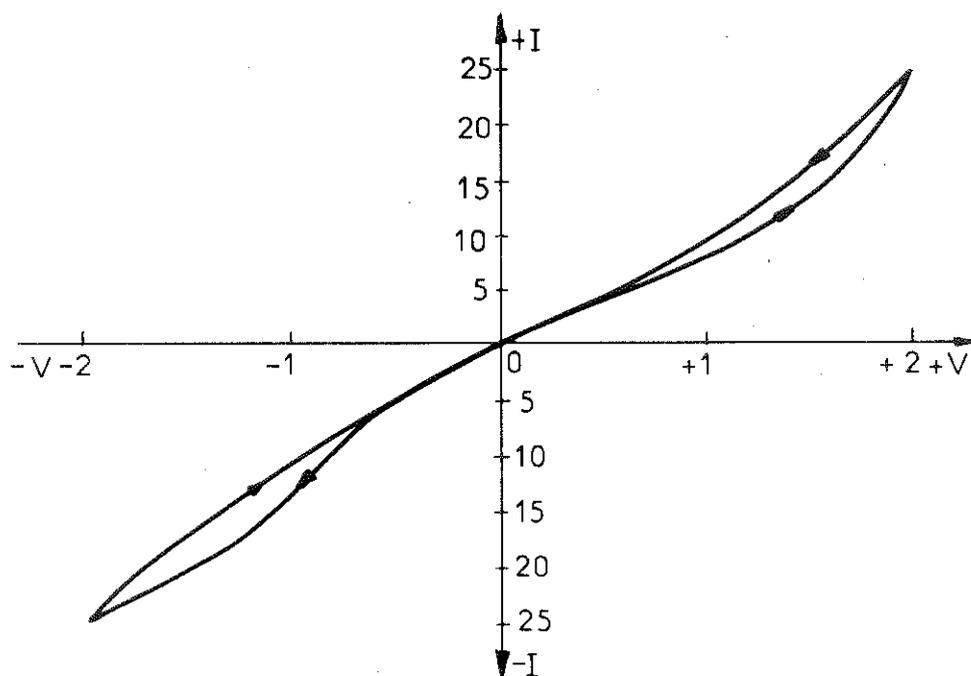


Figure 6

Elle montre un comportement pratiquement ohmique sans seuil. La consommation est nettement plus importante, les structures ont disparu.

Toutes ces constatations faites sur quelques essais préliminaires sont très intéressantes. Un nouveau processus apparaît ici, qui peut améliorer grandement les performances des couches électrochromes à base de  $WO_3$ . Mais on comprendra que c'est là une nouvelle étude à entreprendre, bien en-dehors du modeste travail que nous avons effectué jusque là.

ANNEXE



## 1. Introduction

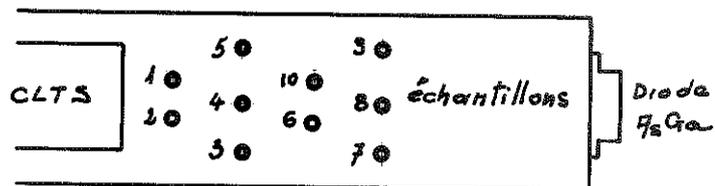
Le but de cette annexe est de donner un mode d'emploi précis aux utilisateurs du dispositif de mesure de résistivité assisté par ordinateur HP 10.

## 2. Montage des échantillons

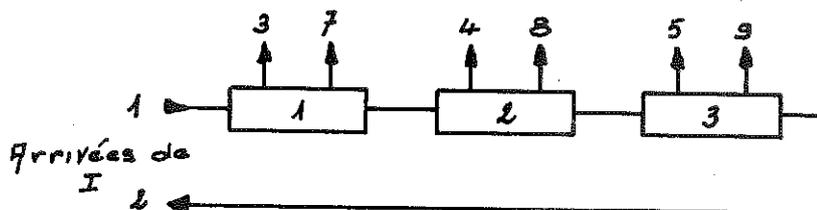
Avant de débiter une quelconque opération, il convient d'installer les cristaux (3 maximum) sur le porte-échantillon.

En premier lieu, retirer la canne du cryostat en s'assurant que les vannes 4 et 6 sont bien fermées (voir figure 3). Cette canne étant posée sur un plan bien dégagé, faire coulisser délicatement le four en arrière pour dégager le plateau de mesures.

Il apparaît alors une rangée de contacts comme le montre le dessin ci-dessous (fig. 1) :



Les échantillons seront câblés conformément au schéma ci-dessous (Fig. 2) :



D'après ce schéma, on voit que :

1 et 2 sont les fils d'amenée de courant constant  
3 et 7 les sorties de tension aux bornes de l'échantillon 1, les mesures étant faites sur la voie n° 6 du scanner  
4 et 8 V aux bornes de l'échantillon n° 2 voie de mesure du scanner n° 7  
5 et 9 V aux bornes de l'échantillon n° 3 voie de mesure du scanner n° 8.  
Les bornes 6 et 10 sont libres et peuvent éventuellement servir de relais de cablage.

Un excellent contact thermique sera assuré entre la sole de refroidissement et les échantillons par l'interposition d'une goutte de graisse aux silicones.

### 3. Affichage des consignes sur le scanner

Dans la majorité des cas, le scanner sera positionné sur les valeurs suivantes :

- Voie de départ 2
- Voie d'arrivée 8 si 3 échantillons sont mesurés  
Voie d'arrivée 7 si 2 échantillons sont mesurés  
Voie d'arrivée 6 si 1 échantillon est mesuré
- Vitesse de scrutation : 6 secondes
- Nombre de cycles : 2 avec le commutateur "continu-cycle" sur "cycle"
- Durée séquence : indifférente, le commutateur "X" étant sur la position "Ext"
- Nombre de séquences : indifférent, le commutateur "séquence-continu" est sur la position "continu".

Ces réglages étant effectués, débiter un cycle de mesures en tournant à fond à gauche le commutateur "Fonction" vers RAZ, donner une impulsion par le poussoir placé juste au-dessus, puis tourner le commutateur "Fonction" sur

"D int". Le déclenchement des cycles de mesures suivants sera assuré par le programmeur du régulateur de température.

