



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation de films minces d'oxydes pour le développement d'un système électrochrome "tout céramique"

Maud Jullien

► **To cite this version:**

Maud Jullien. Synthèse et caractérisation de films minces d'oxydes pour le développement d'un système électrochrome "tout céramique". Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL069N . tel-01749258

**HAL Id: tel-01749258**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749258>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
Ecole Doctorale : ÉNERGIE MÉCANIQUE ET MATÉRIAUX  
Laboratoire : INSTITUT JEAN LAMOUR  
Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces

Synthèse et caractérisation de films minces d'oxydes pour le  
développement d'un système électrochrome « tout céramique »

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 03/11/2011  
pour l'obtention du grade de Docteur de l'INPL  
Spécialité : Science et ingénierie des matériaux et métallurgie

Par

Maud JULLIEN

**Composition du jury**

<b>BRAULT Pascal</b> <b>ROUGIER Aline</b>	Directeur de recherche CNRS, GREMI (ORLÉANS) Directrice de recherche CNRS, LRCS (AMIENS)	Rapporteur Rapporteur
<b>BARNABE Antoine</b> <b>BOULANGER Clotilde</b>	Professeur, CIRIMAT (TOULOUSE) Professeure, IJL (METZ)	Examineur Examineur
<b>BAUER Jean-Philippe</b> <b>HORWAT David</b>	Professeur, IJL (NANCY) Maître de conférences, IJL (NANCY)	Directeur de thèse Co-directeur de thèse
<b>BENOIT Gilles</b>	Directeur technique, SMR (DAMARIES-LES-LYS)	Invité



*« Gant hir amzer, a-benn eus pep tra e teuer »*

(Avec le temps, on vient à bout de tout)

*« Gwellañ skiant, skiant prenet.*

*Prenet diwar ma c'houst, ha n'eo ket diwar goust ar re all! »*

(La meilleure des sciences est l'expérience,  
acquise à ses dépens et non au dépens des autres)

*A Gwendal...*



## Remerciements

En 2008, le Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS) de l'École des Mines de Nancy m'a accueillie pour un travail de trois ans dans le cadre d'une thèse CIFRE permettant une collaboration étroite entre ledit laboratoire et l'entreprise Visiocorp. Comme « *le changement est toujours agréable* » (Euripide), les deux entités sont aujourd'hui l'Institut Jean Lamour (IJL) et la société Samvardhana Motherson Reflectec (SMR). Je commencerai donc pas remercier les équipes de direction des deux laboratoires : MM. Jean-Philippe Bauer, Jean-Marie Dubois, Thierry Belmonte et Gérard Henrion et celle de l'entreprise : M. Duroux qui nous a malheureusement quittés de manière précipitée, MM. Manzeh et Benoit.

Je tiens à remercier tout particulièrement M. David Horwat d'avoir encadré cette thèse. Sa grande connaissance du sujet et sa disponibilité ont toujours permis des discussions constructives, pleines de bons conseils et de rigueur scientifique. Je lui en suis très reconnaissante.

Je remercie à nouveau M. Jean-Philippe Bauer d'avoir consacré de son temps et de sa gentillesse au bon déroulement de ma thèse et au parachèvement de ce manuscrit.

J'ai eu la chance de travailler avec un autre spécialiste de la technique de pulvérisation cathodique : M. Jean-François Pierson qui encadre l'équipe 202 à l'École des Mines et qui s'est toujours montré disponible et impliqué lorsque j'ai eu besoin de son expérience.

Je suis particulièrement honorée de la présence de Mme Aline Rougier et M. Pascal Brault au sein du jury de ma thèse. Je tiens à leur exprimer ma profonde reconnaissance d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail.

Ma rencontre avec l'équipe d'électrochimie de Metz a été déterminante pour la finalité du projet. Merci à Mlle Sakina Seghir, M. Sébastien Diliberto, M. Jean-Marie Lecuire et à Mme Clotilde Boulanger qui de plus a accepté de participer au jury en tant qu'examinatrice.

Je voudrais remercier M. Antoine Barnabé d'avoir bien voulu traverser le pays pour examiner cette thèse.

Je continuerai par remercier Mme Christine Gendarme et Mme Sylvie Migot pour la formation qu'elles m'ont apportée concernant la microscopie électronique, M. Pascal Boulet et M. Christian Leroy pour les mêmes raisons, mais dans le domaine de la diffraction des rayons X.

L'équipe madrilène de l'ICMM (M. Raul Escobar Galindo et M. José Luis Endrino) m'a offert d'une part l'opportunité de mener des analyses RBS et d'autre part des discussions

extrêmement motivantes au sujet des électrodes transparentes. M. Joakim Andersson du célèbre Angstrom Laboratory suédois a été d'une aide précieuse pour ce qui est des caractérisations par XANES.

Un grand merci également aux deux secrétaires qui m'ont accompagnée et ont facilité toutes les démarches administratives au cours de ces trois années : Mme Valérie Tamburini et Mme Martine Schneider.

Je souhaite à présent saluer tous les membres de l'équipe PVD des Mines sans qui cette thèse n'aurait pas été celle qu'elle est : Carine pour son infinie gentillesse, Nolwenn pour ses gâteaux et ses origines similaires aux miennes, David pour son soutien sans faille, Alex pour son humour, Cyril pour son accent ensoleillé, Alexis, Fabien, Alan, Jonathan, Mayerling... S'ajoute à cette joyeuse équipe, ceux sans qui mon passage à Nancy aurait été moins divertissant : les deux « Greg » et en particulier le ch'ti dont les passages dans notre bureau ont merveilleusement rythmé ces 3 ans, Tony, Nico, Hugo, Thomas, Cédric, André...

Dans un registre bien plus personnel :

A mes compagnons de route depuis des dizaines années : Élodie, Moana, Laure, Sandrine, Annie, Isabelle, Romain, Kim, mon frère d'étude... et Julie qui depuis plus de 20 ans est à mes côtés dans toutes les situations : Merci mes Nénettes !!! A Maïel et Gnac qui ont partagé les bancs de la fac avec moi.

Et enfin, je n'aurais pu imaginer « franchir l'Himalaya » et en arriver là sans mes parents que je remercie infiniment. Servane, Eoghan et Manuel m'ont apporté la force et l'optimisme de leur « éternelle » jeunesse. Juliette et Steve sont les suppléments d'une histoire sans lesquels celle-ci serait amère. A mes quatre grands-parents. A Patrick, Yvette, Kristen et Ronan qui sont devenus ma famille il y a quelques années.

Et bien sûr à celui qui partage ma vie, qui m'a permis de garder le cap même loin de notre mer qui nous a tant manqués, et surtout qui m'a encouragée, supportée et continue à le faire : comble du bonheur !!



## Table des matières

<b>Introduction Générale</b> .....	11
<b>CHAPITRE 1 :</b> .....	15
<b>Etat de l'art des systèmes électrochromes</b> .....	15
<b>Introduction</b> .....	16
<b>1. Fonctionnement d'un système électrochrome</b> .....	17
<b>a. Généralités</b> .....	17
<b>b. Présentation des différentes couches</b> .....	18
<i>i. Le rôle de chaque couche</i> .....	18
<i>ii. Les propriétés requises de chaque matériau</i> .....	18
<b>2. Etat de l'art des systèmes électrochromes</b> .....	21
<b>a. Historique</b> .....	21
<b>b. Systèmes actuels et matériaux constitutifs</b> .....	22
<i>i. Les matériaux électrochromes</i> .....	22
<i>ii. Les électrolytes organiques</i> .....	24
<i>iii. Les électrolytes inorganiques</i> .....	24
<i>iv. Avantages et inconvénients</i> .....	24
<b>3. Contexte de l'étude</b> .....	26
<b>4. Choix des composants</b> .....	26
<b>a. Electrodes conductrices transparentes</b> .....	26
<b>b. Electrolyte</b> .....	27
<b>c. Couche électrochrome (EC)</b> .....	28
<b>d. Contre électrode</b> .....	29
Références du chapitre 1 .....	30
<b>CHAPITRE 2 :</b> .....	33
<b>Technique de synthèse et de caractérisation des films minces</b> .....	33
<b>Introduction</b> .....	34
<b>1. Technique d'élaboration</b> .....	34
<b>a. Principe général du fonctionnement de la pulvérisation cathodique</b> .....	35
<i>i. Création de la vapeur métallique, neutres énergétiques et entretien de la décharge</i> .....	36
<i>ii. Transport en phase gazeuse</i> .....	38
<i>iii. Germination, croissance et morphologie</i> .....	38
<b>b. Nature du courant imposé à la cible</b> .....	40
<b>c. Dispositif magnétron</b> .....	41
<b>d. Pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive</b> .....	43
<b>e. Dispositif expérimental</b> .....	45
<b>2. Techniques de caractérisation</b> .....	46
<b>a. Epaisseur des couches minces</b> .....	46
<i>i. Profilométrie</i> .....	46
<i>ii. Microscopie à force atomique (AFM)</i> .....	47
<b>b. Conductivité électronique par la méthode des « 4 pointes »</b> .....	47
<b>c. Détermination de la composition chimique</b> .....	48

i.	<i>Spectroscopie de dispersions d'énergie des photons X (EDS)</i> .....	48
ii.	<i>Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)</i> .....	49
d.	<b>Organisation structurale par diffraction des rayons X</b> .....	51
e.	<b>Analyses de la morphologie par microscopie électronique à balayage</b> .....	53
f.	<b>Analyses optiques par spectrophotométrie</b> .....	53
g.	<b>Microscopie électronique en transmission</b> .....	56
h.	<b>Spectroscopie par absorption de rayons X (XANES : X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy)</b> .....	56
i.	<b>Mesures voltampérométriques par électrochimie</b> .....	58
	Références du chapitre 2 .....	61

### CHAPITRE 3 : .....

#### Développement de la contre-électrode du système .....

	Introduction .....	64
1.	Composés $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .....	67
a.	<b>Caractéristiques structurales et propriétés de conduction</b> .....	67
b.	<b>Synthèse et paramètres de dépôts de films <math>\text{Na}_x\text{Co}_y\text{O}_z</math></b> .....	69
i.	<i>Synthèse par co-pulvérisation et cibles « source de sodium »</i> .....	69
ii.	<i>Influence de la distance cible-substrat et de la nature de la cible pulvérisée</i> .....	73
iii.	<i>Influence de l'intensité appliquée sur les cibles source de sodium</i> .....	74
iv.	<i>Morphologie des films du système Na-Co-O</i> .....	75
2.	<b>Films minces dans le système Na-W-O</b> .....	76
a.	<b>Caractéristiques structurales et propriétés de conduction de <math>\text{WO}_3</math></b> .....	77
b.	<b>Synthèse des films</b> .....	78
c.	<b>Caractérisation des films</b> .....	79
i.	<i>Composition chimique et vitesse de dépôt</i> .....	79
ii.	<i>Analyses structurales</i> .....	83
iii.	<i>Propriétés optiques et transmittance optique</i> .....	85
iv.	<i>Propriétés de conduction électronique des films</i> .....	85
v.	<i>Morphologie</i> .....	86
vi.	<i>Analyses électrochimiques des films de <math>\text{Na}_x\text{WO}_3</math></i> .....	88
d.	<b>Discussion</b> .....	92
3.	<b>Conclusion et perspectives</b> .....	93
	Références du chapitre 3 .....	94

### CHAPITRE 4 : .....

#### Contribution à l'étude des propriétés de conduction électronique d'électrodes transparentes $\text{ZnO} : \text{Al}$ .....

	Introduction .....	98
1.	<b>Synthèse des films conducteurs transparents de <math>\text{ZnO}</math> dopés Al</b> .....	101
2.	<b>Epaisseur et morphologie</b> .....	103
3.	<b>Analyses chimiques par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford</b> .....	104
4.	<b>Analyses structurales par DRX</b> .....	106
5.	<b>Spectrophotométrie et densité de porteurs de charge</b> .....	108
6.	<b>Propriétés électriques</b> .....	112
a.	<b>Hétérogénéité latérale du comportement électrique</b> .....	113

<b>b. Corrélations entre conductivité électronique, propriétés optiques et structurales</b> .....	114
<i>i. Propriétés optiques</i> .....	114
<i>ii. Propriétés structurales</i> .....	115
<b>7. Absorption des rayons X, structure électronique et phénomènes nanostructuraux</b> .....	116
<b>a. Structure électronique au seuil K du zinc</b> .....	117
<b>b. Structure électronique au seuil Zn-L<sub>3</sub> et occupation du bas de bande de conduction</b> .....	118
<b>c. Structure électronique au seuil O-K et extrême surface</b> .....	120
<b>d. Structure électronique au seuil Al-K et coordination de l'aluminium</b> .....	121
<b>8. Discussion</b> .....	123
<b>a. Mécanismes de compensation par les lacunes de zinc et flux d'oxygène</b> .....	123
<b>b. Désactivation des dopants par formation d'une structure métastable « homologue » (ZnO)<sub>m</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	124
<b>c. Structure électronique d'extrême surface</b> .....	126
<b>d. Perspectives ouverte par l'utilisation de différentes méthodes de pulvérisation</b> .....	126
<b>9. Conclusion</b> .....	128
Références du chapitre 4 .....	129
 <b>Conclusion Générale</b> .....	 133



# **Introduction Générale**

Les systèmes électrochromes sont, depuis quelques années, en plein essor. En effet, le développement de revêtements capables de contrôler les propriétés optiques d'une surface transparente ou réfléchissante, selon les applications visées, est un enjeu majeur auquel ces systèmes sont susceptibles de répondre. Ils sont capables de transiter de façon réversible d'un état transparent à un état opaque coloré lors de l'insertion/la désinsertion simultanée d'ions et d'électrons.

Les applications telles que les vitrages intelligents ou les rétroviseurs électrochromes représentent le cœur des objectifs industriels visés. Elles pourraient permettre de s'adapter aux contraintes énergétiques actuelles ou d'améliorer le confort de conduite. Les systèmes électrochromes peuvent aussi bien être utilisés dans le domaine du bâtiment (régulation des flux de chaleur en intérieur), de l'impression ou de l'automobile.

Depuis quelques années, la volonté de maîtriser des revêtements électrochromes de plus en plus larges, de plus en plus souples et d'une durée de vie toujours plus longue impose la synthèse de dispositifs homogènes en propriétés, résistants, flexibles et dont les propriétés soient invariables dans le temps.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une convention CIFRE entre la société SMR et l'Institut Jean Lamour. Il s'intéresse au développement d'un revêtement électrochrome pour des rétroviseurs anti-éblouissement.

L'objectif est la synthèse d'un système multi-couche « tout céramique » à migration d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ ). Dans le but de faciliter l'industrialisation du futur dispositif et de ne pas engendrer de rupture de procédé, la pulvérisation cathodique magnétron est envisagée pour la synthèse de l'intégralité des couches du système. Cette technique offre une grande latitude concernant le réglage des paramètres de synthèse et, ainsi, une possibilité de contrôler au mieux leur influence sur les propriétés des couches minces obtenues. De plus, la co-pulvérisation de deux cibles est envisageable au laboratoire et permet de maîtriser de manière précise les compositions chimiques des composés désirés.

Ce travail de thèse s'est articulé autour de deux axes de recherche. Le premier est le développement de la contre-électrode du système. Ce matériau doit présenter des propriétés de conduction mixte (électron et ion) tout en présentant un comportement optique compatible avec l'application visée. Le second thème est une contribution à la compréhension des propriétés de conduction électronique des films minces d'électrodes transparentes  $\text{ZnO} : \text{Al}$ .

Par conséquent, le manuscrit est organisé comme suit :

Le premier chapitre présente les différents systèmes électrochromes existants et leur fonctionnement. Nous nous attarderons également sur les matériaux utilisés le plus couramment ainsi que sur les avantages et inconvénients de chacun. Le contexte de cette étude sera développé afin de justifier le choix de l'ion mobile et de présenter les composés que nous cherchons à développer.

Le second chapitre présente dans une première partie la pulvérisation cathodique magnétron en tant que technique de synthèse et le dispositif expérimental utilisé. Les méthodes de caractérisation permettant d'analyser les propriétés structurales, chimiques, optiques, électrochimiques ou encore de conduction électronique des films seront explicitées dans une seconde partie.

Le troisième chapitre décrit le développement de la contre-électrode du dispositif. Les méthodes de synthèse de différents systèmes tels que Na-Co-O ou Na-W-O seront présentées. Les propriétés mesurées seront discutées en fonction des différents paramètres de dépôt. Les conclusions, menant au choix de la couche mince la plus à même de répondre aux propriétés requises seront exposées.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude des propriétés de conduction électronique des électrodes conductrices transparentes du système. Celles-ci sont des films d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO : Al). Nous développerons le travail mené sur les hétérogénéités de conduction observées et présenterons les analyses pratiquées pour proposer des mécanismes de désactivation des dopants.

Enfin, une conclusion sera consacrée aux différents résultats obtenus lors de cette étude et aux perspectives qu'ils ouvrent.





**CHAPITRE 1 :**  
**Etat de l'art des systèmes**  
**électrochromes**

## Introduction

L'électrochromisme est défini par le changement réversible des propriétés optiques (ou changement de couleur) d'un matériau lors de l'application d'un champ électrique. Des changements de colorations de matériaux peuvent également être observés lors de différents « stimuli » : un gradient de température (thermochrome), la circulation d'un gaz (gazochrome), des radiations lumineuses (photochromes)...

Le terme « électrochromisme » apparaît, pour la première fois, en 1961 d'après les observations de Platt [1] concernant le changement de couleur de molécules organiques sous l'application d'un potentiel électrique. Ce phénomène de changement de propriétés optiques avait auparavant été observé lors de la découverte accidentelle du bleu de Prusse par un peintre allemand Heinrich Diesback et l'alchimiste Johann Konrad Dippel en 1704, et du  $WO_3$  par Berzelius en 1815. Ces observations sont réellement appliquées, et démontrées, par Deb en 1970 avec  $WO_3$  [2], dont la coloration, sous l'excitation de radiations UV (photochrome) ou champ électrique (électrochrome), est réversible.

Les systèmes électrochromes, sont des dispositifs multicouches permettant une régulation de la réflectance, absorbance et transmittance optique. Ainsi, la transmittance optique d'une vitre (cf. Figure I-1 (a)) ou la réflexion d'un miroir (cf. Figure I-1 (b)), peuvent être atténuées grâce à un revêtement dont les propriétés optiques sont contrôlables, celui-ci passant d'un état transparent à opaque de manière réversible.



(a)



(b)

Figure I-1 : (a) Vitre électrochrome ou « smart windows » (b) miroir électrochrome

Ce chapitre bibliographique a pour objectif de décrire le fonctionnement d'un système électrochrome, de présenter les systèmes multi-couches existants et ceux en voie de développement, et enfin de détailler les spécificités de celui qui représente le cœur de cette étude.

## 1. Fonctionnement d'un système électrochrome

### a. Généralités

Un système électrochrome est un revêtement multicouche dont les propriétés optiques sont modulables et réversibles lors de l'application d'un champ électrique à ses bornes. Le principe de ces dispositifs repose sur le comportement d'une couche « électrochrome » qui a la particularité de changer de propriétés optiques, passant d'un état transparent laissant passer la lumière visible, à un état opaque absorbant celle-ci [3]. Cette transition est due à un phénomène de coloration/décoloration de la couche électrochrome. Lorsque la couche est décolorée, le système est transparent, et lorsque cette même couche est colorée, le système est absorbant.

Les modifications optiques d'un matériau électrochrome reposent sur une injection (extraction) simultanée d'un ion et d'un électron au sein de sa structure. L'ion considéré est généralement un cation. Quand l'ion est inséré dans la structure cristallographique de la couche électrochrome celle-ci présente un des deux états optiques (opaque ou transparent), et lorsque l'ion est désinséré, la couche présente le second état.

La couche électrochrome est la couche optiquement active et donc la principale du dispositif. Néanmoins, son fonctionnement n'est pas envisageable sans les autres matériaux constitutifs du système.

Il existe des systèmes électrochromes à trois ou cinq couches. Le premier type, représenté Figure I-2 (a), est constitué d'une couche électrolyte centrale, comprenant des particules électrochromes (E) et deux électrodes transparentes (TCO : *transparent conductive oxide*) qui permettent d'appliquer un champ électrique [4, 5]. Le second type, représenté Figure I-2 (b) contient un électrolyte central, un matériau électrochrome (EC), une contre-électrode (CE) et deux électrodes transparentes.

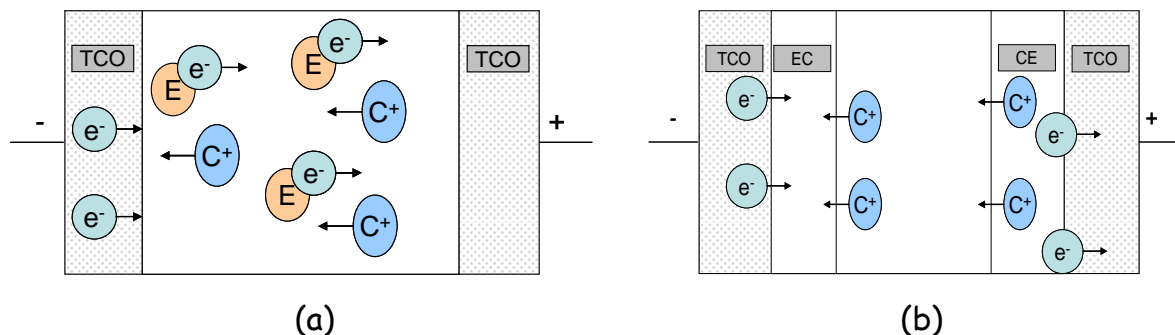


Figure I-2 : Schéma des dispositifs électrochromes à 3 couches (a) et 5 couches (b)

Les systèmes « triple couches » sont des dispositifs exclusivement organiques en solution. Le second type peut être constitué de matériaux de natures différentes. Ce chapitre décrit les systèmes à cinq couches.

## b. Présentation des différentes couches

### i. Le rôle de chaque couche

La couche optiquement active est appelée la couche électrochrome et régit les variations des propriétés optiques du système. Cette couche transite d'un état transparent à opaque.

Le dispositif nécessite un matériau « source » d'ions, appelé « contre-électrode », un matériau capable de faire circuler les ions de part et d'autre du système, l'électrolyte, une couche électrochrome et deux électrodes conductrices électroniques.

Dans le but d'amener (et de retirer) des ions dans (de) la couche optiquement active, un conducteur ionique doit être adjacent à celle-ci. C'est l'électrolyte.

La contre-électrode est, par rapport à l'électrolyte, symétriquement opposée à la couche active. Aux deux extrémités du système, permettant l'application du courant électrique, se trouvent les électrodes conductrices électroniques.

### ii. Les propriétés requises de chaque matériau

La coloration résulte d'une réaction d'oxydo-réduction réversible au niveau de la couche électrochrome. Une réaction d'oxydo-réduction met en jeu deux espèces : des ions

(cations) et des électrons. Celle-ci provoque la coloration (ou décoloration) du matériau. La couche électrochrome doit donc être capable de faire circuler aussi bien des ions que des électrons. Les matériaux électrochromes sont donc des « conducteurs mixtes » (d'ions et d'électrons). Les cations sont insérés du côté électrochrome-électrolyte. Pour compenser les charges accompagnant l'insertion (et la désinsertion) des cations, une circulation d'électron est assurée à l'interface électrochrome-électrode (cf. Figure I-3).

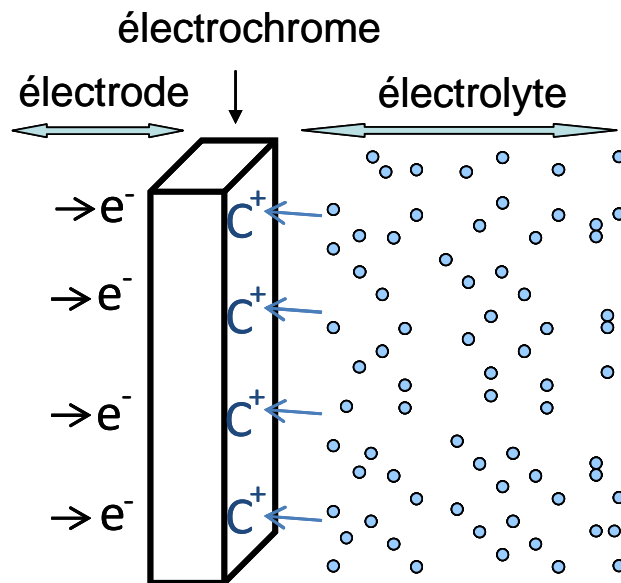


Figure I-3 : Représentation schématique des échanges de charges au sein de l'électrochrome lors de l'insertion des cations

L'équation associée à la réaction mise en jeu est la suivante :



Où :  $c^+$  : cation

$e^-$  : électron

$E$  : matériau électrochrome

Il en est de même pour la couche « réservoir ». La contre-électrode doit être également un conducteur mixte pour pouvoir apporter au système les ions et créer une différence de potentiel aux bornes de l'électrolyte (cf. Figure I-4). Celle-ci étant nécessaire pour assurer la conduction des ions du système.

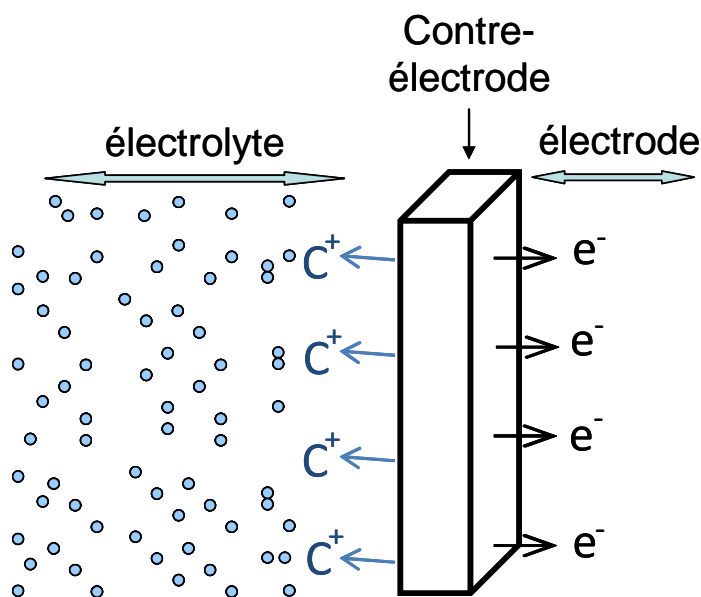


Figure I-4 : Représentation schématique des échanges de charges au sein de la contre-électrode lors de la désinsertion des cations

L'équation associée à la réaction mise en jeu est la suivante :



Où : C : matériau de contre-électrode

Au cours de la désinsertion des cations de la contre-électrode, les électrons libérés migrent de la couche électrochrome vers la contre-électrode par le biais du circuit électrique extérieur puis par les électrodes transparentes conductrices (conduction purement électronique). Les ions migrent également d'une couche à l'autre par le biais de l'électrolyte centrale qui, afin d'éviter les court-circuits électroniques, est un conducteur purement ionique.

Ces cinq couches ayant chacune des fonctionnalités bien définies ne peuvent, à terme, fonctionner indépendamment les unes des autres.

En résumé et comme le décrit la Figure I-5, le système est composé ainsi :

- Les électrodes conductrices transparentes : deux conducteurs purement électroniques de part et d'autre du système assurant le contact électrique et l'application d'une différence de potentiel favorisant la migration des ions.
- L'électrolyte : un conducteur purement ionique au centre du système assurant le mouvement des cations entre la couche électrochrome et la contre-électrode.
- Deux couches conductrices mixtes :

- La couche optiquement active, appelée couche électrochrome (EC)
- La réserve de cations, aussi appelée contre-électrode (CE)

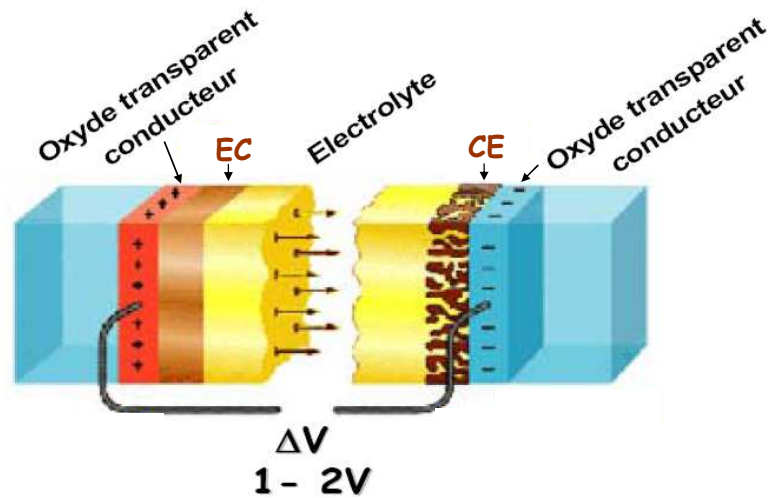


Figure I-5 : Schéma d'un système électrochrome à cinq couches [6]

## 2. Etat de l'art des systèmes électrochromes

### a. Historique

Durant les années 80, les premières idées d'applications se concentrent vers la technologie des « smart windows », autrement dit des vitrages intelligents. Ces dispositifs sont capables de contrôler les apports énergétiques solaires par modulation de la réflexion (et l'absorption) optique des vitres des bâtiments. De plus, une amélioration conséquente du confort des personnes se trouvant à l'intérieur (alternative aux climatiseurs l'été et au chauffage intensif l'hiver [7]) est mise en relief. Les « smart windows » ont des applications potentielles directement liées aux contraintes énergétiques et environnementales actuelles telles que la limitation du réchauffement climatique, la régulation des îlots de chaleur urbains ou encore la diminution d'émissions de CO<sub>2</sub>.

Le marché de l'électrochromisme est encore très limité pour de multiples raisons dont le coût, encore élevé, de production de ces systèmes et divers verrous technologiques qu'il reste à franchir. Les principaux objectifs actuels en sciences des matériaux liés à l'électrochromisme sont les suivants [8, 9]:

- La nanostructuration des films électrochromes
- La transparence optimale des conducteurs mixtes
- L'efficacité des cycles charge/décharge
- Le développement des électrolytes : conductivité ionique, stabilité aux UV, adhérence....
- La durabilité des systèmes
- La production de systèmes à larges surfaces.

Ainsi, l'apparition de systèmes électrochromes sur le marché économique est tardive par rapport à leur découverte en laboratoire. Néanmoins, ce type de revêtements fonctionnels existe dans le commerce depuis quelques années. Les quelques exemples les plus récents sont les rétroviseurs *Gentex* en 1988, les vitres de *Saint Gobain* en 2005, ou encore les hublots du *Boeing 787 Dreamliner* en 2009... Aujourd'hui, les entreprises développant ces dispositifs sont nombreuses, en voici quelques exemples : *E-Control Glass* en Allemagne, *Chromogenics* en Suède, *SAGE*, *Soladigm* et *ITN Energy System* aux Etats-Unis...

La surface de ces dispositifs a considérablement augmenté au cours de l'histoire des électrochromes.

## **b. Systèmes actuels et matériaux constitutifs**

Le choix des matériaux composant les systèmes est principalement lié à la nature du cation mobile. L'électrolyte et la couche électrochrome dépendent directement de celui-ci.

Il existe différents types d'électrolytes: gels polymères, polymères solides et céramiques. Les électrolytes polymères assurent le transport d'espèces par mécanisme de solvation/désolvation et les électrolytes céramiques par « sauts ioniques » suite à des mécanismes d'insertion/désinsertion [10-12].

### *i. Les matériaux électrochromes*

Dans le cas de systèmes dont la couche électrochrome est un matériau organique, le viologène (dérivé le 4'4'-bipyridine) [13] est régulièrement utilisé.

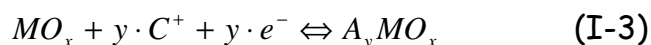
En ce qui concerne les matériaux électrochromes inorganiques, de nombreux oxydes de métaux de transition présentent des propriétés de transition optique (transparent à opaque).



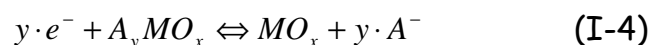
Certains sont définis comme électrochrome à coloration cathodique, c'est-à-dire se colorant lors de l'insertion de l'ion sollicité (et injection d'électron par compensation de charge). Les exemples les plus courants sont le  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Ta_2O_5$  ou  $Nb_2O_5$ . D'autres électrochromes sont à coloration anodique, se colorant lors de la désinsertion de l'ion (et extraction d'électrons). Les matériaux électrochromes anodiques les plus courants dans les systèmes actuels sont  $NiO_x$  et  $IrO_2$ . D'autres oxydes présentent des propriétés électrochromes mais avec l'inconvénient majeur de ne pas se décolorer totalement :  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ... [14]. Il est également important de citer le bleu de Prusse  $[K_3Fe(CN)_6]$  qui est un composé performant lors de l'utilisation de systèmes à mouvement de  $K^+$ .

Les mécanismes de coloration des oxydes électrochromes cathodiques et anodiques peuvent être résumés par les équations générales suivantes [15]:

Cas de coloration cathodique                      Composé coloré à l'état réduit



Cas de coloration anodique                      Composé coloré à l'état oxydé



Nous présentons ci-dessous, dans le tableau périodique des éléments, les métaux de transition dont un ou plusieurs oxydes possède(nt) des propriétés électrochromes selon leur mécanisme de coloration (anodique ou cathodique) [16].

**ELECTROCHROMIC OXIDES:**

H																						He					
Li	Be																					B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																					Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
Fr	Ra	Ac																									

Cathodic coloration  
 Anodic coloration

Tableau I-1 : Mécanisme de coloration des oxydes électrochromes [16]

Parmi ce grand nombre d'oxydes électrochromes, le trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) est le plus largement utilisé [17]. Il est clairement établi que les propriétés électrochromes de ce matériau reposent sur la formation d'un bronze de tungstène créé par l'injection d'un électron et d'un cation au centre de la maille cubique de  $\text{WO}_3$  (cf. Figure III-11) [18]. De plus, le trioxyde de tungstène peut accueillir plusieurs cations mobiles tels que  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  [19].