#### 4. Chargement des consignes dans le programmeur

Avant de débiter toutes mesures, il convient de repérer la température à laquelle sont portés les échantillons. Pour ceci :

Basculer le commutateur repéré "Ext-Int", en face avant du rack "Mesure 12" du régulateur sur "Int", puis à l'aide des roues repérées "tension diode" chercher le zéro sur le galvanomètre, le commutateur "cal" sur 100 mV dans un premier temps puis sur 10 mV pour affiner cette recherche. L'équilibre étant atteint, reporter la valeur lue sur ces roues, sur celles repérées "R" sur le programmeur. Appuyer deux fois de suite sur le poussoir situé à proximité de "R", pour charger cette valeur en mémoire. Dès cet instant les afficheurs doivent recopier la valeur affichée sur "R".

Afficher sur les six roues situées le plus à droite du bloc "B" le point de rupture de la première pente de balayage en température. Cette pente sera affichée sur les deux roues situées le plus à gauche de ce même bloc.

De même afficher le second point de rupture sur le bloc C et la pente entre B et C.

Puis, afficher la température finale sur le bloc D et la pente entre C et D.

Dans le cas d'une descente en température, basculer le commutateur "T  $\nearrow$  T $\searrow$ " sur "T $\searrow$ ".

Le commutateur "H" sera basculé sur "Ext".

Dans le cas d'une montée en température, basculer le commutateur sur "T $\nearrow$ ". R devient alors la température la plus basse, que l'on aura chargée dans

la mémoire en appuyant deux fois sur le poussoir. D le point de rupture qui lui est tout juste supérieur, C le second point et B, la température la plus haute à laquelle seront portés les échantillons.

L'afficheur indique constamment la température réelle à laquelle on travaille.

Le petit bouton gradué situé au-dessus de "R" permet de faire varier le retard qu'il existe entre la détection de l'équilibre thermique et le début d'un cycle de mesures entre 30" et 3 minutes.

#### 5. Procédure de mise en froid du cryostat

Mettre en route le groupe de pompage suivant la procédure classique, en veillant à ce que la circulation d'eau de refroidissement de la pompe à diffusion soit établie. Puis procéder comme suit en se référant à la figure 3 pour repérer les vannes.

- 1) Pomper sur le vide d'isolement entre l'azote liquide et l'extérieur en ouvrant la clef située sur le flanc du cryostat (cette opération sera renouvelée tous les trois ou quatre mois), descendre jusqu'à  $10^{-5}$  Torr
- 2) Pomper dans tous les vides d'isolement (vannes 2 et 5), l'enceinte échantillon (vanne 4) et l'enceinte qui contiendra l'hélium liquide (vanne 3) jusqu'à une pression de  $10^{-3}$  Torr
- 3) Arrêter le pompage sur les échantillons et l'enceinte He en fermant les vannes 4 et 3
- 4) Introduire de l'hélium gazeux venant du circuit de récupération, dans l'enceinte échantillon en ouvrant la vanne 6, et dans l'enceinte He en ouvrant la vanne 7

5) Remplir le réservoir d'azote liquide par le tuyau prévu à cet effet.

a- Cas d'une descente lente en température (jusqu'à 80 K)

Dans le cas où l'on souhaite une descente très lente en température jusqu'à 80°K environ (en 5 à 10 heures), on procède de la façon suivante :

Laisser les enceintes vides d'isolement entre échantillon et hélium liquide (vanne 5) et isolement entre N<sub>2</sub> et He (vanne 2) sous vide primaire. Il est bien évident que la qualité de ces vides conditionne d'une manière inversement proportionnelle cette vitesse de descente en température.

b- Cas d'une descente rapide en température (jusqu'à 80 K)

Dans ce cas-là :

Faire une entrée d'air d'abord dans l'isolement Echantillon/Hélium par la vanne 5.

Remarque : Il est possible de doser simplement cette fuite thermique en fermant 5 et en ouvrant 8 : le dégazage du tube à vide est suffisant pour faire remonter la pression jusqu'à 10<sup>-1</sup> Torr assurant ainsi un pont thermique de qualité moyenne.

c- Pour descendre au-dessous de 80 K

Il faut s'assurer que la température dans l'enceinte hélium est suffisamment basse. En règle générale, il faut attendre une heure environ après avoir fait le plein de N<sub>2</sub> liquide pour que cette condition soit remplie. On peut de toute façon apprécier cette température en mesurant celle des échantillons.

Ceci étant vérifié, on procède au siphonnage de l'hélium liquide. La bouteille, équipée de la canne de siphonnage, est placée à proximité du cryostat. Après vidange de celle-ci, par ouverture pendant 4 secondes du robinet de transfert sur l'air libre, en introduire le bout dans l'orifice de remplissage. Basculer la clef de fermeture 9 vers le haut et introduire le siphon jusqu'au repère porté sur la canne et ouvrir le robinet de transfert.

d- Mesure du niveau d'hélium

Trois sondes silicium sont installées dans le vase. La première est placée à 2 cm du fond repérant le niveau zéro. La seconde l'est à mi-hauteur et la troisième en haut. Surveiller le remplissage en observant les voyants placés sur la boîte de test.

e- Descente en froid

On peut moduler la vitesse de descente en froid en ajustant la qualité du vide d'isolement He/échantillon en agissant sur la vanne 5.

On remarquera à ce propos qu'il est nécessaire de trouver un compromis entre la vitesse de descente en température et celle d'acquisition des données. Sinon, on risque fort de ne jamais pouvoir effectuer celles-ci : il sera impossible d'obtenir l'équilibre thermique à un palier déterminé.

6. Acquisition des données sur la Télécype

Pour que cette acquisition puisse se faire, il convient de mettre en route dans l'ordre : le transcodeur BCD/ASCII, puis la TTY. En mode "local" taper au clavier "CR" et "LF" puis basculer le sélecteur en mode "line". A chaque cycle d'acquisition, la TTY transcrit les valeurs indiquées par le voltmètre suivant la pagination indiquée plus haut. Veiller à ce que le poussoir "ON" du

perforateur soit enfoncé, sinon la bande perforée restera vierge. Enrouler soigneusement la bande en veillant à ce que les premières valeurs servies au calculateur soient les premières transcrites par la TTY.