#### *ii. Les électrolytes organiques*

Les exemples de conducteurs ioniques organiques sont multiples. Nous pouvons citer les matrices polymériques telles que le poly(méthylméthacrylate) (PMMA) [20], l'oxyde de polyéthylène (PEO) [21] ou le NAFION (copolymère fluoré). Ces matériaux sont généralement utilisés comme électrolyte à mouvement de proton  $\text{H}^+$ . Le composé  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  [22] est utilisé comme électrolyte à mouvement de lithium.

#### *iii. Les électrolytes inorganiques*

Dans le but de développer un système tout inorganique, de plus en plus de matériaux émergent. Les exemples les plus courants concernent des oxydes, parmi lesquels :

$\text{Ta}_2\text{O}_5:n\text{H}_2\text{O}$ , le  $\text{ZrO}_2:n\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5:n\text{H}_2\text{O}$  dans le cas de systèmes à mouvement du proton  $\text{H}^+$ .

$\text{LiNbO}_3$  [23],  $\text{LiTaO}_3$  ou  $\text{MoO}_3$  [24] dans le cas de systèmes à mouvement de lithium  $\text{Li}^+$ .

Dans le cas de systèmes à mouvement de sodium, les deux composés connus sont  $\text{Na-}\beta\text{ Al}_2\text{O}_3$  (alumine  $\beta$ ) et le  $\text{NaSiCon}$  ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) [25], [26].

#### *iv. Avantages et inconvénients*

Les électrolytes à mouvement de proton, tel que l'oxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{H}$ ) sont hydratés et présentent une grande variation de conductivité ionique en fonction du degré d'hydratation, pouvant varier de  $3 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 3,92 \text{ H}_2\text{O}$  [27] à  $4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$  [28], ce qui en fait de relativement mauvais candidats. Ceci implique un réglage très précis des conditions d'élaboration et d'étanchéité, pouvant engendrer des difficultés accrues lors de l'industrialisation de ces systèmes à mouvement de proton.

Les systèmes à mouvement de lithium fonctionnent très correctement. Il existe en particulier de très bons conducteurs ioniques de  $\text{Li}^+$  mais la composition chimique de cet

élément est difficilement mesurable par les méthodes classiquement disponibles en laboratoire.

La coloration de systèmes électrochromes à mouvement de  $K^+$  est en principe possible. Néanmoins, aucune étude ne permet de confirmer le bon fonctionnement de ceux-ci. En effet, la conductivité ionique d'un électrolyte est notamment régie par la taille de l'ion mobile. La cinétique de réaction dépend fortement du rayon de l'ion et se trouve très diminuée lorsque ce rayon est important ( $\varnothing_K = 0,235 \text{ nm} > \varnothing_{Na} = 0,19 \text{ nm} > \varnothing_{Li} = 0,155 \text{ nm}$ ). L'utilisation d'ions  $K^+$  est donc plus difficile à envisager et nous n'avons pas trouvé de références significatives sur l'utilisation de l'ion  $K^+$ .

La grande majorité des électrolytes utilisés actuellement sont des polymères [29] qui présentent l'avantage d'être peu chers. Néanmoins, de nombreux polymères ne présentent pas une transparence optimale [30]. Ceci représente un inconvénient important concernant les valeurs de transmittance accessibles dans l'état transparent du dispositif. De plus, les systèmes à base de polymère présentent d'autres inconvénients tels qu'un vieillissement lors de l'exposition aux rayonnements UV, de fortes hétérogénéités en présence de courbures et un taux de rebuts important à la fabrication. De mauvaises propriétés mécaniques ont également été mises en relief [31].

L'utilisation d'électrolytes polymère solides -comparée aux gels polymères- a amélioré les dispositifs [32]. Il est probable que l'utilisation d'électrolytes céramiques apportera à nouveau une amélioration conséquente.

Un souci de fabrication de ces systèmes multi-couches basés sur un électrolyte polymère (gel ou solide) est à considérer. En effet, les applications industrielles électrochromes connues mettent en jeu des techniques de synthèse différentes pour l'électrolyte et le reste des couches. Deux méthodes sont utilisées pour incorporer l'électrolyte au reste du dispositif: l'injection et la co-lamination. Dans le premier cas, un gel est introduit par injection [33] et dans le second, l'électrolyte polymère solide est co-laminé entre une plaque revêtue d'une électrode et de la contre-électrode et une plaque revêtue d'une électrode et de la couche électrochrome.

L'utilisation d'un procédé d'incorporation de l'électrolyte différent du procédé de synthèse des autres couches génère une rupture du processus de fabrication et donc des coûts élevés, une maintenance lourde... Ensuite, des défauts optiques sont souvent observés au niveau de l'interface entre l'électrolyte polymère et ses couches adjacentes. En effet,

l'injection du gel et la co-lamination du polymère solide peuvent respectivement créer des bulles ou des défauts d'adhérence.

Il est donc tout à fait souhaitable de développer des dispositifs « tout céramiques ».

### **3. Contexte de l'étude**

L'objectif à long terme du projet dans lequel s'inscrit ce travail de thèse est de former un système électrochrome dédié à une application de type rétroviseur extérieur asphérique anti-éblouissement. Ce projet est réalisé dans le cadre d'une collaboration entre la société Samvardhana Motherson Reflected et l'Institut Jean Lamour. La Figure I-6 est un exemple de rétroviseur intérieur du même type.



Figure I-6 : Rétroviseur intérieur électrochrome

Afin d'éviter les inconvénients associés à l'électrolyte sous forme de gel, ces travaux de thèse visent au développement d'un système « tout céramique » synthétisé par pulvérisation cathodique magnétron.

### **4. Choix des composants**

Le système que nous cherchons à développer est « tout solide » inorganique et utilise la mobilité de l'ion sodium  $\text{Na}^+$ . Ces spécificités représentent des différences majeures par rapport aux systèmes existants. Le choix des matériaux constitutifs est donc un enjeu essentiel impliquant de nombreuses nouveautés vis-à-vis des composants actuels.

#### **a. Electrodes conductrices transparentes**

Les électrodes conductrices électroniques transparentes, situées de part et d'autre du système, permettant d'établir une différence de potentiel au sein du système, sont des oxydes

de zinc dopés à l'aluminium. Depuis plusieurs années, ce matériau suscite un travail de recherche absolument remarquable. Effectivement, les propriétés physico-chimiques de ZnO : Al répondent parfaitement aux applications visées en tant que couche conductrice transparente. Il s'agit d'oxydes conducteurs transparents représentant une alternative aux électrodes d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ )) actuellement les plus utilisées. Ce matériau constituant les deux couches externes a été étudié de manière détaillée. Cependant, de fortes hétérogénéités latérales de conduction électronique ont été détectés tel que le montre la Figure I-7.

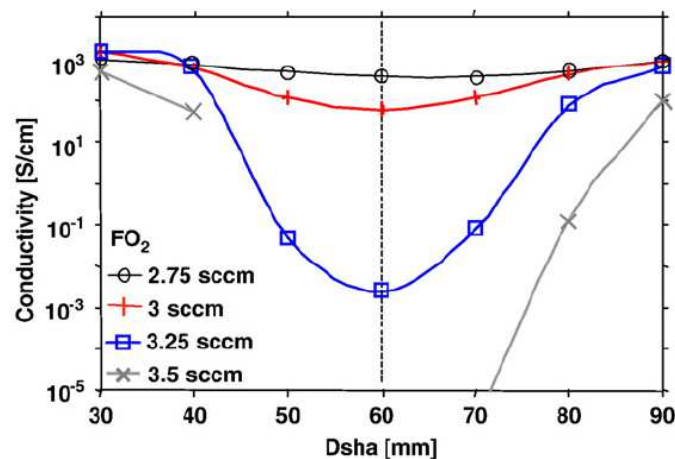


Figure I-7 : Conductivité électronique de films ZnO :Al en fonction de la position du substrat par rapport à l'axe du magnétron (Dsha) pour différents débits d'oxygène ( $\text{FO}_2$ ) [34]

La compréhension de l'origine de ces inhomogénéités fait l'objet du travail mené au cours du chapitre IV.

## b. Electrolyte

Lors d'un travail de thèse antérieur à celui-ci [35], le développement de la couche électrolyte du système a été assuré sur de larges surfaces. La synthèse du NaSICon (Sodium Super Ionic Conductor -  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) a été développée au laboratoire sous forme de couches minces. Cet électrolyte comporte plusieurs propriétés bien définies : une conduction purement ionique d'ions sodium et une transparence élevées n'altérant pas celles de l'ensemble de l'empilement. La possibilité de quantifier la teneur en élément sodium par les méthodes d'analyses chimiques classiquement disponibles en laboratoire est un avantage

remarquable par rapport aux systèmes utilisant des ions lithium. De plus, le NaSICON s'est avéré être un bon conducteur ionique sur une large gamme de composition chimique autour de la valeur indiquée plus haut et les états structuraux de ce composé s'étendent d'un état amorphe à un état très bien cristallisé.

### c. Couche électrochrome (EC)

Le matériau électrochrome est l'oxyde de tungstène  $WO_3$ , dont les propriétés optiques réversibles sont maintenant bien connues. Ce composé est le matériau électrochrome le plus utilisé à l'échelle du laboratoire et de l'industrie. Lors de l'insertion d'ions sodium, cette couche transite d'un état transparent à absorbant (bleu) comme il est possible d'observer sur la Figure I-8.

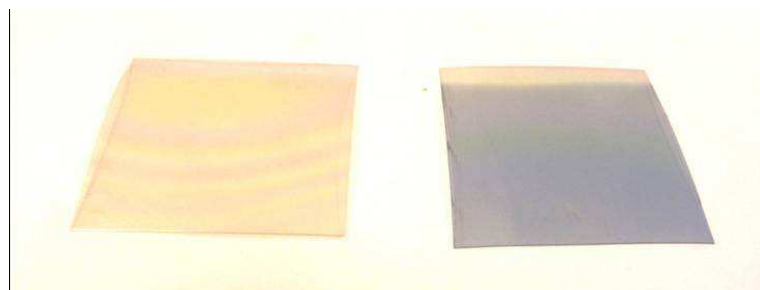


Figure I-8 : Photographie de films électrochromes de  $WO_3$  désinséré (transparent) à gauche et inséré (absorbant) à droite - Cyclage réalisé en solution aqueuse de NaCl à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  avec une polarisation de  $\pm 2V$  pendant 1 minute et 20 secondes

De plus, lors des travaux précédents, le taux de coloration de  $WO_3$  s'est avéré meilleur lors de l'utilisation d'ions  $Na^+$  comparé aux ions  $H^+$  comme le décrit la Figure I-9.

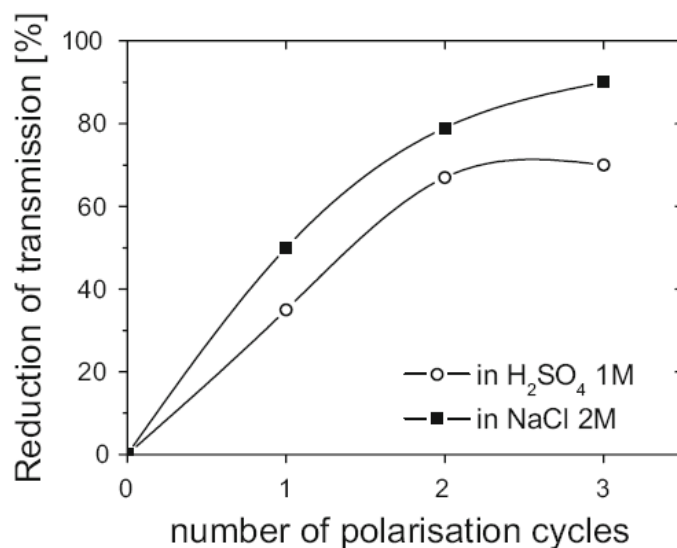


Figure I-9 : Evolution de la réduction de transmittance optique lors des premiers cycles de polarisation de  $WO_3$  placé dans des solutions aqueuses de  $H_2SO_4$  et  $NaCl$  pour un temps de polarisation de 120s à -2V et 60s à 2V [26]

#### d. Contre électrode

Le développement de la contre-électrode est un des objectifs de cette étude. Ce matériau est l'ultime couche à définir pour obtenir l'ensemble des couches du système électrochrome recherché. Ce travail fera l'objet du chapitre III.

## Références du chapitre 1

- [1] J. R. Platt, « Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 34, n° 3, p. 862-863, 1961.
- [2] S. K. Deb, « A novel electrophotographic system », *Applied Optics*, vol. 8, n° 1, p. 192-195, 1969.
- [3] C. Bechinger, S. Ferrere, A. Zaban, J. Sprague et B. A. Gregg, « Photoelectrochromic windows and displays », *Nature*, vol. 383, p. 608-610, 1996.
- [4] I. Riess, « Mixed ionic-electronic conductors—material properties and applications », *Solid State Ionics*, vol. 157, n° 1-4, p. 1-17, 2003.
- [5] M. Klingler, W. F. Chu et W. Weppner, « Three-layer electrochromic system », *Solar energy materials and solar cells*, vol. 39, n° 2-4, p. 247-255, 1995.
- [6] C. G. Granqvist, E. Avendano et A. Azens, « Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances », *Thin Solid Films*, vol. 442, n° 1-2, p. 201-211, 2003.
- [7] C. G. Granqvist, « Electrochromics for energy efficiency and indoor comfort », *Pure applied chemistry*, vol. 80, n° 11, p. 2489-2498, 2008.
- [8] C. G. Granqvist, P. C. Lansåker, N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson et E. Avendano, « Progress in chromogenics: new results for electrochromic and thermochromic materials and devices », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, n° 12, p. 2032-2039, 2009.
- [9] C. G. Granqvist, « Oxide electrochromics : why, how, and whither », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, n° 2, p. 203-208, 2008.
- [10] M. Armand, « Solid electrolytes: general principles, characterization, materials, applications », Paul Hagenmuller and W. Van Gool. New York: Academic Press, 1978.
- [11] D. Baril, C. Michot et M. Armand, « Electrochemistry of liquids vs. solids: polymer electrolytes », *Solid State Ionics*, vol. 94, n° 1-4, p. 35-47, 1997.
- [12] D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, M. B. Armand, P. G. Bruce, M. Forsyth, B. Scrosati et W. Wieczorek, « Polymer electrolytes », Energy Materials, John Wiley & Sons, UK, 2011.
- [13] R. J. Mortimer, « Organic electrochromic materials », *Electrochimica Acta*, vol. 44, p. 2971-2981, 1999.
- [14] D. T. Gillaspie, R. C. Tenent et A. C. Dillon, « Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, n° 43, p. 9585-9592, 2010.
- [15] K. Bange, « Colouration of tungsten oxide films: a model for optically active coatings », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 58, p. 1-131, 1999.
- [16] C. G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G. A. Niklasson, D. Ronnow, M. Strømme Mattson, M. Veszeli et G. Vaivars, « Recent advances in electrochromics for smart windows applications », *Solar Energy*, vol. 63, n° 4, p. 199-216, 1998.
- [17] S. K. Deb, « Opportunities and challenges in science and technology of WO<sub>3</sub> for electrochromic and related applications », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, p. 245-258, 2008.
- [18] C. G. Granqvist, Handbook of inorganic electrochromic materials, Elsevier Amsterdam, 1995.
- [19] A. Hjelm, C. G. Granqvist et J. M. Wills, « Electronic structure and optical properties of WO<sub>3</sub>, LiWO<sub>3</sub>, NaWO<sub>3</sub> and HWO<sub>3</sub> », *Physical Review B*, vol. 54, n° 4, p. 2436-2445, 1996.



- [20] H. Ericson, C. Svanberg, A. Brodin, A.M. Grillone, S. Panero, B. Scrosati et P. Jacobsson, « Poly (methyl methacrylate)-based protonic gel electrolytes: a spectroscopic study », *Electrochimica acta*, vol. 45, n<sup>o</sup>. 8-9, p. 1409–1414, 2000.
- [21] C. G. Granqvist, « Electrochromic devices », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, p. 2907-2912, 2005.
- [22] L. Bandara, M. Dissanayake et B. E. Mellander, « Ionic conductivity of plasticized (PEO)-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> electrolytes », *Electrochimica acta*, vol. 43, n<sup>o</sup>. 10-11, p. 1447–1451, 1998.
- [23] R. B. Goldner, T. E. Hass, G. Seward, K. K. Wong, P. Norton, G. Foley, G. Berera, G. Wei, S. Schulz et R. Chapman, « Thin film solid state ionic materials for electrochromic window glass », *Solid State Ionics*, vol. 28-30, p. 1715-1721, 1988.
- [24] C. G. Granqvist, S. Green, G. A. Niklasson, N. R. Mlyuka, S. von Kraemer et P. Georén, « Advances in chromogenic materials and devices », *Thin Solid Films*, vol. 518, n<sup>o</sup>. 11, p. 3046–3053, 2010.
- [25] J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong et J. A. Kafalas, « Fast Na<sup>+</sup> ion transport in skeleton structures », *Materials Research Bulletin*, vol. 11, n<sup>o</sup>. 2, p. 203-220, 1976.
- [26] D. Horwat, J. F. Pierson et A. Billard, « Towards a thin films electrochromic device using NaSICON electrolyte », *Ionics*, vol. 14, n<sup>o</sup>. 3, p. 227-233, 2007.
- [27] R. C. T. Slade, J. Barker et T. K. Halstead, « Protonic conduction and diffusion in the hydrous oxides V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O and CeO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O », *Solid State Ionics*, vol. 24, n<sup>o</sup>. 2, p. 147-153, 1987.
- [28] A. Kishimoto, T. Nanba et T. Kudo, « Spin-coated Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O films derived from peroxy poly-tantalate solution », *Solid State Ionics*, vol. 40-41, n<sup>o</sup>. 2, p. 903-905, 1990.
- [29] J. Y. Song, Y. Y. Wang et C. C. Wan, « Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries », *Journal of power sources*, vol. 77, n<sup>o</sup>. 2, p. 183–197, 1999.
- [30] D. R. Rosseinsky et R. J. Mortimer, « Electrochromic systems and the prospects for devices », *Advanced Materials*, vol. 13, n<sup>o</sup>. 11, p. 783–793, 2001.
- [31] P. R. Somani et S. Radhakrishnan, « Electrochromic materials and devices: present and future », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, n<sup>o</sup>. 1, p. 117–133, 2003.
- [32] M. A. De Paoli, A. F. Nogueira, D. A. Machado et C. Longo, « All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances », *Electrochimica acta*, vol. 46, n<sup>o</sup>. 26-27, p. 4243–4249, 2001.
- [33] F. Piroux, G. Mathey, E. Valentin, S. Dubrenat, P. Chaussade et F. Rigal, « Electrochromic system on a plastic substrate », U.S. Patent EP 1 952 194 B, 2010.
- [34] D. Horwat et A. Billard, « Effects of substrate position and oxygen gas flow rate on the properties of ZnO: Al films prepared by reactive co-sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 515, n<sup>o</sup>. 13, p. 5444–5448, 2007.
- [35] D. Horwat, « Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de filmsminces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NASICON », Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.



**CHAPITRE 2 :**  
**Technique de synthèse et de**  
**caractérisation des films minces**

## **Introduction**

De nombreuses techniques d'élaboration de couches minces existent de nos jours et ont été particulièrement développées ces dernières décennies, essentiellement du fait du développement de la microélectronique. Celles-ci se répartissent en quatre catégories : méthodes par voie physique en phase vapeur (PVD), par voie chimique en phase vapeur (CVD), électrochimique (électrodéposition) et enfin par transformation sol-gel (spin et dip-coating). Ce travail de thèse est axé sur le développement d'un système électrochrome, multicouches, obtenu exclusivement par pulvérisation cathodique magnétron, technique appartenant aux méthodes PVD. Celles-ci se décomposent en sous catégories, selon la méthode d'obtention de la vapeur métallique : par voie thermique dans le cas de dépôts par évaporation, par ablation laser ou assistées par un plasma (collisions) comme dans le cas de la pulvérisation cathodique.

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, les caractéristiques de la pulvérisation cathodique en précisant les particularités intéressantes pour la présente étude. Ensuite, les diverses techniques de caractérisation utilisées pour définir les propriétés physico-chimiques des couches minces synthétisées seront présentées dans une seconde partie.

Diverses techniques de caractérisation sont utilisées et explicitées dans ce chapitre. La méthode 4 pointes permet d'obtenir des informations sur la conductivité électronique des couches, la diffraction des rayons X sur les aspects structuraux, la microscopie électronique à balayage sur les aspects morphologiques. La spectroscopie de dispersion d'énergie de photon X (EDS) et la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford caractérisent les aspects chimiques et la spectrophotométrie donne accès aux propriétés optiques. Avec la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) il est possible d'accéder à la structure électronique et d'obtenir des informations sur l'état de liaison des éléments chimiques constitutifs du matériau analysé. Enfin, les analyses électrochimiques sondent la capacité d'un matériau à insérer de façon réversible des ions.

### **1. Technique d'élaboration**

La pulvérisation cathodique est une technique d'élaboration assistée par plasma, courante dans le secteur de la science des matériaux, et plus particulièrement pour l'élaboration de couches minces [1]. Elle est utilisée dans de nombreux domaines tels que la

microélectronique, l'optique [2], le magnétisme... et permet de déposer une grande variété de matériaux très différents : alliages métalliques [3], oxynitrides [4], oxydes [5], nitrides [6]...

### a. Principe général du fonctionnement de la pulvérisation cathodique

Le principe général de fonctionnement de la pulvérisation cathodique repose sur le bombardement d'une source, appelée cible, par des ions énergétiques. Les atomes de la cible sont éjectés (pulvérisés) depuis la surface de celle-ci créant alors une vapeur du matériau pulvérisé. Cette étape est suivie par une condensation de cette vapeur sur les surfaces solides qu'elle rencontre : parois du réacteur, échantillon(s) à revêtir [7].

Les figures II-1 (a) et (b) sont les représentations du principe de pulvérisation cathodique.

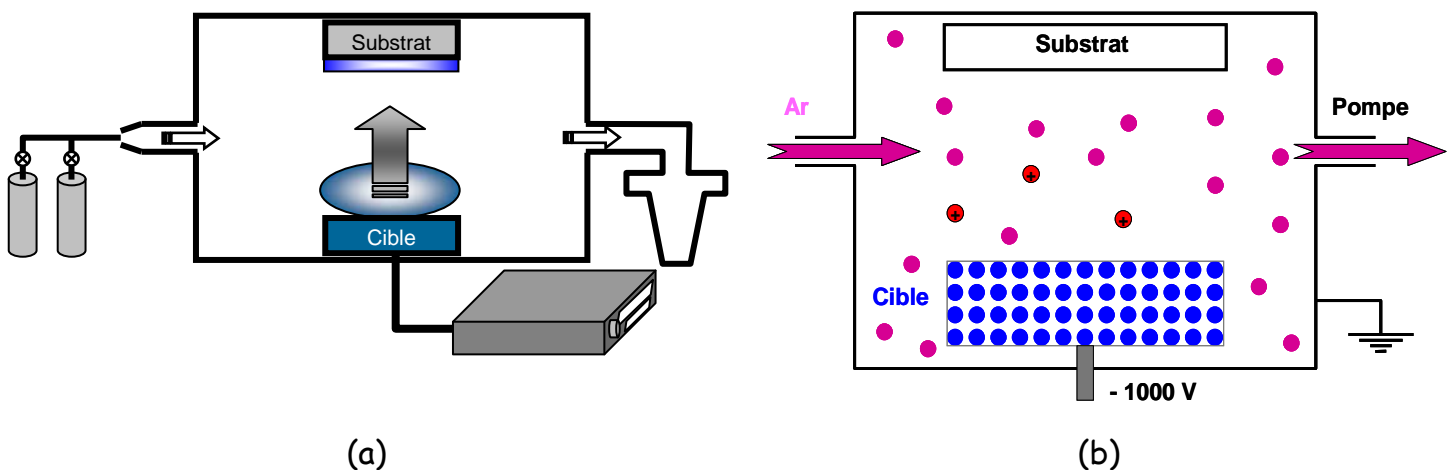


Figure II-1 : Représentation schématique (a) simplifiée et (b) détaillée du principe de la pulvérisation cathodique

Comme le décrit la figure II-1, trois étapes bien distinctes ont lieu :

- création d'une vapeur métallique
- transfert en phase gazeuse du matériau à déposer vers le substrat
- condensation et croissance de la couche mince

Ces phénomènes sont possibles grâce à une pression réduite dans l'enceinte de pulvérisation obtenue à l'aide d'un système de pompage puis par introduction d'une microfuite de gaz rare (généralement l'argon). Une différence de potentiel est appliquée entre la cible (source de matière) à pulvériser (cathode) et les parois de l'enceinte ; elle permet la création d'une décharge [8]. Une faible fraction des atomes du gaz est ionisée, on parle alors

de génération d'un plasma. Le potentiel négatif imposé à la cible provoque l'émission d'électron par effet de champ et l'ionisation des atomes du gaz rare en cations ( $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+$ ). Les ions  $\text{Ar}^+$  sont alors accélérés vers la cible du fait de leur polarité positive. Ils viennent bombarder la cible et provoquent la pulvérisation des atomes la composant. La génération des cations est accompagnée d'une libération d'électrons libres dans l'enceinte. Des électrons sont également émis lors de l'impact des ions sur la surface de la cible.

*i. Création de la vapeur métallique, neutres énergétiques et entretien de la décharge*

Sous l'effet du champ électrique, les électrons libres sont accélérés et, par collision, vont ioniser d'autres atomes du gaz inerte plasmagène (généralement de l'argon). Un plasma est alors formé. Les ions  $\text{Ar}^+$  créés au sein de la décharge sont accélérés et viennent bombarder la cible à pulvériser. Par transfert de leur quantité de mouvement, des atomes de la cible sont éjectés.

Selon l'énergie des ions incidents et le matériau à pulvériser, les phénomènes décrits sur la Figure II-2 auront lieu avec des probabilités variables:

- implantation d'ions incidents à la surface de la cible
- réflexion d'ions incidents sous forme de neutres énergétiques
- émission d'électrons secondaires
- éjection d'atomes de la cible (pulvérisation)

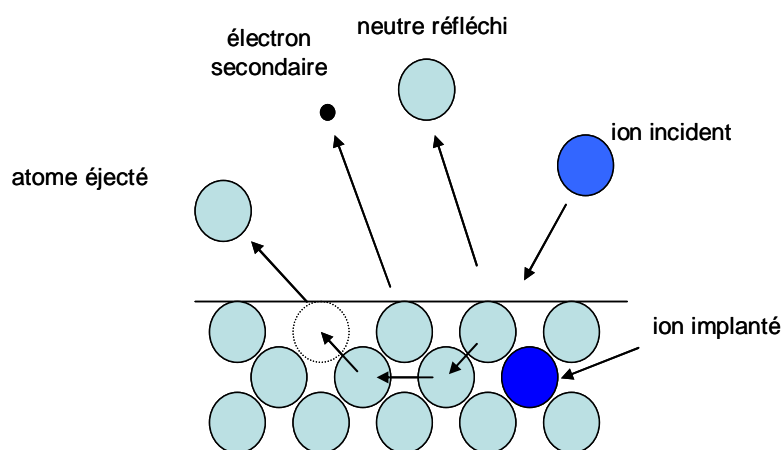


Figure II-2 : Interaction ion incident - surface de la cible

Un ion entrant en collision avec la cible transmet son énergie cinétique à celle-ci et repousse l'atome percuté. Le phénomène de pulvérisation n'a lieu que lorsqu'une cascade de collisions permet l'éjection d'un atome de surface.

Un rendement de pulvérisation ( $Y$ ) est défini par le rapport du nombre moyen d'atomes pulvérisés par ion incident :

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{E}{E_0} \quad (\text{II-1})$$

Où:

$\alpha$  : taux d'ionisation défini tel que :  $\alpha = \frac{n_i}{n_0 + n_i}$

$n_i$  : densité de particules ionisées

$n_0$  : densité de particules neutres

$m_1$  : masse de l'ion incident (g)

$m_2$  : masse de l'atome à pulvériser (g)

$E$  : énergie de bombardement (eV)

$E_0$  : énergie de liaison du matériau (eV)

Le phénomène de rétrodiffusion des ions sous forme de neutres énergétiques est important car il influe sur la morphologie des films synthétisés. Celle-ci peut avoir un impact important sur les propriétés des couches obtenues.

Un autre phénomène important est l'émission d'électrons secondaires, il permet d'ioniser les atomes de gaz rare par collision, et ainsi d'entretenir la décharge. Cette émission est caractérisée par un coefficient d'émission électronique secondaire ( $\gamma$ ), nombre d'électrons émis par ion incident. Elle peut être stimulée par l'énergie cinétique de l'ion incident (émission cinétique) ou par l'énergie d'ionisation ( $E_i$  - émission potentielle) de l'ion incident. Dans le cas d'énergies cinétiques inférieures à 1 keV, la part cinétique de l'émission est faible et  $\gamma_{\text{cin}} < 0,1$ . L'émission potentielle nécessite que  $E_i$  excède le double du travail de sortie du matériau de cible ( $\phi$ ) et s'exprime empiriquement pour la plupart des ions par :

$$\gamma_{\text{pot}} = 0,032 \cdot (0,78 \cdot (E_i - 2\phi)) \quad (\text{II-2})$$

### ii. Transport en phase gazeuse

Lors du transport de la cible au substrat, les atomes émis de la cible peuvent subir des collisions avec les atomes du gaz porteur. Le nombre de collision  $n$  dépend linéairement de la pression de travail comme l'indique l'expression suivante [9]:

$$n = \frac{d \cdot P \cdot \sigma}{k_B \cdot T_G} \quad (\text{II-3})$$

Où :  $d$  : distance parcourue (m)

$P$  : pression de travail (Pa)

$\sigma$  : section efficace de collision pour des sphères rigides (m<sup>2</sup>)

$k_B$  : constante de Boltzmann (1,38065. 10<sup>-23</sup> J K<sup>-1</sup>)

Il en découle un libre parcours moyen  $\lambda$  (m), défini par la distance parcourue entre deux collisions [10]:

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T_G}{\sqrt{2}(\pi \cdot r_g^2 + \pi \cdot r_c^2)P} \quad (\text{II-4})$$

Où :  $T_G$  : température du gaz (K)

$r_g$  et  $r_c$  : rayons atomiques des atomes de gaz et de la cible (m)

Le nombre de collisions  $n$  augmente donc linéairement avec la pression et la distance cible-substrat  $d_{c-s}$ . De plus, l'énergie cinétique des espèces arrivant sur le substrat  $E_p$  dépend du nombre de collisions  $n$  et, par conséquent, de la pression. L'équation (II-5) [9] exprime la perte énergétique des espèces au cours du transfert entre la cible et le substrat.

$$E_{kf} = E_{ki} \exp\left(-\frac{\mu d}{\lambda}\right) \quad (\text{II-5})$$

Où :  $\mu$  : rapport de masse entre les particules du gaz et pulvérisées

$E_{ki}$ ,  $E_{kf}$  : énergie des particules avant et après la collision

$\lambda$  : libre parcours moyen

### iii. Germination, croissance et morphologie

Le contrôle morphologique des films est important lors du développement d'un système électrochrome. En effet, un système électrochrome est constitué de matériaux de natures et de morphologies différentes. L'électrolyte et les électrodes requièrent une morphologie dense afin d'assurer une bonne conductivité ionique ou électronique. Au



contraire, le matériau électrochrome et la contre-électrode doivent présenter une morphologie ouverte dans le but de permettre un bon mécanisme de cyclage (insertion/désinsertion) électrochimique.

Les modes de croissance initiaux (premiers nanomètres) des couches sont bien distincts, ils dépendent des énergies de surface du substrat et de la couche, et de la température. Dans un cas, les liaisons avec les atomes du substrat sont privilégiées, alors la croissance se fait couche atomique par couche atomique (homoépitaxie – morphologie dense). Au contraire lorsque les liaisons entre adatoms sont privilégiées, il y a formation de clusters indépendants les uns des autres en îlots qui par la suite se rejoignent et coalescent (morphologie poreuse).

Le modèle de structure de zone de *Thornton* original [11] est une classification des morphologies de couches minces pour des épaisseurs supérieures aux premiers stades de croissance en fonction du rapport de température  $T_s/T_m$  et de la pression. Le paramètre température est lié aux processus de diffusion, surfacique ou volumique, qui influence l'arrangement atomique. La pression, quant-à elle, est liée au nombre de collisions dans le plasma et donc indirectement à l'énergie des espèces qui atteignent la couche en croissance (atomes pulvérisés et ions négatifs réfléchis).

Ce modèle a été modifié par *Anders* [12] afin de mieux tenir compte de l'influence des mécanismes de condensation énergétique sur la morphologie des couches minces synthétisées (cf. Figure II-3).