## 7. Dépouillement des résultats par le calculateur

### a) Programme d'acquisition des données à partir de la bande perforée

Il convient, avant toute opération, de mettre en place la cassette contenant l'étalonnage en température de la résistance CLTS dans le lecteur situé sous la machine. La rembobiner en appuyant sur "Rewind".

Mettre la bande perforée en place sur le lecteur, la TTY étant en position "line", la clef lecture poussée une fois sur "Start". Charger le programme, contenu sur la carte magnétique repérée "Acquisition des données à partir de la TTY et recherche de température", dans le calculateur. Pour ce faire, présenter la carte sur la lecture de la machine et taper "END" "LOAD". Entrer les conditions :

- 1- Le nombre d'échantillons en tapant : END, 3 ou 2 ou 1 (suivant le nombre d'échantillons traités) x→, 8, 8, STOP.
- 2- Entrer les coefficients géométriques de l'échantillon (page suivante) :

```
Coef ]
x    ]
1    ] s'il n'y a qu'un
0    ] échantillon
8    ]
Coef ]
x    ]
1    ] s'il y a deux
0    ] échantillons
7    ]
Coef ]
x    ]
1    ] s'il y a trois
0    ] échantillons
8    ]
END
CNT
```

Dès cet instant, la cassette va chercher le premier bloc de température et le ranger dans ses registres. Le traitement se fait ensuite en deux temps :

- 1) Le calculateur acquiert les 14 premières valeurs (12 ou 10 suivant le nombre d'échantillons). La TTY s'arrête pendant la durée des calculs.
- 2) Puis, le calculateur transcrit sur la TTY la suite ci-dessous :
  - Température en °K
  - $\rho$  du premier échantillon
  - $\rho$  du second échantillon
  - $\rho$  du troisième échantillon

En même temps, il range ces résultats dans la cassette pour les ressortir au moment du tracé sur la table  $\alpha$  numérique.

b) Programmes de calculs et tracé sur la table  $\alpha$  numérique

Avant toute opération, il convient de placer, après avoir arrêté la machine, la "ROM PLOTTER" à la place de la "ROM CASSETTE".

Puis, mettre la table  $\alpha$  numérique en route et positionner la plume en haut et à droite de la surface de tracé. Charger le programme contenu sur la carte magnétique repérée "Tracé et calcul  $\ln \rho f \frac{10^3}{T}$ ".

Entrer les conditions en frappant : END, 6 ou 7 ou 8 (numéro de l'échantillon), CNT, 6, le registre d'arrivée en comptant le nombre de points de mesures faits en y rajoutant 6 par exemple 300, CNT, entrer x max (valeur ronde de température, par exemple 300), CNT, entrer x minimum (valeur ronde de température, par exemple 3), CNT, entrer y Min (valeur ronde), CNT, entrer y Max (valeur ronde), CNT, entrer la largeur de l'intervalle en x que l'on détermine en calculant  $\frac{x \text{ Max}}{\text{le nombre de points en x}}$  (choisir des valeurs rondes), CNT, entrer la largeur de l'intervalle sur y en calculant comme ci-dessus, CNT. Puis faire : GOTO, LBL, F.

A ce moment, en mode "programme" taper le type de calcul souhaité :

Pour tracer uniquement  $\rho f T$ , taper S/R, END, la table doit alors tracer le graphe  $\rho f T$ . Ce programme ayant déjà été fait sur la carte introduite plus haut.

Pour le tracé de  $\ln \rho f \frac{10^3}{T}$ , taper en mode "programme" :  $\frac{1}{x}$ ,  $\uparrow$ , 1, 0, 0, 0, x,  $\downarrow$ , x  $\leftrightarrow$  y, I, x  $\leftrightarrow$  y, S/R, END. Repasser en mode "RUN" et taper END, CNT.

Pour tracer  $\ln \rho f T^{-1/4}$  : en mode "RUN", taper GOTO, Label, F. Puis en mode "programme" taper :  $1/x$ ,  $\sqrt{x}$ ,  $\sqrt{x}$ , x  $\leftrightarrow$  y, I, x  $\leftrightarrow$  y, S/R, END. Puis, en RUN taper END, CNT.

Pour tracer  $\ln \rho f T^{-1/2}$ , en mode "RUN" taper GOTO, Label, F. Puis en mode "programme" taper :  $1/x$ ,  $\sqrt{x}$ ,  $x \rightarrow y$ , I,  $x \rightarrow y$ , S/R, END. Puis, en RUN taper END, CNT.

Pour tracer  $\ln \rho f T^{-1/3}$  : en mode RUN, taper GOTO, Label, F. Puis en mode "programme" taper :  $1/x$ ,  $\ln 1/x$ ,  $\uparrow$ , 3, 0, 0,  $e^x$ ,  $x \rightarrow y$ ,  $\ln$ ,  $x \rightarrow y$ , S/R, END. Revenir en "RUN" et taper END, CNT.