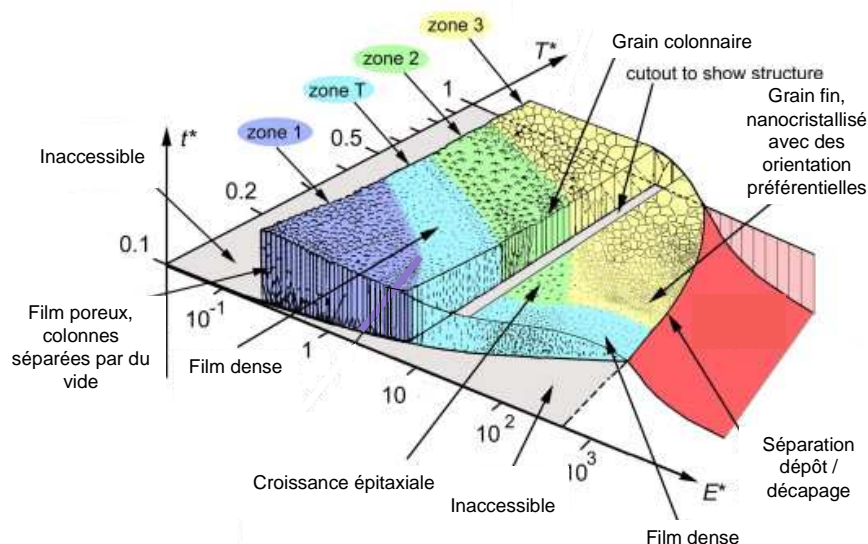


Figure II-3 : Modèle de structure de zone décrivant la morphologie des films minces en fonction de la température et de l'énergie des ions du plasma [12]

Quatre zones de morphologies différentes sont accessibles, en fonction de l'énergie ionique  $E^*$  et de la température  $T^*$  :

- Zone 1 : colonnaire et poreuse (faible diffusion des adatoms - colonnes formées de nanograins de quelques nm ou amorphes et séparées par « du vide »)
- Zone T : nanocolonnaire, dense ou amorphe dense
- Zone 2 : colonnaire et dense (diffusion superficielle importante)
- Zone 3 : dense, taille de grain grossière (diffusion volumique)

$E^*$  est directement relié au déplacement des espèces et au processus de réchauffement liés à l'énergie cinétique des particules pulvérisées et  $T^*$  est définie comme suit :

$$T^* = T_h + T_{pot} = \left( \frac{T_{film}}{T_{fusion}} \right) + \left( \frac{E_c + (E_i - \phi)}{k_B \cdot N_{mobile}} \right) \quad (\text{II-6})$$

Où :  $E_c$  : énergie de cohésion de la cible

$E_i$  : énergie d'ionisation des ions

$N_{mobile}$  : nombre de particules en mouvement

### **b. Nature du courant imposé à la cible**

La nature de la cible à pulvériser impose la fréquence du courant à appliquer. Lors de l'utilisation d'une cible de matériaux conducteurs, tels que, dans ces travaux, de zinc/aluminium, de cobalt ou de tungstène, un courant continu (DC) peut être utilisé si la cible n'est pas contaminée par une couche isolante (ex. :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dans le cas d'une cible de matériaux isolants, comme les céramiques telles que  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , il est nécessaire d'utiliser des courants pulsés à moyennes ou hautes fréquences de façon à éviter l'apparition d'arcs électriques dus au caractère diélectrique des matériaux céramiques [13]. L'utilisation de courants pulsés repose sur le principe de la fréquence : il existe, dans ce cas, un « temps ON » pendant lequel la décharge est allumée ( $t_{on}$ ) et un « temps OFF » pendant lequel la décharge est éteinte ( $t_{off}$ ). Durant le  $t_{on}$ , les particules chargées positivement (ions) s'accumulent à la surface du matériau isolant. Le prolongement de ce phénomène conduirait au claquage diélectrique de la surface de la cible et à l'extinction de la décharge. Au contraire, durant la phase  $t_{off}$ , ces particules sont neutralisées par des électrons de la phase plasma

comme décrit sur la Figure II-4. La cible est alors à nouveau disponible pour une période de pulvérisation sans encombre.

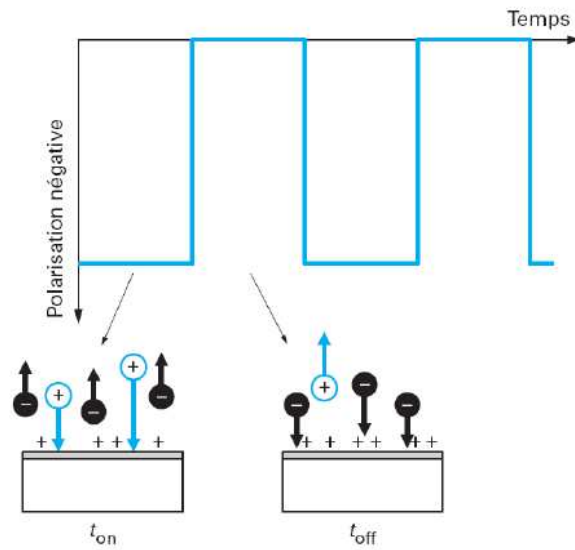


Figure II-4 : Schéma de circulation des charges lors d'un dépôt sous courant pulsé [7]

### c. Dispositif magnétron

Un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses, peut être ajouté au système de pulvérisation cathodique. La figure II-5 est une représentation détaillée de ce dispositif.

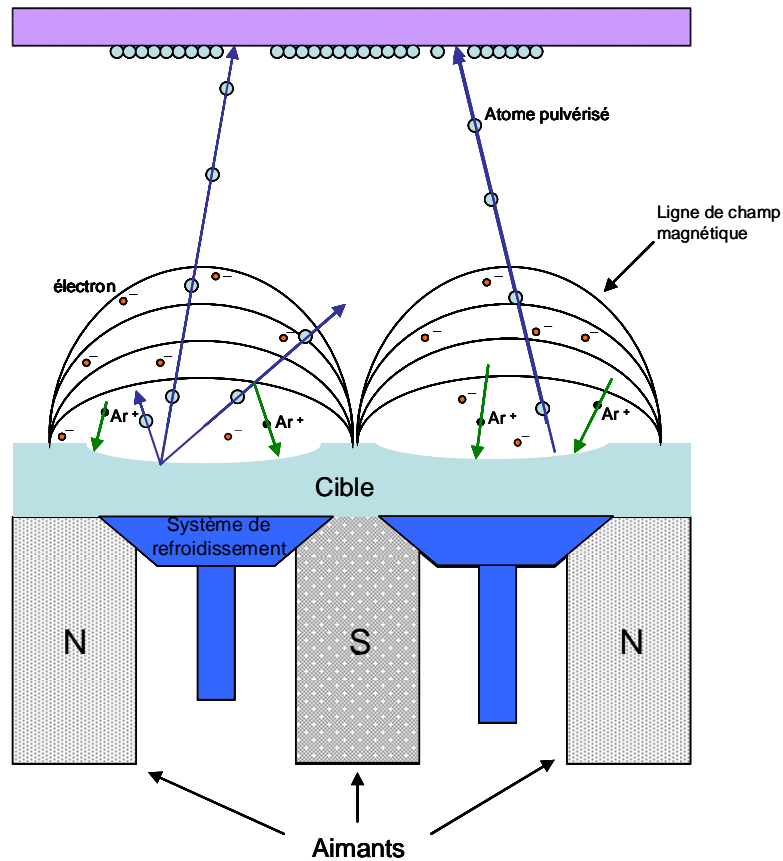


Figure II-5 : Schéma du dispositif magnétron

Cette configuration particulière génère un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique au-dessus de la cible à pulvériser. De ce fait, une force de Lorentz ( $F = q \cdot E \cdot B$ ) est appliquée aux espèces chargées du plasma. Les ions  $Ar^+$ , dont la masse est importante, seront peu sensibles à cette force et leur trajectoire sera peu modifiée. Au contraire, les électrons secondaires, dont la masse est faible, vont subir cette force et vont tendre à s'enrouler autour des lignes de champ magnétique. Ces électrons vont donc pouvoir parcourir des distances plus importantes, ce qui permettra l'entretien du plasma de manière significative [14], [15]. Ainsi, la probabilité de collisions  $Ar - e^-$ , et donc la vitesse de pulvérisation du matériau, augmentent [16].

En comparaison avec la pulvérisation diode, le dispositif magnétron est un avantage considérable. Dans le cas d'une configuration diode, pour maintenir un taux de collisions, et donc d'ionisation élevé, il est nécessaire d'augmenter significativement la pression de travail, ce qui freine les ions  $Ar^+$  et réduit la vitesse de dépôt. De plus, un travail à basse pression peut être privilégié et offre ainsi la possibilité de synthétiser des films de morphologies denses.

Une intensité minimisée est également envisageable et permet de limiter les dépenses énergétiques.

#### **d. Pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive**

La pulvérisation cathodique en mode réactif est très largement utilisée pour synthétiser des revêtements céramiques à partir de cibles métalliques. Ce mode de pulvérisation est obtenu lorsqu'un gaz chimiquement réactif est introduit dans l'enceinte, en supplément, ou remplacement du gaz porteur. Les atomes de gaz réagissent avec la surface de la cible, les parois du réacteur et le film en croissance. Une certaine quantité de ce gaz réagit également avec les atomes de la cible pulvérisée. Ces conditions permettent de former des céramiques telles que des oxydes, des nitrures, des borures... en introduisant de l' $O_2$ , du  $N_2$  ou  $B_2H_6$ , respectivement. Les couches minces de matériaux céramiques peuvent ainsi être obtenues à température ambiante, ce qui n'est pas évident avec d'autres techniques de dépôts de couches minces [17], [18]. Il est également possible de maintenir au niveau des films la composition de la surface d'une cible céramique ou encore de compenser les pertes en éléments légers au cours du transport en phase gazeuse [19].

Lors de l'utilisation du mode réactif, des phénomènes non linéaires sont mis en jeu. En effet, l'apparition d'une zone instable de transition entre les deux régimes de pulvérisation (élémentaire et de composé) peut se manifester pour les systèmes de réactivité suffisamment élevée (ex. Ti-O, Al-O, Zr-O...) et créer une boucle d'hystérésis. La formation d'une couche de composé (fine couche céramique) à la surface de la cible est à l'origine de ce phénomène. Deux phénomènes entrent alors en compétition : la pulvérisation de la cible et sa contamination. Cette instabilité est visible sur les courbes corrélant les principaux paramètres de la pulvérisation cathodique (pression partielle (ou totale) de gaz, vitesse de dépôt, tension de décharge...) en fonction du débit de gaz réactif introduit dans l'enceinte. La Figure II-6 schématise l'évolution de la pression partielle de gaz réactif en fonction du débit de gaz réactif dans le cas d'un système chimique à forte réactivité.

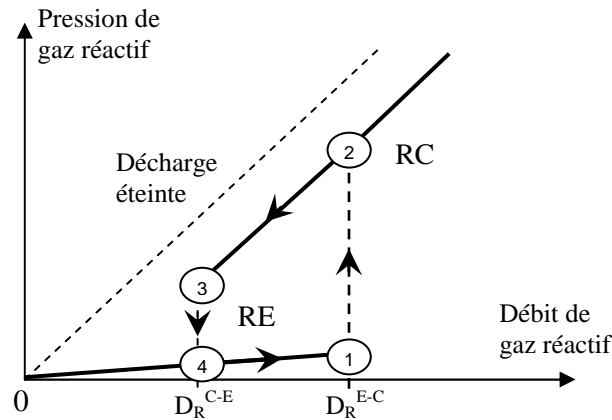


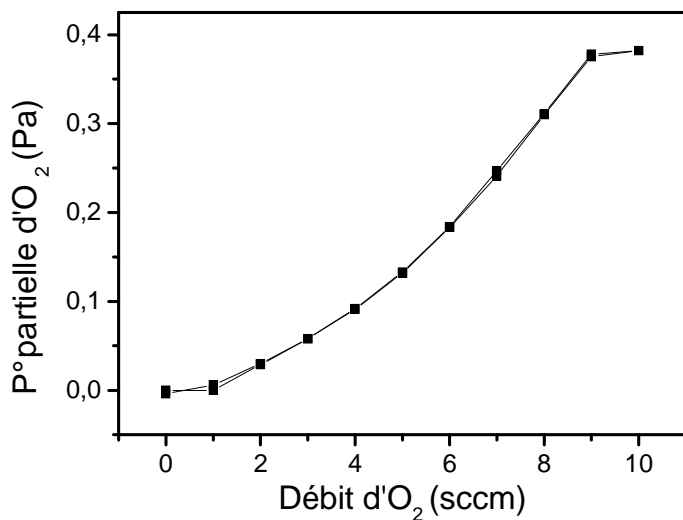
Figure II-6 : Instabilité de l'évolution de la pression partielle de gaz réactif en atmosphère réactive [7]

Lors de dépôts en mode réactif, une portion du gaz réactif interagit avec les atomes pulvérisés au niveau des diverses surfaces disponibles (parois du réacteur, surface de l'échantillon, surface de la cible) et avec la vapeur pulvérisée. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Getter. L'autre portion est évacuée par le groupe de pompage du système.

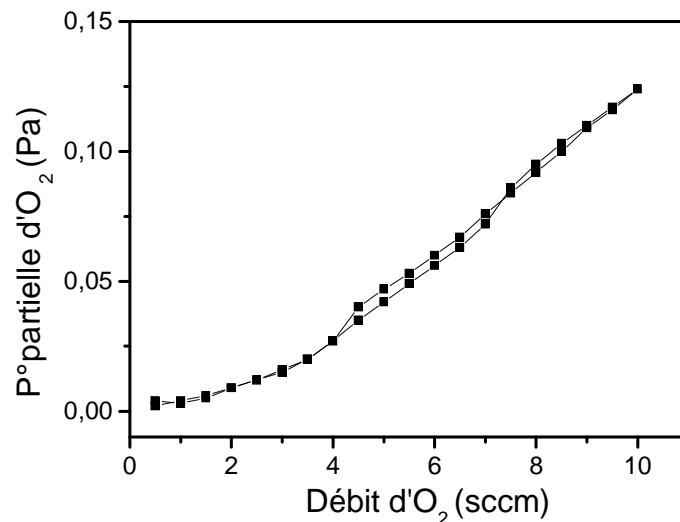
Pour des débits faibles de gaz réactif, l'introduction de gaz réactif ne provoque pas d'importants changements des paramètres électriques ni de la composition chimique de la surface de la cible par rapport à un dépôt effectué en conditions non réactives. Le film déposé s'enrichit légèrement en élément non métallique (atomes constitutifs du gaz réactif) et la cible conserve un caractère métallique. Ainsi, cette phase est appelée régime de pulvérisation métallique (ou élémentaire).

Pour un débit critique de gaz réactif, la teneur en élément réactif de la surface de la cible et la pression partielle du gaz réactif sont considérablement augmentées de manière brusque. Cette valeur de débit de gaz correspond à l'une des limites de la zone instable ( $D_R^{E-C}$ ). Au-delà de cette valeur, une évolution linéaire s'établit entre la pression partielle et le débit de gaz réactif. Ce domaine correspond au régime de pulvérisation de composé. Dans ce domaine, des films de composés stoechiométriques sont formés. Lors de la diminution du débit de gaz réactif depuis ce domaine, la couche céramique à la surface de la cible se déstabilise au débit critique ( $D_R^{C-E}$ ). La décontamination de la cible se produit par pulvérisation et la pression partielle du gaz réactif chute. Cette diminution brusque correspond à la limite basse de la zone d'instabilité.

La Figure II-7 représente les « courbes caractéristiques » de deux systèmes synthétisés en milieu réactif lors de ce travail.



(a)



(b)

Figure II-7 : Courbes des pressions partielles d'u gaz réactif (O<sub>2</sub>) en fonction du débit introduit pour le système (a) W - O et (b) Zn - O

On observe sur ces courbes l'absence d'hystérésis dans les deux cas. Cela nous informe sur la bonne stabilité de pulvérisation de ces systèmes vis-à-vis de l'oxygène.

### e. Dispositif expérimental

La Figure II-8 est une représentation schématique de l'enceinte de pulvérisation utilisée dans le cadre de cette thèse.

Une des particularités, néanmoins courante, est une configuration dans laquelle il existe deux cibles excentrées par rapport à l'axe du porte-substrats. Ce montage permet de pulvériser une ou deux cibles en simultané (co-pulvérisation). L'utilisation de deux cibles offre la possibilité de synthétiser des systèmes plus complexes, de contrôler plus facilement les compositions chimiques souhaitées en adaptant les courants imposés aux cathodes. Les cibles sont excentrées par rapport à l'axe du porte-substrat mis en rotation afin d'assurer une homogénéité en épaisseur et en composition [20].

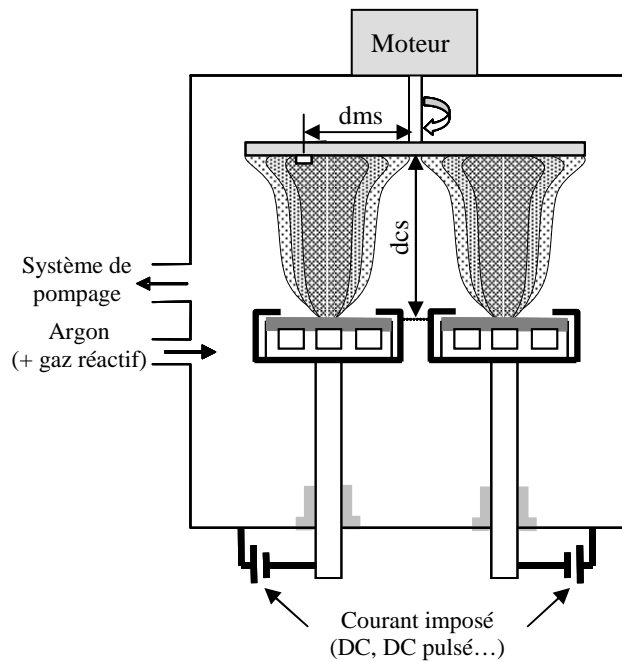


Figure II-8 : Schéma de l'enceinte PVD magnétron en co-pulvérisation utilisée pour cette étude

La distance entre la cible et le substrat  $dcs$  s'est avérée être un paramètre important et ayant de fortes influences sur le matériau synthétisé. Une étude sur l'influence de ce paramètre sur les propriétés des films obtenus est présentée au cours du chapitre III concernant le développement de la contre-électrode du système. Une seconde distance est également à prendre en compte : la distance entre l'axe du magnétron (centre de la cible) et le substrat, autrement dit la position du film sur le porte-substrat  $dms$ . Celle-ci peut entraîner des divergences de propriétés telles que la coloration de  $WO_3$ , la conductivité électronique de  $ZnO : Al...$  [21].

## 2. Techniques de caractérisation

### a. Epaisseur des couches minces

#### i. Profilométrie

Pour définir l'épaisseur des films synthétisés, un profilomètre de contact Talysurf 10 Taylor-Hubson est utilisé. Lors de l'étape de synthèse, l'utilisation d'une bande adhésive fixant le substrat sur le porte-substrat crée une marche. Le profilomètre, constitué d'une pointe qui balaye la surface du film, sonde la différence de hauteur entre la surface du dépôt et la surface du substrat. La déviation détectée par la pointe est transcrite sur du papier carbone



gradué. Cette technique, dont la précision dépend de l'amplification utilisée, présente des limites quant-à la mesure de films dont l'épaisseur est inférieure à 100nm. La précision de cette technique est estimée à  $\pm 20\text{nm}$ .

ii. *Microscopie à force atomique (AFM)*

Nous utilisons cette technique dans le but de déterminer précisément les épaisseurs de certains films, particulièrement dans le cas d'épaisseurs inférieures à 100 nm.

Le principe de cette technique repose sur la mesure des forces d'interaction mises en jeu entre un stylet et la surface sondée. Ces interactions provoquent la déflexion du stylet dont l'extrémité réfléchit un faisceau lumineux qui est détecté par une diode photoélectrique [22]. Ainsi, il est possible d'obtenir une résolution latérale de 30   et verticale inférieure à l'angström [23].

**b. Conductivité électronique par la méthode des « 4 pointes »**

Pour mesurer la conductivité électronique, la méthode dite des « 4 pointes » est utilisée. Celle-ci consiste à mettre en contact quatre pointes métalliques alignées avec la surface du film déposé sur un substrat isolant, à appliquer un courant entre les deux pointes externes du système et à mesurer une tension aux bornes des deux pointes internes tel que le décrit le schéma de la Figure II-9. La source de courant est un générateur Keithley 237 et la tension est mesurée avec un multimètre Keithley 2700.

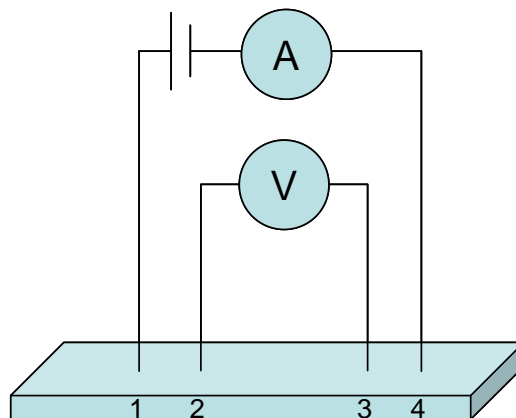


Figure II-9 : Schéma de la méthode des 4 pointes

Afin de considérer la particularité géométrique des couches minces (rapport surface/épaisseur  $\gg 1$ ) la formule suivante est utilisée pour déterminer, à partir du couple de valeurs ( $I$ ,  $V$ ) mesuré, la résistivité ( $\Omega.cm$ ) :

$$\rho = 4,532.e.\frac{V}{I} \quad (\text{II-7})$$

Où : 4,532 est un facteur de forme propre à la mesure sur les couches minces

$e$  : épaisseur du film (cm)

$V$  : tension mesurée entre les pointes 2 et 3 (V)

$I$  : courant appliqué entre 1 et 4 (A)

La conductivité électrique est la grandeur inverse de la résistivité ( $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ) et s'exprime en ( $S.cm^{-1}$ ).

### c. Détermination de la composition chimique

#### i. Spectroscopie de dispersions d'énergie des photons X (EDS)

La technique EDS, certainement l'une des plus couramment utilisées en sciences des matériaux, est utilisée ici en parallèle d'analyses morphologiques au sein d'un microscope électronique à balayage Philips XL 30S-FEG. Cette méthode permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon. L'excitation d'un atome par un électron entraîne l'éjection d'un électron. Le trou ainsi créé est ensuite comblé par un électron d'un niveau énergétique supérieur. Ceci engendre l'émission d'un photon X de longueur d'onde (ou énergie) spécifique à la différence énergétique des deux niveaux concernés et donc à la nature de l'atome analysé. La composition du volume sondé est évaluée suite à la mise en relation de l'énergie des rayons X détectés (convertie en valeur de tension) et le nombre de coups (quantité correspondant à une valeur énergétique propre) [24]. Le spectre X obtenu retranscrit l'ensemble du rayonnement X capté par une diode Si-Li après interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons [25]. La Figure II-10 représente un spectre obtenu pour des films de tungstate de sodium.

L'inconvénient de cette technique de caractérisation est la difficulté de doser des éléments légers tels que le bore, le carbone, l'azote... La difficulté à doser précisément l'élément oxygène est également avérée, il est généralement surestimé par rapport aux teneurs

réelles [26] et ceci peut présenter un inconvénient non négligeable. C'est la raison pour laquelle, nous présenterons les résultats d'analyses des compositions chimiques des films par l'intermédiaire du rapport des teneurs en atomes métalliques en présence, dans le cas des films de cobaltates (Na/Co) et des tungstates (Na/W) de sodium.

De plus, pour limiter une éventuelle mobilité trop importante de l'élément sodium sous le faisceau d'électron, la tension d'accélération utilisée est minimisée et réglée à 5 kV. Ceci implique de réaliser une estimation de la composition chimique en se basant sur les transitions correspondant à des raies de faibles énergies.

Cette méthode utilise des paramètres correctifs basés sur les conditions d'analyse et la nature du matériau étudié sans l'utilisation d'échantillons standard. Il s'agit donc d'une analyse semi quantitative. La limite de détection établie varie de 0,1 à quelques pourcents atomiques, et ce en fonction de la nature de l'atome sondé et de la matrice dans laquelle il se trouve.

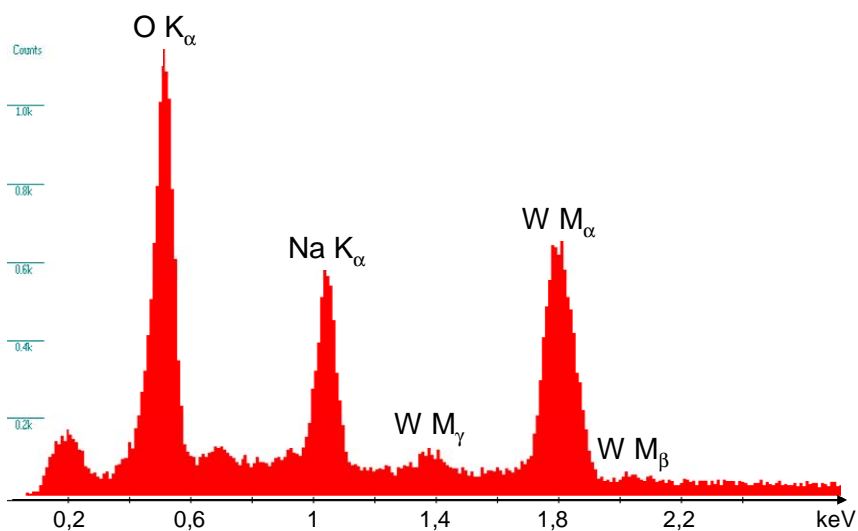


Figure II-10 : Exemple de spectre EDX obtenu sur un film de tungstate de sodium

#### ii. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie RBS est également utilisée pour des analyses de compositions chimiques. Celle-ci a la particularité de pouvoir quantifier des teneurs en éléments légers tels que le carbone ou l'oxygène. Un faisceau d'ions accélérés interagit, plus ou moins profondément avec l'échantillon, et induit des interactions noyau-noyau entre les ions incidents et ceux du film. La perte d'énergie, dépendante de chaque élément sondé, est donc fonction de la masse et du numéro atomique (Z) de l'élément.

Les échantillons du système Na-W-O et les films de ZnO : Al ont été analysés avec un faisceau d'ions  $\text{He}^+$  de 3,035 MeV à l'aide d'un accélérateur 5 MV HVVEE Tandetron situé sur le site du *Centro de micro-Análisis de Materiales à l'Universidad Autónoma de Madrid* [27].

Cette technique permet d'obtenir le spectre d'énergie du faisceau d'ions rétrodiffusés ( $E_1$ ), celle-ci étant reliée à l'énergie de l'ion incident ( $E_0$ ) par la relation  $E_1 = k \cdot E_0$ . Le coefficient  $k$  est dépendant de l'angle de diffusion ( $\theta$ ) et du rapport entre la masse du noyau cible et celle de l'ion incident (cf. Figure II-11). Chaque élément chimique possède donc une signature (valeur) énergétique bien déterminée permettant d'identifier les éléments constitutifs du film.

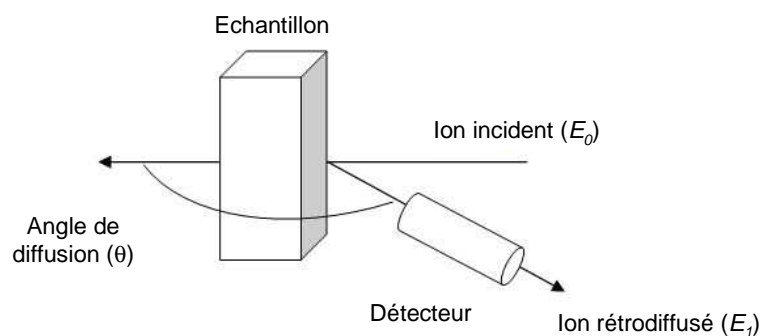


Figure II-11 : Représentation schématique du principe RBS

L'analyse via l'utilisation d'ions rétrodiffusés implique que leur énergie cinétique décroît à mesure qu'ils pénètrent dans la couche. En conséquence, la signature élémentaire d'un film très fin sera généralement représentée par un pic, et celle d'un film très épais, par un plateau. La composition chimique est, quant-à elle, estimée à partir de l'intensité du pic (ou plateau). Un spectre constitué de plateaux constants en intensité rétrodiffusée est la signature d'un échantillon homogène en profondeur en composition chimique.

Etant donné le principe de la méthode, les pics (ou plateaux) d'éléments dont les numéros atomiques sont proches peuvent se superposer, ce qui pose des problèmes d'identification de composition. Exemple dans notre étude: Al, Si (cf. Figure II-12 et IV-4).

La sensibilité des détecteurs a permis d'utiliser de façon optimale la section efficace nécessaire à la résonance des ions  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ . Les détecteurs de silicium utilisés ont une résolution de 14 keV.

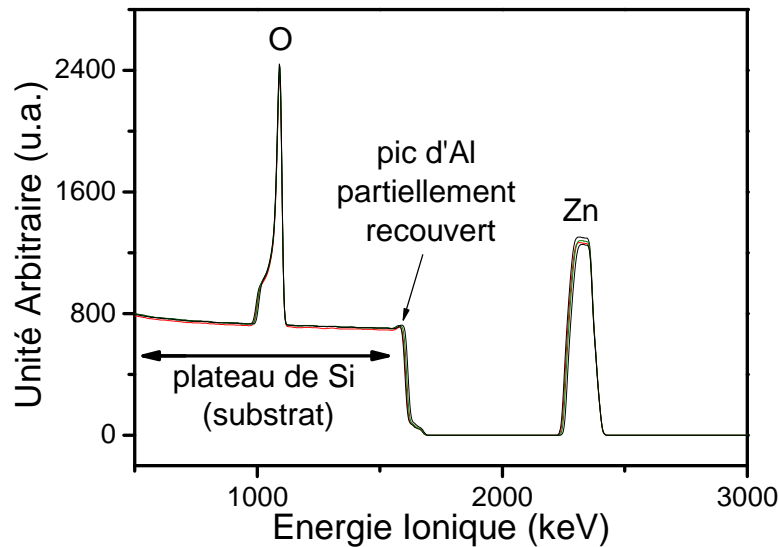


Figure II-12 : Exemple de graphique obtenu par RBS sur un échantillon de ZnO : Al sur substrat de silicium

#### d. Organisation structurale par diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X est une technique très répandue en science des matériaux. Ceci peut notamment être attribué à la richesse des informations qui en dérivent ainsi qu'à son caractère non destructif. Les rayons X sont émis lors du bombardement d'une cible métallique (en général cuivre ou cobalt), appelée anticathode, par un faisceau d'électrons. Le rayonnement émis est composé d'un spectre polychromatique dont il est nécessaire d'isoler des radiations monochromatiques intenses, en règle générale le doublet  $K_{\alpha}$  ( $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ ) [28].

Cette voie d'analyse permet l'identification de phases cristallines, de textures cristallographiques, la mesure des tailles de cristallites [28]...

Lors de ce travail de thèse, les diffractomètres utilisés pour caractériser les films sont :

- D8 Advance : Diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano en configuration  $\theta/2\theta$  avec une anticathode de cuivre ( $K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ).
- DRXS2 –INEL : Diffractomètre à géométrie semi-focalisante en incidence rasante avec une anticathode de cobalt ( $K_{\alpha 1} = 1,789 \text{ \AA}$ ) et un angle d'incidence =  $2^{\circ}$ . L'échantillon est fixe et le détecteur courbe détecte simultanément tous les plans étant en configuration de Bragg.

La différence majeure entre ces deux configurations de diffractomètres est la zone d'analyse sondée. Effectivement, lors d'un travail avec un appareil de configuration  $\theta/2\theta$ , l'information est moyennée sur l'ensemble de la couche mince, y compris le substrat dont les pics de diffraction apparaissent. Dans le cas d'une configuration à incidence rasante, seule l'extrême surface est analysée, selon l'angle d'incidence utilisé. Cela peut sembler un avantage mais ne permet pas de différencier d'éventuelles hétérogénéités. Par exemple, l'analyse d'un film métallique oxydé en surface avec un très faible angle d'incidence ne permettra pas d'identifier le métal mais seulement l'oxyde surfacique.

Afin d'identifier les phases constituant les échantillons étudiés, les diffractogrammes obtenus sont comparés aux fiches JCPDS préexistantes dans la base de données ICDD. La position des pics de diffraction est obtenue en degrés ( $2\theta$ ) et reliée à la distance ( $d_{hkl}$ ) entre les plans (h, k, l) de la structure sondée par l'intermédiaire de la loi de Bragg :

$$2.d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II-8})$$

Où :

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire des plans (hkl) (angström)

$\theta$  : angle de diffraction (degré)

$n$  : ordre de réflexion = 1

$\lambda$  : longueur d'onde des photons émis par l'anticathode

Ainsi, il est possible d'identifier le(s) système(s) cristallin(s) formé(s) et les paramètres de maille de la structure.

Pour les échantillons de ZnO : Al, la taille des cristallites a été estimée à l'aide de la formule de Scherrer [29] :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cdot \cos \theta} \quad (\text{II-9})$$

Où :  $t$  : taille des cristallites (nm)

$k$  : facteur correctif = 0,9

$\lambda$  : longueur d'onde incidente (nm)

$H$  : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (radian)

$s$  : largeur due au défauts de l'optique instrumentale (radian)

$\theta$  : angle de diffraction du pic de diffraction (degrés)

### e. Analyses de la morphologie par microscopie électronique à balayage

L'instrument utilisé au cours de ce travail est le même que pour les analyses de spectroscopie EDS, c'est-à-dire le microscope Philips XL 30S FEG.

La microscopie électronique à balayage offre la possibilité d'observer la surface des échantillons et d'en connaître ainsi la morphologie et la microstructure. Le faisceau d'électrons incidents interagit avec la surface et engendre l'émissions de plusieurs types de particules : des électrons secondaires ou rétrodiffusés, des photons X ... Selon les détecteurs utilisés dans la chambre du microscope, il est possible d'obtenir diverses informations sur la surface de l'échantillon. Un contraste topographique peut être obtenu à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires (SE). Un contraste de masse atomique, obtenu à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE).

Lors de cette étude, les films seront analysés à l'aide du détecteur d'électrons secondaires afin d'obtenir des micrographies donnant des informations sur la topographie des échantillons.

### f. Analyses optiques par spectrophotométrie

Pour caractériser les propriétés optiques des films, un spectrophotomètre double faisceau VARIAN Cary 5000 est utilisé. Cet appareil permet d'accéder à la transmittance ou à la réflectance des échantillons dans les domaines ultraviolet (UV), visible et proche infra-rouge. Le domaine de longueurs d'onde accessible est 175-3300 nm. Le principe de la mesure en transmission est schématisé Figure II-13.

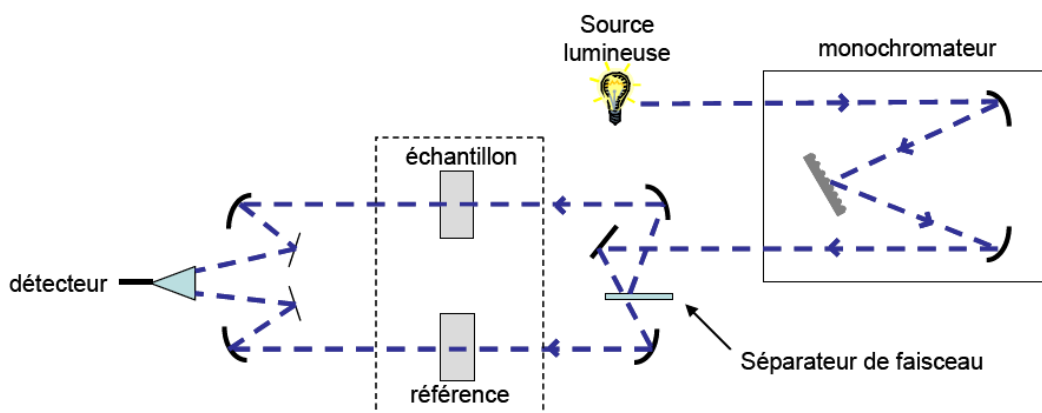


Figure II-13 : Schéma de principe du spectrophotomètre VARIAN Cary 5000

La transmittance du film synthétisé est déterminée après plusieurs réglages. En effet, il est nécessaire de calibrer l'appareil en suivant différentes étapes. La première consiste à établir la ligne de base en traçant l'évolution de la transmittance pour un échantillon dont la valeur de transmittance est de 100%. Il s'agit typiquement de caractériser la transmittance d'un trou. Ensuite, le substrat (dans notre cas, une lame de verre) est analysé. Ceci donne accès à sa transmittance en fonction de la longueur d'onde  $T_s(\lambda)$ . La mesure de la transmittance du substrat revêtu  $T_t(\lambda)$  est alors utilisée pour déterminer la transmittance du film  $T_f(\lambda)$  :

$$T_f(\lambda) = \frac{T_t(\lambda)}{\sqrt{T_s(\lambda)}} \quad (\text{II-10})$$

La Figure II-14 représente la courbe de transmittance utilisée pour obtenir le gap optique (Figure II-15).