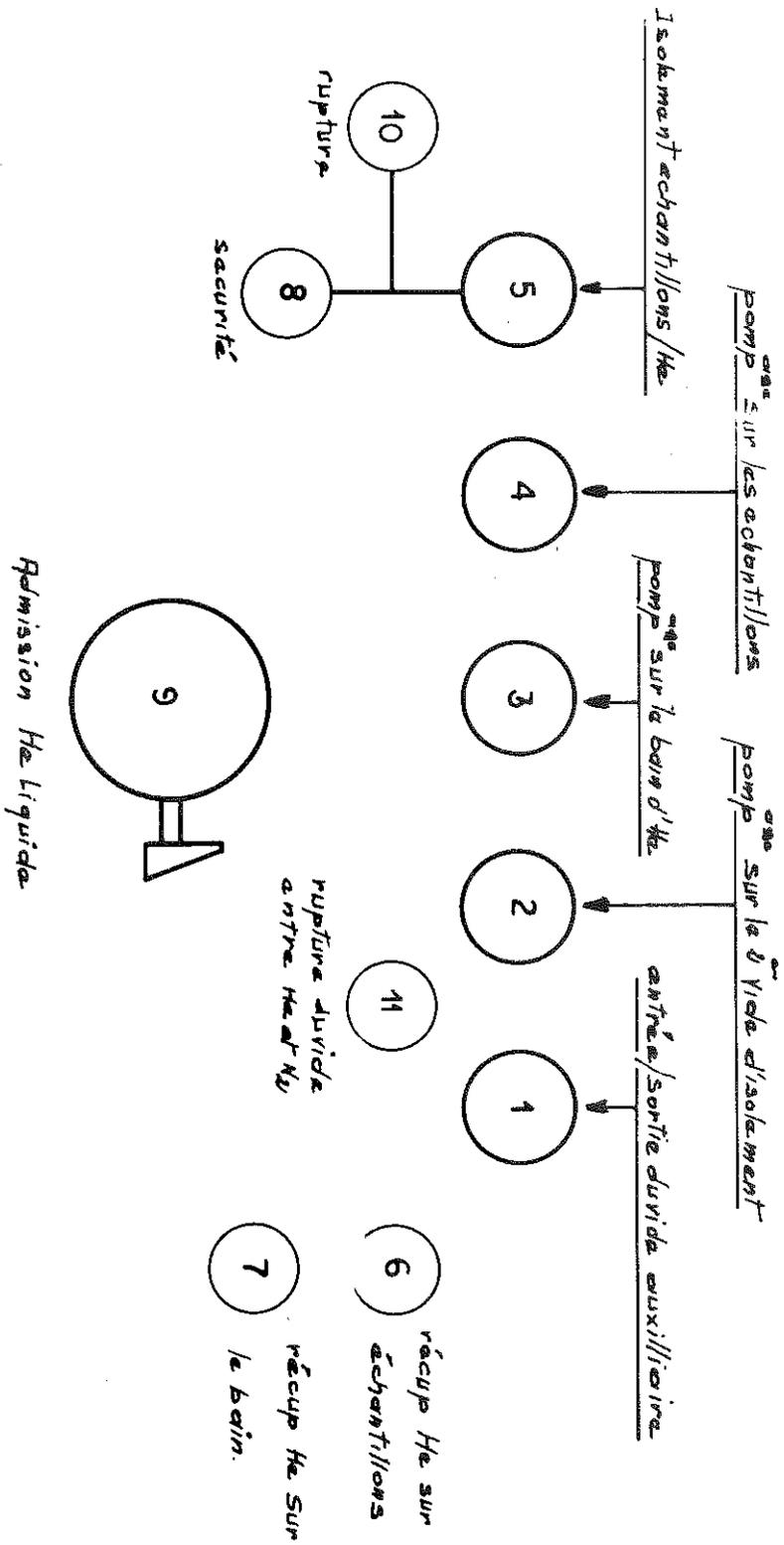
Remarque : En cas d'arrêt sur "CLTS HS" procéder dans l'ordre :

- 1° Rechercher à la main sur la TTY en mode "local" le début d'une séquence entière et la charger à son début dans le lecteur
- 2° Repasser la TTY en "line"
- 3° Pousser une fois la clef "Auto" vers "Start" sur le lecteur de bande perforée
- 4° Sur le calculateur, taper : GOTO, Label,  $Z(x^2)$ , CNT.

La séquence erronée est effacée des registres et ne sera pas prise en compte pour le tracé.

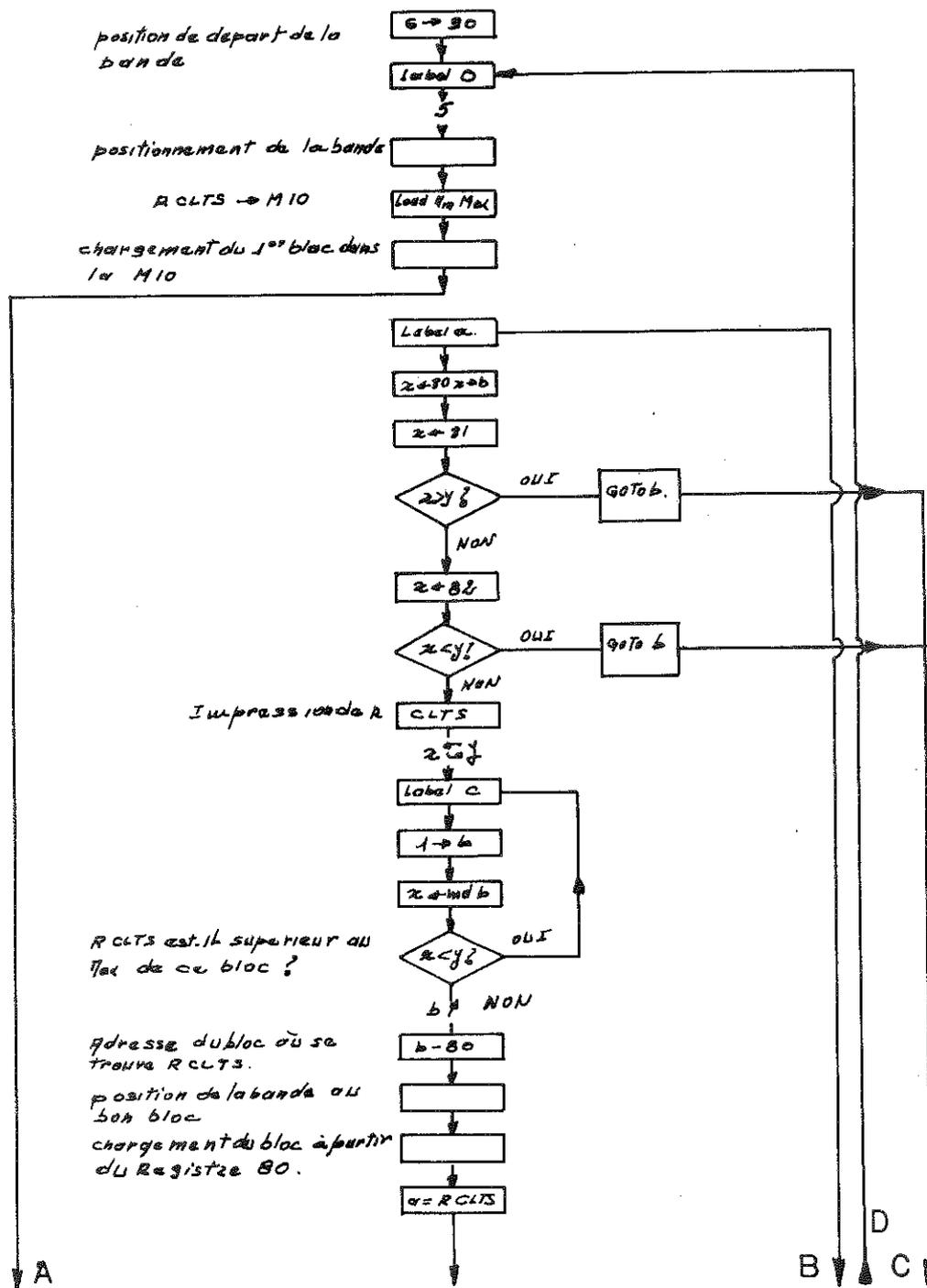
## 8. Les programmes

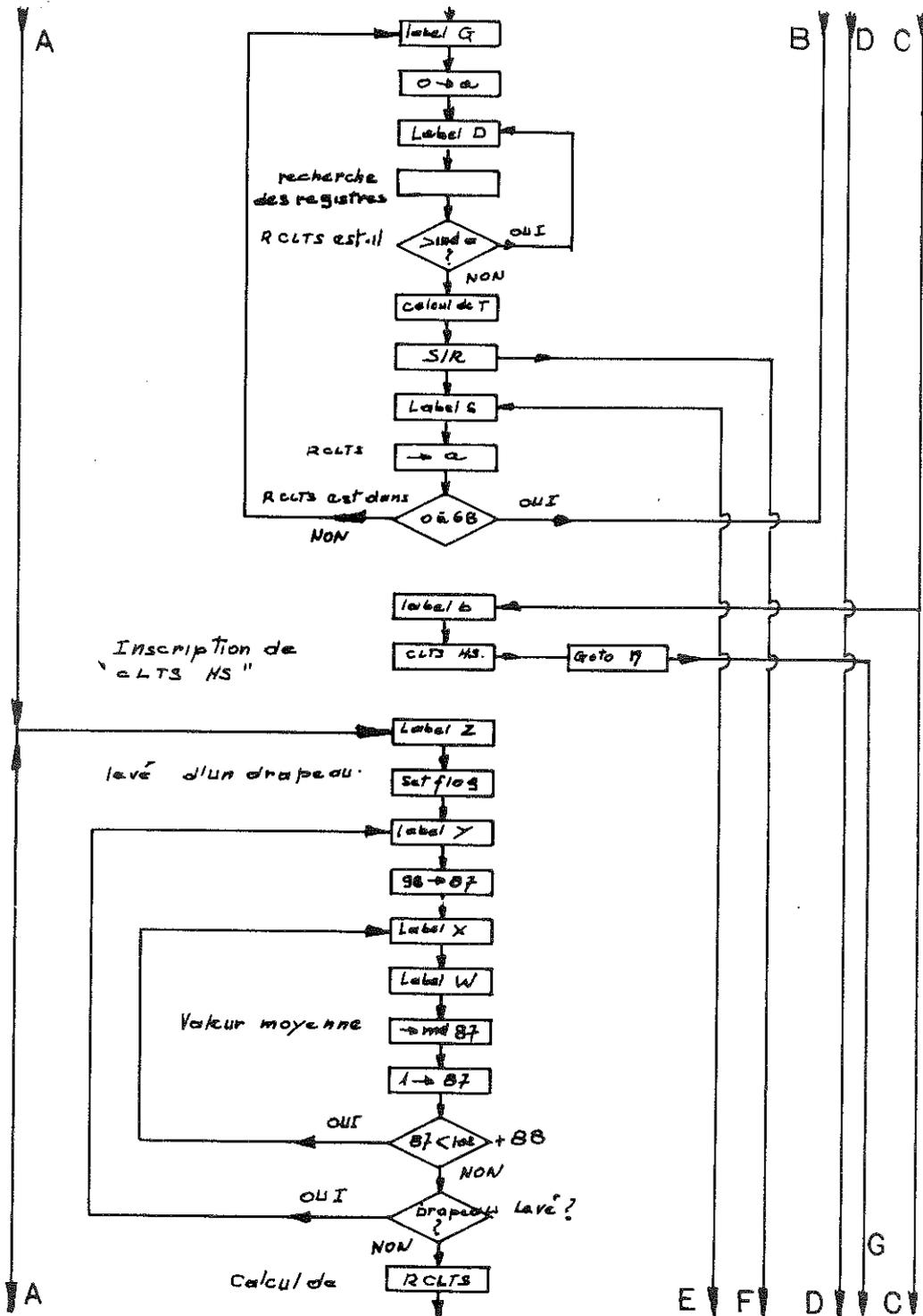
L'organigramme est donné ci-après ainsi que le code machine lui correspondant. Pour une compréhension plus facile, le lecteur se reportera au manuel "Programmation du calculateur 9810" de Hewlett Packard.