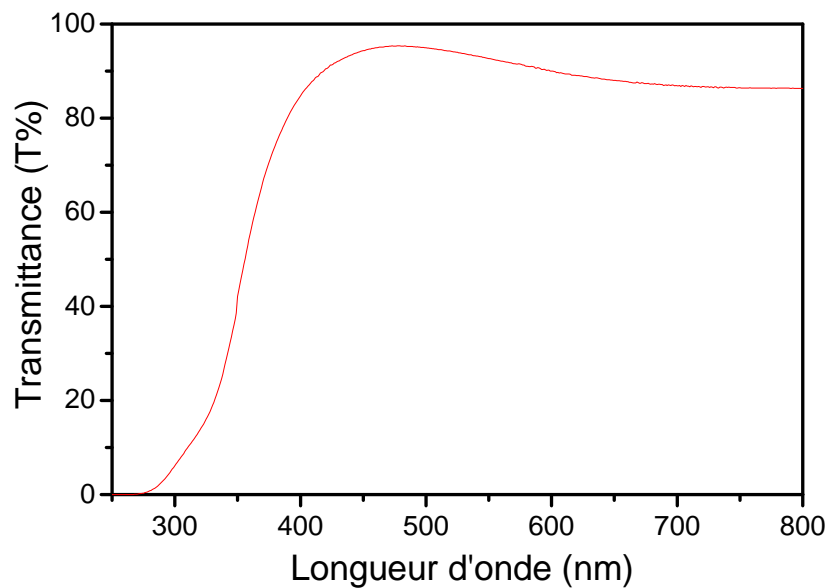


Figure II-14 : Courbe de transmittance optique d'un film de ZnO : Al d'une épaisseur de 110 nm

A partir de cette courbe, il est possible de déterminer le gap optique des matériaux développés, comme c'est le cas lors de l'étude de ZnO. Ces courbes de transmittance permettent de déterminer de nombreux coefficients optiques tels que l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$ , le coefficient d'extinction  $k$ , sur l'intégralité de la fenêtre de longueur d'onde émise. Ces coefficients sont calculés à l'aide d'un programme spécifique sur



le logiciel Matlab<sup>®</sup> utilisant la méthode du simplex de Nelder-Mead [30] et des relations théoriques entre transmittance optique et coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \quad \text{(II-11) et (II-12)}$$

Où :  $e$  : épaisseur du film (nm)

$T$  : transmittance optique

$\lambda$  : longueur d'onde (nm)

Pour un semi-conducteur direct tel que ZnO, le coefficient d'absorption est relié au gap optique par l'expression suivante [31] :

$$\alpha = (h \cdot \nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(II-13)}$$

Où :

$h \cdot \nu$  : énergie photonique (eV)

$E_g$  : gap optique (eV)

Le gap optique est déterminé par extrapolation de la partie croissante et linéaire de la courbe :

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 = f(h \cdot \nu) \quad \text{(II-14)}$$

L'ordonnée à l'origine de la partie croissante et linéaire de la courbe représente la valeur  $E_g$  comme illustré sur la Figure II-15.

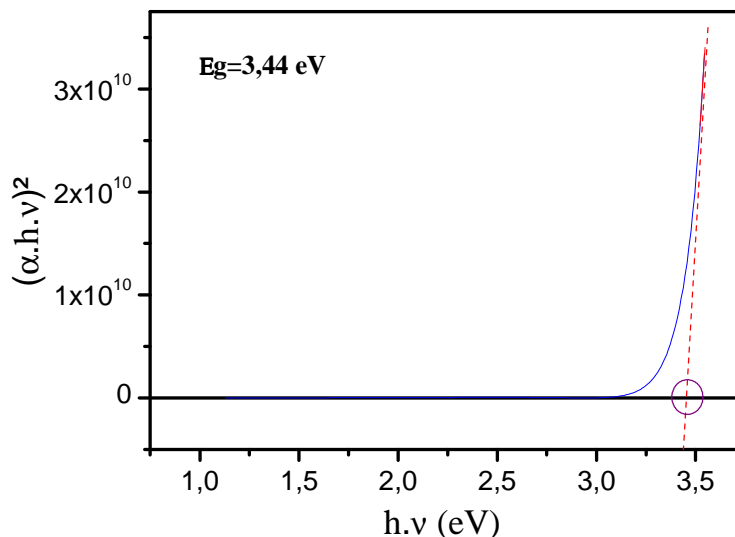


Figure II-15 : Exemple de mesure de gap par extrapolation de la courbe

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 = f(h \cdot \nu)$$

### **g. Microscopie électronique en transmission**

Le microscope électronique à transmission est un outil de caractérisation permettant d'accéder à de nombreuses propriétés des matériaux. En effet, il est possible d'obtenir à la fois des images de haute résolution des couches minces synthétisées, leurs compositions chimiques locales et des clichés de diffraction électronique caractéristiques de la structure locale du matériau [32].

Dans le cadre de cette étude, l'information principale recherchée est l'aspect nanocristallin de certains échantillons. En effet, la diffraction des rayons X ne permet pas de déterminer la structure du film si celui-ci est nanocristallisé.

### **h. Spectroscopie par absorption de rayons X (XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure)**

Les techniques de spectroscopie d'absorption X ont été développées dans le but de sonder l'organisation locale des atomes présents dans un matériau. Le principe de l'absorption des photons X résulte de l'interaction entre les photons X et la matière.

Cette interaction est faible, elle permet une grande profondeur de pénétration [33]. Lors de l'excitation d'un atome par un photon X, l'énergie cédée à l'atome permet de transférer un électron de cœur vers les états de plus haute énergie vacants, laissant ainsi un trou dans les niveaux de cœur.

Cette technique renseigne sur l'état de liaison des éléments car il s'agit de mesurer l'absorption X proche du seuil d'absorption d'un élément donné. Le domaine XANES peut donner accès à diverses informations concernant l'atome absorbeur :

- Distance interatomique
- Nombre de coordinence
- Polyèdre de coordination
- Structure électronique

Du fait de la faible interaction photon X - matière cette technique nécessite un rayonnement X de forte brillance typiquement issu du rayonnement synchrotron.

La détection du signal d'absorption X dépend de la technique utilisée. Lors de ce travail, deux d'entre elles seront utilisées : la fluorescence (FLY : Fluorescence Yield) et la détection de photo-électrons (TEY : Total Electron Yield). Ces deux méthodes permettent une mesure indirecte de l'absorption.

La méthode FLY consiste en la détection du signal émis lors de la désexcitation radiative du niveau excité, c'est une technique de caractérisation volumique. Lors de la désexcitation du niveau excité, il y a création de photons de fluorescence, directement liés à l'existence de niveaux vacants de l'orbitale de haute énergie.

La méthode TEY consiste à mesurer le courant photo-électronique résultant de l'interaction photon X-matière. Ce courant est mesuré en surface de l'échantillon et provient des couches d'extrême surface.

Chaque transition électronique se caractérise par une énergie de seuil et une structure fine au-delà du seuil. Un exemple est donné Figure II-16.

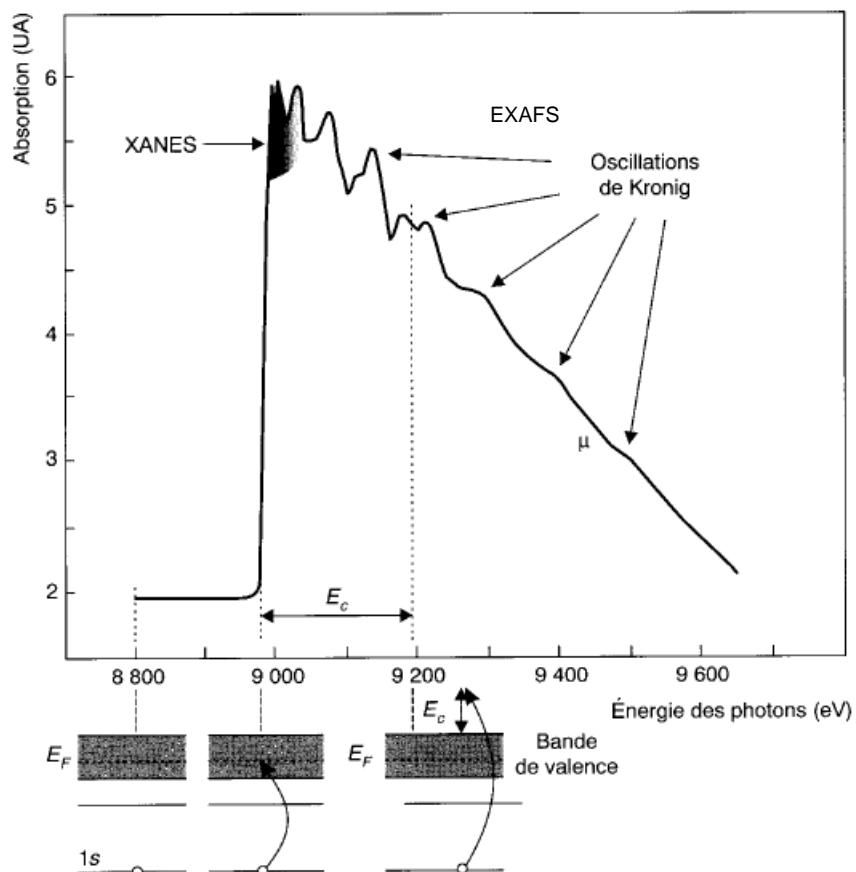


Figure II-16 : Exemple de variation du coefficient d'absorption au voisinage du seuil K du Cu [34]

Les transitions électroniques possibles sont fonction de l'élément chimique et des règles de transition dipolaire électrique. Les règles de sélection sont les suivantes :  $\Delta \ell = \pm 1$ ,  $\Delta s = 0$  et  $\Delta j = \pm 1$

Où :  $\ell$  : nombre quantique secondaire, ou azimutal compris entre 0 et n-1

s : nombre quantique de spin :  $\pm \frac{1}{2}$

j =  $\ell + s$  : nombre quantique lié au moment cinétique total

Nous nous intéressons plus particulièrement au domaine XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) pour les seuils O-K (535 à 560 eV), Zn-L<sub>3</sub> (1015 à 1030 eV), Al-K (1560 à 1575 eV) et Zn-K (9650 à 9690 eV) dans des films de ZnO : Al. L'absorption dans ce domaine est une représentation de la densité d'états vides de l'orbitale de haute énergie.

Les mesures XANES ont été réalisées à la *Canadian Light Source* de Saskatoon au Canada et *BESSY KMC2 Beamline* de l'Helmoltz Zentrum de Berlin en Allemagne.

### **i. Mesures voltampérométriques par électrochimie**

Dans le cadre d'études de systèmes électrochromes, et plus particulièrement du développement de la contre-électrode conductrice mixte, des mesures électrochimiques sont de rigueur. Il est indispensable de confirmer la mobilité des ions sodium au sein du système. Ceci est possible à l'aide de caractérisations électrochimiques telles que le permet la voltampérométrie cyclique.

Cette technique utilise une cellule électrochimique à trois électrodes:

- Electrode référence : ECS (Electrode au Calomel à KCl Saturé)
- Electrode auxiliaire : disque de Pt de 1 cm<sup>2</sup>
- Electrode de travail : film sur un substrat Verre / ITO

Les analyses se font en milieu aqueux (solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) sous atmosphère inerte (Argon) et à température ambiante. Cette solution est choisie, d'une part, parce qu'elle contient du sodium et, d'autre part, car elle est électrochimiquement inerte. La Figure II-17 représente la cellule utilisée.

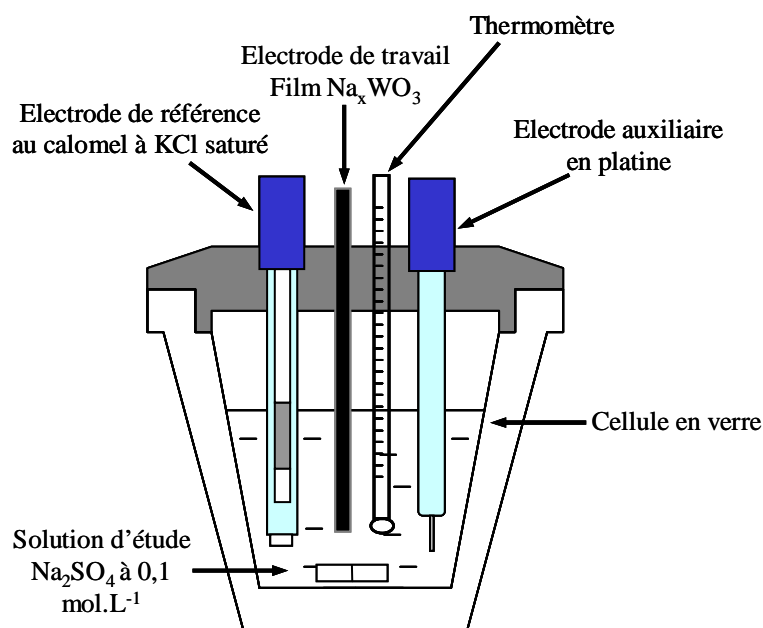
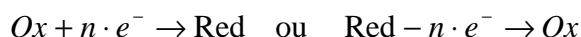


Figure II-17 : Schéma de la cellule à 3 électrodes utilisée pour les analyses électrochimiques

Lors de réactions électrochimiques, deux phénomènes se produisent [35] :

- Un échange de charges électriques à travers l'interface électrode (film)-électrolyte (solution)
- Un mouvement de matière (cations  $\text{Na}^+$ ) ionique dû à l'influence du champ électrique établi dans les différentes phases

Celles-ci sont régies par la réaction électrochimique d'oxydo-réduction suivante :



Le principe de la technique consiste à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et à observer les éventuelles apparitions et/ou disparitions des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Dans notre cas, cette technique permet d'accéder aux remplissages successifs des différents sites d'accueil. Ce phénomène est, dans notre étude, directement lié aux nombres d'ions  $\text{Na}^+$  insérés ou désinsérés. En effet, la désinsertion d'ions  $\text{Na}^+$  provoque la réaction d'oxydation (perte d'électrons), et l'insertion de  $\text{Na}^+$ , une réaction de réduction (gain d'électrons). La réaction d'oxydoréduction ainsi engagée est la suivante (avec  $n=1$ ):



La réactivité électrochimique se traduit dans le relevé  $i = f(E)$  par des pics d'insertion et de désinsertion conformément au fonctionnement réversible du système rédox selon la figure II-18.

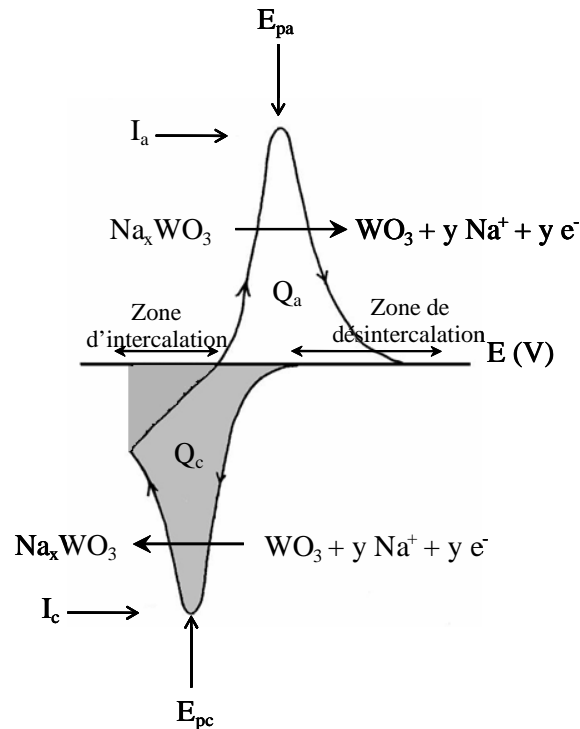


Figure II-18 : Allure générale des courbes intensité - potentiel obtenues à l'aide de technique de voltampérométrie

Au niveau de l'exploration cathodique (zone  $Q_c$ ), les pics obtenus témoignent d'une insertion complète du cation dans la matrice. Les balayages inverses correspondant aux pics anodiques (zone  $Q_a$ ) provoquent la désinsertion des cations.