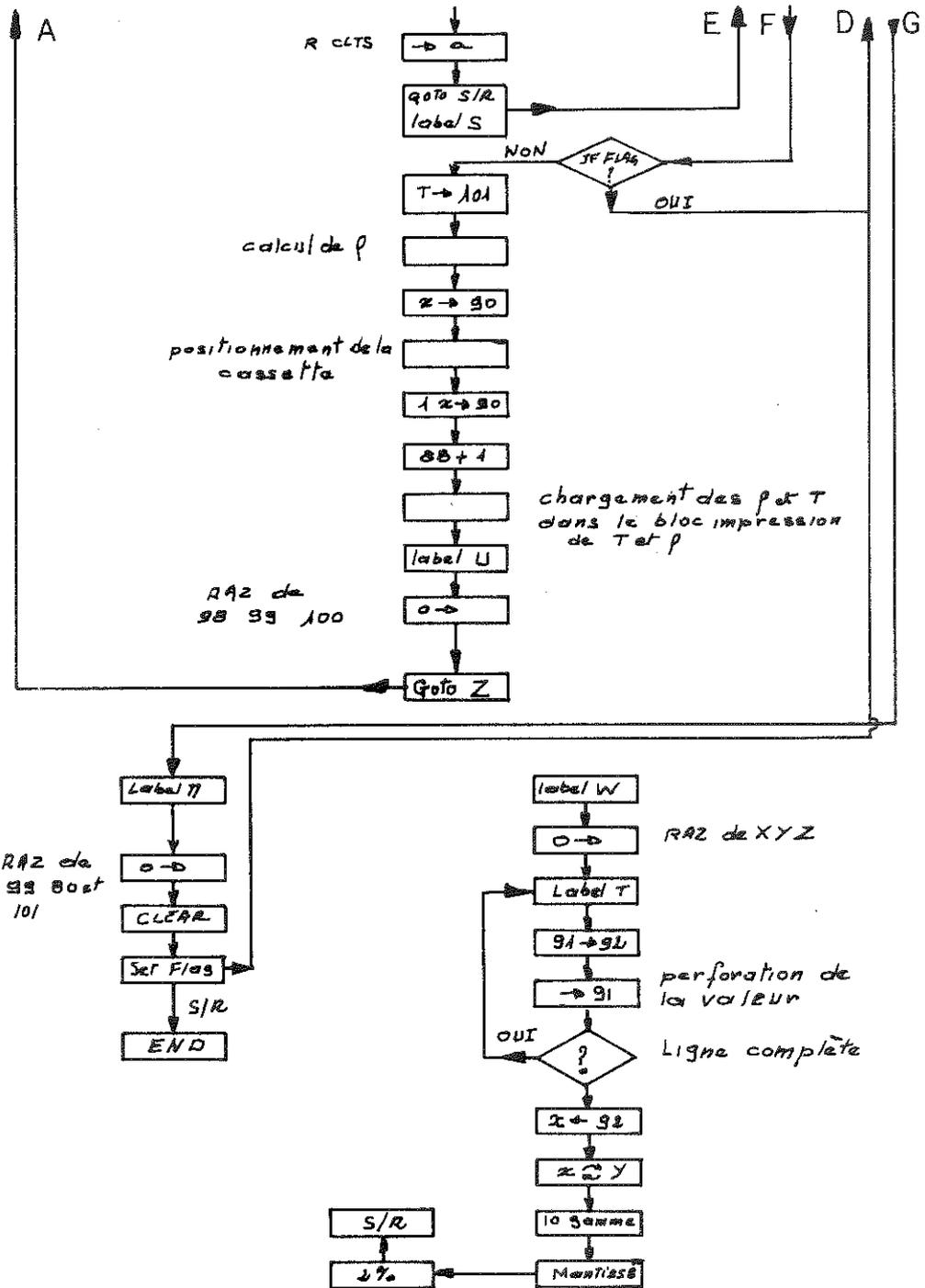


# DISPOSITION DES VANNES

Figure 3







0000-- 6 ---06  
0001--XTO---23  
0002-- 9 ---11  
0003-- 0 ---00  
0004--CNT---47  
0005--LBL---51  
0006-- 0 ---71  
0007-- 5 ---05  
0008--FMT---42  
0009-- 5 ---05  
0010--CLX---37  
0011-- 8 ---10  
0012-- 0 ---00  
0013--FMT---42  
0014-- 5 ---05  
0015--XFR---67  
0016--CLR---20  
0017-- 1 ---01  
0018--FMT---42  
0019-- 5 ---05  
0020--CLX---37  
0021-- 0 ---00  
0022--FMT---42  
0023-- 5 ---05  
0024--XFR---67  
0025--GTO---44  
0026--LBL---51  
0027--XSQ---12  
0028--LBL---51  
0029-- a ---13  
0030-- UP---27  
0031--XFR---67  
0032-- 8 ---10  
0033-- 0 ---00  
0034--XTO---23  
0035-- b ---14  
0036--XFR---67  
0037-- 8 ---10  
0038-- 1 ---01  
0039--X>Y---53  
0040--GTO---44  
0041--LBL---51  
0042-- b ---14  
0043--CNT---47  
0044--XFR---67  
0045-- 8 ---10  
0046-- 2 ---02  
0047--X<Y---52  
0048--GTO---44  
0049--LBL---51  
0050-- b ---14  
0051--CNT---47  
0052--XEY---30  
0053--PNT---45  
0054--XEY---30  
0055--LBL---51  
0056-- C ---61  
0057-- 1 ---01  
0058--XTO---23  
0059-- + ---33  
0060-- b ---14  
0061--CNT---47  
0062--XFR---67  
0063--IND---31  
0064-- b ---14  
0065--CNT---47

0066--X<Y---52  
0067--GTO---44  
0068--LBL---51  
0069-- C ---61  
0070--CNT---47  
0071-- b ---14  
0072-- UP---27  
0073--XFR---67  
0074-- 8 ---10  
0075-- 0 ---00  
0076-- - ---34  
0077--CNT---47  
0078-- DN---25  
0079--FMT---42  
0080-- 5 ---05  
0081--CLX---37  
0082-- 0 ---00  
0083--FMT---42  
0084-- 5 ---05  
0085--XFR---67  
0086-- DN---25  
0087-- a ---13  
0088-- UP---27  
0089--LBL---51  
0090-- G ---15  
0091-- 0 ---00  
0092--XTO---23  
0093-- a ---13  
0094--LBL---51  
0095-- D ---63  
0096--XFR---67  
0097--IND---31  
0098-- a ---13  
0099-- UP---27  
0100-- 2 ---02  
0101--XTO---23  
0102-- + ---33  
0103-- a ---13  
0104-- DN---25  
0105--X<Y---52  
0106--GTO---44  
0107--LBL---51  
0108-- D ---63  
0109--CNT---47  
0110-- UP---27  
0111-- 4 ---04  
0112--XTO---23  
0113-- - ---34  
0114-- a ---13  
0115--XFR---67  
0116--IND---31  
0117-- a ---13  
0118-- - ---34  
0119--RUP---22  
0120-- - ---34  
0121-- DN---25  
0122--XEY---30  
0123--DIV---35  
0124-- 1 ---01  
0125--XTO---23  
0126-- + ---33  
0127-- a ---13  
0128--XFR---67  
0129--IND---31  
0130-- a ---13  
0131-- UP---27

0132-- 2 ---02  
0133--XTO---23  
0134-- + ---33  
0135-- a ---13  
0136--XFR---67  
0137--IND---31  
0138-- a ---13  
0139--XEY---30  
0140-- - ---34  
0141--XEY---30  
0142--RUP---22  
0143--CHS---32  
0144-- X ---36  
0145-- DN---25  
0146-- + ---33  
0147-- DN---25  
0148--S/R---77  
0149--LBL---51  
0150--YTO---40  
0151--CNT---47  
0152--XTO---23  
0153-- a ---13  
0154-- UP---27  
0155--XFR---67  
0156-- 0 ---00  
0157--X>Y---53  
0158-- DN---25  
0159--GTO---44  
0160--LBL---51  
0161-- a ---13  
0162--XFR---67  
0163-- 6 ---06  
0164-- 8 ---10  
0165--X<Y---52  
0166-- DN---25  
0167--GTO---44  
0168--LBL---51  
0169-- a ---13  
0170--GTO---44  
0171--LBL---51  
0172-- G ---15  
0173--CNT---47  
0174--CNT---47  
0175--LBL---51  
0176-- b ---14  
0177--FMT---42  
0178-- 4 ---04  
0179-- 8 ---10  
0180--FMT---42  
0181--CLR---20  
0182-- C ---61  
0183-- L ---72  
0184--XTO---23  
0185--YTO---40  
0186--CNT---47  
0187-- H ---74  
0188--YTO---40  
0189--FMT---42  
0190--GTO---44  
0191--LBL---51  
0192-- 1 ---01  
0193--LBL---51  
0194--XSQ---12  
0195--SFL---54  
0196--LBL---51  
0197--XFR---67

0198-- 9 ---11  
0199-- 8 ---10  
0200--XTO---23  
0201-- 8 ---10  
0202-- 7 ---07  
0203--LBL---51  
0204-- YE---24  
0205--GTO---44  
0206--S/R---77  
0207--LBL---51  
0208--IND---31  
0209--YTO---40  
0210--IND---31  
0211-- + ---33  
0212-- 8 ---10  
0213-- 7 ---07  
0214--CNT---47  
0215-- 1 ---01  
0216--XTO---23  
0217-- + ---33  
0218-- 8 ---10  
0219-- 7 ---07  
0220--XFR---67  
0221-- 8 ---10  
0222-- 7 ---07  
0223-- UP---27  
0224-- 1 ---01  
0225-- 0 ---00  
0226-- 2 ---02  
0227--XFR---67  
0228-- + ---33  
0229-- 8 ---10  
0230-- 8 ---10  
0231--X>Y---53  
0232--GTO---44  
0233--LBL---51  
0234-- YE---24  
0235--CNT---47  
0236--IFG---43  
0237--GTO---44  
0238--LBL---51  
0239--XFR---67  
0240--CNT---47  
0241--EEX---26  
0242-- 3 ---03  
0243--XFR---67  
0244-- X ---36  
0245-- 1 ---01  
0246-- 0 ---00  
0247-- 1 ---01  
0248--XFR---67  
0249--DIV---35  
0250-- 9 ---11  
0251-- 9 ---11  
0252--CNT---47  
0253--XTO---23  
0254-- a ---13  
0255--GTO---44  
0256--S/R---77  
0257--LBL---51  
0258--YTO---40  
0259--IFG---43  
0260--GTO---44  
0261--LBL---51  
0262-- 0 ---71  
0263--CNT---47

0264--XTO---23  
0265-- 1 ---01  
0266-- 0 ---00  
0267-- 1 ---01  
0268--XFR---67  
0269-- 1 ---01  
0270-- 0 ---00  
0271-- 0 ---00  
0272-- UP---27  
0273-- UP---27  
0274-- 1 ---01  
0275-- 0 ---00  
0276-- 6 ---06  
0277--XTO---23  
0278-- 8 ---10  
0279-- 9 ---11  
0280--CNT---47  
0281-- 1 ---01  
0282-- 0 ---00  
0283-- 2 ---02  
0284--XTO---23  
0285-- 8 ---10  
0286-- 7 ---07  
0287--LBL---51  
0288--INT---64  
0289-- DN---25  
0290--XFR---67  
0291--IND---31  
0292-- 8 ---10  
0293-- 9 ---11  
0294--KEY---30  
0295--DIV---35  
0296--YTO---40  
0297--IND---31  
0298-- X ---36  
0299-- 8 ---10  
0300-- 7 ---07  
0301--CNT---47  
0302-- 1 ---01  
0303--XTO---23  
0304-- + ---33  
0305-- 8 ---10  
0306-- 7 ---07  
0307--XTO---23  
0308-- + ---33  
0309-- 8 ---10  
0310-- 9 ---11  
0311--XFR---67  
0312-- 8 ---10  
0313-- 7 ---07  
0314--KEY---30  
0315-- 1 ---01  
0316-- 0 ---00  
0317-- 2 ---02  
0318--XFR---67  
0319-- + ---33  
0320-- 8 ---10  
0321-- 8 ---10  
0322--X>Y---53  
0323--GTO---44  
0324--LBL---51  
0325--INT---64  
0326--CNT---47  
0327--XFR---67  
0328-- 9 ---11  
0329-- 0 ---00

0330--FMT---42  
0331-- 5 ---05  
0332--CLX---37  
0333-- 1 ---01  
0334--XTO---23  
0335-- + ---33  
0336-- 9 ---11  
0337-- 0 ---00  
0338-- UP---27  
0339--XFR---67  
0340-- 8 ---10  
0341-- 8 ---10  
0342-- + ---33  
0343-- 1 ---01  
0344-- 0 ---00  
0345-- 1 ---01  
0346--FMT---42  
0347-- 5 ---05  
0348--XTO---23  
0349--XTO---23  
0350-- 8 ---10  
0351-- 7 ---07  
0352--LBL---51  
0353--1/X---17  
0354--CLX---37  
0355-- UP---27  
0356-- YE---24  
0357--IND---31  
0358-- 8 ---10  
0359-- 7 ---07  
0360--KEY---30  
0361--FMT---42  
0362-- 4 ---04  
0363-- 8 ---10  
0364--FMT---42  
0365--CLR---20  
0366--FMT---45  
0367--SFL---54  
0368--CNT---47  
0369--FMT---42  
0370--CNT---47  
0371--CNT---47  
0372-- 1 ---01  
0373--XTO---23  
0374-- + ---33  
0375-- 8 ---10  
0376-- 7 ---07  
0377--CNT---47  
0378-- 1 ---01  
0379-- 0 ---00  
0380-- 5 ---05  
0381-- UP---27  
0382--XFR---67  
0383-- 8 ---10  
0384-- 7 ---07  
0385--X>Y---52  
0386--GTO---44  
0387--LBL---51  
0388--1/X---17  
0389--CNT---47  
0390--FMT---42  
0391-- 4 ---04  
0392-- 8 ---10  
0393--FMT---42  
0394--CLR---20  
0395--SFL---54

0396--FMT---42  
0397--CLX---37  
0398--XTO---23  
0399-- 9 ---11  
0400-- 8 ---10  
0401--XTO---23  
0402-- 9 ---11  
0403-- 9 ---11  
0404--XTO---23  
0405-- 1 ---01  
0406-- 0 ---00  
0407-- 0 ---00  
0408--GTO---44  
0409--LBL---51  
0410--XSO---12  
0411--CNT---47  
0412--LBL---51  
0413--IND---31  
0414--CLX---37  
0415--UP---27  
0416--UP---27  
0417--LBL---51  
0418--XTO---23  
0419--XFR---67  
0420-- 9 ---11  
0421-- 1 ---01  
0422--XTO---23  
0423-- 9 ---11  
0424-- 2 ---02  
0425--FMT---42  
0426-- 3 ---03  
0427-- 8 ---10  
0428-- . ---21  
0429--CNT---47  
0430--XTO---23  
0431-- 9 ---11  
0432-- 1 ---01  
0433--CLX---37  
0434--X=Y---50  
0435--GTO---44  
0436--LBL---51  
0437--XTO---23  
0438--CNT---47  
0439--XFR---67  
0440-- 9 ---11  
0441-- 2 ---02  
0442--XEY---30  
0443-- K ---55  
0444-- 5 ---05  
0445--DIV---35  
0446-- G ---15  
0447-- 2 ---02  
0448--DIV---35  
0449--S/R---77  
0450--LBL---51  
0451-- # ---56  
0452-- 0 ---00  
0453--XTO---23  
0454-- 8 ---10  
0455-- 9 ---11  
0456--XTO---23  
0457-- 9 ---11  
0458-- 9 ---11  
0459--XTO---23  
0460-- 1 ---01  
0461-- 0 ---00

0462-- 1 ---01  
0463--CLR---20  
0464--SFL---54  
0465--S/R---77  
0466--END---46



BIBLIOGRAPHIE



1. S.K. DEB, *Appl. Opt. Suppl.* 3, 192 (1969).
2. S.K. DEB, *Phil. Mag.* 27, 801 (1973).
3. S.K. DEB, *Proc. Electron. Comp. Conf.*, Washington, pp. 11 (1974).
4. S.K. DEB, R.F. SHAW, *Am. Cyanamid U.S.* 3 521 941 (1970).
5. D.J. BERETS, *Am. Cyanamid U.S.* 3 879 108 (1975).
6. P. LOSTIS, *Thèse d'Ingénieur Docteur* (1959).
7. P. LOSTIS, *J. Phys. et Rad.* 20, n° 8-9, 250 (1959).
8. J.C. BRUYERE et R. BILLAT, *Brevet C.N.R.S.* 1 389 513 (1964).
9. M. TOLANSKY, *Multiple Beam Interferometry* (1956).
10. R. HURDITCH, *Electron Letter* 11, 142 (1975).
11. R.S. CRANDALL and B.W. FAUGHNAN, *Appl. Phys. Lett.* 26, 120 (1975).
12. B.W. FAUGHNAN, R.S. CRANDALL and T.W. HEYMAN, *R.C.A. Rev.* 36, 177 (1975).
13. N.H. HERSH, W.E. KRAMER and J.H. McGee, *Appl. Phys. Lett.* 27, 646 (1975).
14. P. HAGENMULLER, *Progress in Solid State Chemistry*, Ed. Hreiss (Pergamon New York 1971) p. 71.
15. R. BILLAT, A. DENEUVILLE et P. GERARD, *Brevet A.N.V.A.R.*
16. P. GERARD, A. DENEUVILLE, G. HOLLINGER, TRAN MINH DUC, *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, n° 10 (1977).
17. E. LIGEON and A. GUIVARCH, *Radiation Effects*, Vol. 22, pp. 101-105 (1974).
18. E. LIGEON and A. GUIVARCH, *Radiation Effects*, Vol. 27, pp. 129-137 (1976).
19. E. LIGEON et al, *Nuclear Instruments and Method*, Vol. 149, pp. 19-39 (1978).
20. A. DENEUVILLE, P. GERARD, B.K. CHAKRAVERTY, *Proc. XIIe Int. Conf. Amorph. & Liquid Semicond.*, Edinburgh, p. 668 (1977).
21. A. DENEUVILLE, P. GERARD and B.K. CHAKRAVERTY, *Electronic Material Conf.*, Cornell (U.S.A.) juillet 1977.
22. R. BRUSETTI, *Thèse Docteur ès Sciences*, Université de Grenoble (1978).
23. J.P. FAURE, *Thèse Docteur Université*, Université de Grenoble (1974).
24. *Handbook of Thin Films Materials*, Sloan.
25. A. DENEUVILLE and P. GERARD, *J. of Electronic Materials*, Vol. 7, n° 4 (1978).