Chaque pic est caractérisé par un potentiel, une intensité de courant et une quantité de coulombs engagés traduisant la réversibilité de la réaction:

- $E_{pa}$ ,  $I_a$ ,  $Q_a$  : pic anodique
- $E_{pc}$ ,  $I_c$ ,  $Q_c$  : pic cathodique

## Références du chapitre 2

- [1] J. Musil et J. Vlcek, « A perspective of magnetron sputtering in surface engineering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, p. 162-169, 1999.
- [2] R. O. Dillon, K. Le et N. Ianno, « Thermo-chromic VO<sub>2</sub> sputtered by control of a vanadium-oxygen emission ratio », *Thin solid films*, vol. 398, p. 10–16, 2001.
- [3] T. Duguet, « Surfaces et films minces d'alliages métalliques complexes », Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [4] C. Petitjean, M. Grafouté, J. F. Pierson, C. Rousselot et O. Banakh, « Structural, optical and electrical properties of reactively sputtered iron oxynitride films », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 1894-1898, 2006.
- [5] A. Thobor et J. F. Pierson, « Properties and air annealing of paramelaconite thin films », *Materials Letters*, vol. 57, n<sup>o</sup>. 22-23, p. 3676–3680, 2003.
- [6] D. Pilloud, « Structure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de revêtements durs de type nanocomposite élaborés par pulvérisation magnétron réactive : influence de la nature des éléments constitutifs de films Zr-Si-N, Zr-Ge-N et Ti-Si-N », Thèse, Université de Franche-Comté, 2005.
- [7] A. Billard et F. Perry, « Pulvérisation cathodique magnétron », *Technique de l'ingénieur*, n<sup>o</sup>. 1654, p. 1-17.
- [8] A. Richard et A.-M. Durand, « La pratique du vide et des dépôts de couches minces », In Fine Editions, 1995.
- [9] D. Depla et S. Mahieu, « Reactive sputter deposition », *Springer Series in Materials Science*, 2008.
- [10] D. Merçs, « Effet de la température de la cible ou d'une modulation à basse fréquence de l'intensité de décharge sur l'instabilité du processus de pulvérisation réactive du titane ou du zirconium par un plasma Ar/N<sub>2</sub> ou Ar/O<sub>2</sub> », Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001.
- [11] J. A. Thornton, « High rate thick film growth », *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, p. 239-260, 1977.
- [12] A. Anders, « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching », *Thin Solid Films*, vol. 518, n<sup>o</sup>. 15, p. 4087–4090, 2010.
- [13] A. Billard et C. Frantz, « Low-frequency modulation of pulsed d.c. or r.f. discharges for controlling the reactive magnetron sputtering process », *Surface and Coatings Technology*, vol. 86-87, p. 722-727, 1996.
- [14] C. Monasterki, *La pulvérisation cathodique industrielle*, Presses polytechniques et universitaires romandes. 2005.
- [15] A. Anders, « Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, suppl. 2, P. S1-S9, 2011.
- [16] I. Sandu, L. Presmanes, P. Alphonse et P. Tailhades, « Nanostructured cobalt manganese ferrite thin films for gas sensor application », *Thin solid films*, vol. 495, n<sup>o</sup>. 1-2, p. 130–133, 2006.
- [17] L. Armelao, M. Fabrizio, S. Gialanella et F. Zordan, « Sol-gel synthesis and characterisation of ZnO-based nanosystems », *Thin Solid Films*, vol. 394, n<sup>o</sup>. 1-2, p. 89–95, 2001.
- [18] K.-Moh Lin, H.-C. Chen, Y.-Y. Chen et K.-Yu Chou, « Influences of preferred orientation growth on electrical properties of ZnO : Al films by sol–gel method », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 55, n<sup>o</sup>. 3, p. 369-376, 2010.

- [19] D. Horwat, « Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NaSICON », Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [20] D. Horwat, J. F. Pierson et A. Billard, « Magnetron sputtering of NaSICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) thin films: Part II: a novel approach », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, n° 16-17, p. 7060–7065, 2007.
- [21] O. Michikami et M. Asahe, « YBaCuO epitaxial film formation by magnetron sputtering with facing targets. I. Effects of target and substrate positions », *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 30, n° 5, p. 939-944, 1991.
- [22] G. Meyer et N. M. Amer, « Novel optical approach to atomic force microscopy », *Applied Physics Letters*, vol. 53, n° 23, p. 1045-1047, 1988.
- [23] J.-C. Rivoal et C. Frégnigny, « Microscopie à force atomique », *Techniques de l'ingénieur*, n° 1394, p. 1-18, 2005.
- [24] *Handbook of analytical methods for materials*, Materials Evaluation and Engineering, Inc. Plymouth, 2001.
- [25] M. Moncel, « Méthodes physiques d'analyse en métallurgie », *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, n° 260, p. M260–M360, 1991.
- [26] F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*. EDP Sciences.
- [27] J. L. Endrino, J. Andersson, M. Jullien et D. Horwat, « Tracking down the cause of electrical heterogeneities of Al-doped ZnO thin films », *Canadian Light Source, Activity Report*, 2009.
- [28] N. Broll, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Techniques de l'ingénieur*, n° 1080, p. 1-17, 1996.
- [29] B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", *Addison-Wesley Publishing Company*, 1956.
- [30] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright et P. E. Wright, « Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions », *SIAM Journal on Optimization*, vol. 9, n° 1, p. 112–147, 1999.
- [31] J. Tauc, R. Grigorovici et A. Vancu, « Optical properties and electronic structure of amorphous germanium », *Physica Status Solidi*, vol. 15, n° 2, p. 627-637, 1966.
- [32] D. B. Williams et C. B. Carter, *The Transmission Electron Microscope*. Springer Link, 2009.
- [33] A. Fontaine, « Spectroscopie d'absorption X (EXAFS et XANES). Application du rayonnement synchrotron », *Techniques de l'ingénieur*, n° 2698, p. 1-12, 1989.
- [34] A. Cornet et J.-P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*. EDP sciences, 1998.
- [35] B. Trémillon et G. Durand, « Electrochimie : loi régissant les processus », *Techniques de l'ingénieur*, n° 10604, p. 1-18.



**CHAPITRE 3 :**  
**Développement de la contre-électrode**  
**du système**

## Introduction

La contre-électrode (ou « réservoir d'ions ») du système est l'ultime couche à développer pour obtenir l'ensemble des matériaux nécessaires au bon fonctionnement du système électrochrome recherché. Le matériau constitutif sera situé entre l'électrolyte central (conducteur ionique) et une des deux électrodes du système tel que le décrit la Figure III-1.

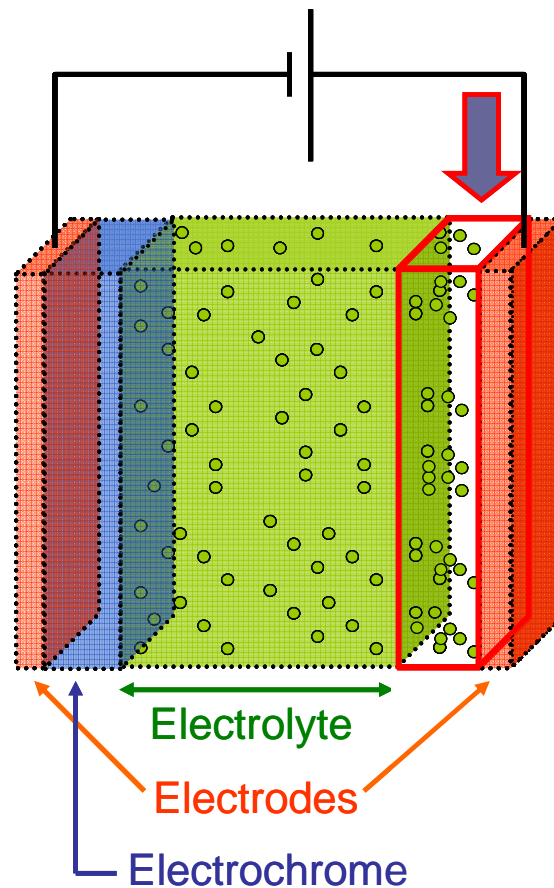


Figure III-1 : Emplacement de la contre-électrode du système

Dans le but d'obtenir les propriétés et caractéristiques spécifiques du système électrochrome inorganique tout solide à mouvement de sodium, plusieurs organisations architecturales peuvent être envisagées comme décrit sur la Figure III-2.

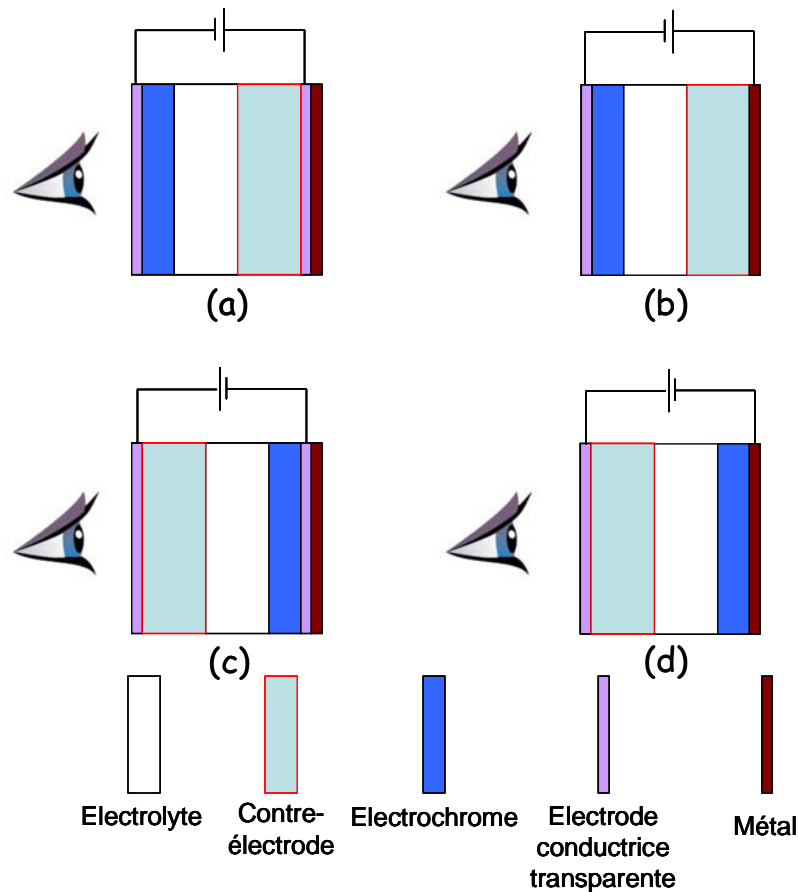


Figure III-2 : Les quatre configurations architecturales envisageables

Les configurations (a) et (b) décrivent un système dans lequel la contre-électrode est située « à l'arrière » du dispositif, du côté du miroir (noté « métal » sur la figure III-2 ci-dessus). Dans ce cas, la contre-électrode doit être transparente, ou réfléchissante lorsque l'électrochrome est dans l'état transparent. Ainsi le système rétroviseur + revêtement reste réfléchissant. Pour satisfaire cette condition, et étant donné que l'électrochrome  $WO_3$  est à coloration cathodique (coloré lors de l'insertion d'ions), il est nécessaire de prévoir une contre-électrode passive ou à coloration inverse. C'est-à-dire, soit réfléchissante, soit transparente quel que soit l'état de coloration du système.

Les configurations (c) et (d) pour lesquelles la contre-électrode est « à l'avant », impliquent la transparence de celle-ci lorsque l'électrochrome est transparent afin de ne pas compromettre le caractère électrochrome du système.

Pour les cas (b) et (d), le métal sert à la fois de réflecteur (miroir du rétroviseur) et d'électrode conductrice électronique.

Un matériau électrochrome à coloration cathodique pourrait remplir cette fonction de contre-électrode dans toutes les configurations présentées. La condition à respecter est d'obtenir un film dont la teneur en sodium peut se situer en dessous du seuil de coloration. En effet, quel que soit le mécanisme de coloration, un seuil de coloration est établi. A partir d'une valeur donnée le film se colore et acquiert des propriétés optiques relatives à un matériau absorbant.

Les métaux de transition présentant un ou plusieurs oxydes à mécanisme de coloration anodique sont : V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh et Ir.

Tout d'abord, les oxydes de fer et de chrome ne sont par nature ni transparents, ni réflecteurs. L'oxyde de vanadium,  $V_2O_5$ , présente des propriétés électrochromes mais, généralement accompagnées d'une trop faible conductivité électronique, d'une variation de propriétés optiques limitée et de mauvais cycles de réversibilité [1]. Les oxydes de manganèse permettent des cycles d'insertion-désinsertion seulement pour une gamme restreinte de teneurs en sodium. Ceci empêche la possibilité d'utiliser ce composé comme source de sodium significative [2]. Les oxydes de nickel présentent une résistivité électronique trop élevée pour l'application recherchée [3], [4]. Concernant les périodes plus élevées du tableau périodique, seul le rhodium et l'iridium sont des éléments à coloration anodique. Le rhodium et l'iridium sont des métaux précieux que nous ne pouvons imaginer utiliser. De plus, l'iridium a fait l'objet d'études qui démontrent un processus de décoloration incomplet, une coloration résiduelle marron persiste [5]. Aucun de ces oxydes ne sera donc utilisé.

$Na_xCoO_2$ , matériau réfléchissant, pourrait remplir le rôle de contre-électrode dans le cas des configurations (a) et (b). La structure  $C_xCoO_2$  ( $C = Na$  ou  $Li$ ) est utilisée comme conducteur ionique dans les systèmes au lithium, tels que les accumulateurs « Lithium ions » de Sony [6]. En effet, la capacité de ce matériau à insérer/désinsérer du lithium de manière réversible a été démontrée [7]. La similitude entre les atomes de lithium et de sodium laisse présager un comportement identique lors de l'utilisation de ce dernier. Par conséquent, le travail envisagé sur la contre-électrode s'oriente, dans un premier temps, vers un oxyde de cobalt, les ions  $Na^+$  pouvant être insérés et désinsérés comme le décrivent divers travaux étudiant les composés  $Na_xCoO_2$  [8, 9].

Ce chapitre s'intéresse à la synthèse et à la caractérisation de films  $Na_xCoO_2$  et de films dans le système  $Na_xWO_y$  (matériau à coloration cathodique utilisé *a priori* comme

couche électrochrome). Nous verrons que les films  $\text{Na}_x\text{WO}_y$  peuvent répondre au moins partiellement aux exigences définies ci-dessus.

## 1. Composés $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

### a. Caractéristiques structurales et propriétés de conduction

Les cobaltates de sodium  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ont été étudiés dans un premier temps dans les années 1970 dans le but de les utiliser dans les batteries au sodium [10]. Les mécanismes électrochimiques mis en jeu s'apparentent à ceux d'un système électrochrome. Par la suite, ces composés ont été particulièrement étudiés depuis la découverte de propriétés supraconductrices pour le composé  $\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2$  [11]. Les phases à forte concentration en sodium ( $x > 0,5$ ) présentent de bonnes propriétés thermoélectriques (capacité à fournir de la chaleur lors de l'application d'un champ électrique et vice versa) [12], une faible conductivité thermique [13] et une faible résistivité électronique, point particulièrement important dans le cadre de notre étude.

Les cobaltates de sodium ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ) possèdent une organisation structurale hexagonale lamellaire (groupe d'espace  $P6/3mc$ ) constituée d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  reliés par leurs arêtes et séparés par des plans de sodium, comme le montre la Figure III-3. La particularité de ces structures est leur aspect bidimensionnel, le couplage inter-plans ( $\text{CoO}_2$ ) est tout à fait minime [14]. Les liaisons mises en jeu dans les plans  $\text{CoO}_2$  sont de type métallique et celles entre ces mêmes plans et les ions sodium sont de type ionique.

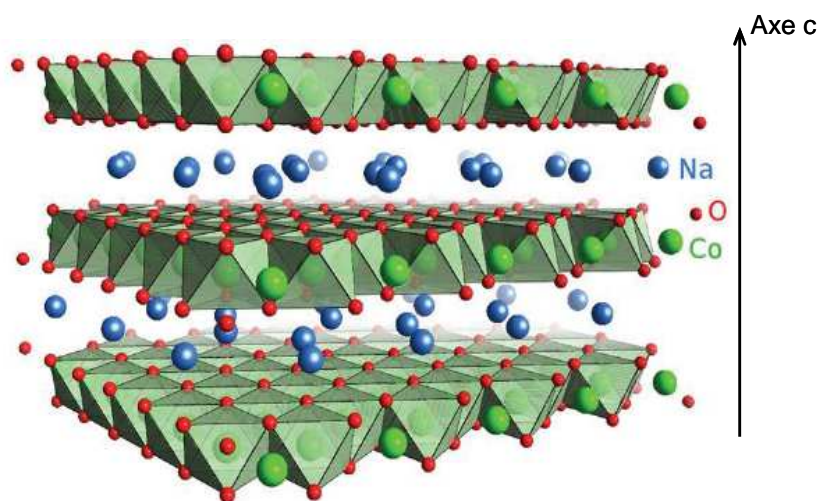


Figure III-3 : Structure lamellaire des cobaltates de sodium [14]

Le positionnement des ions  $\text{Na}^+$  dans des canaux situés entre les couches d'oxydes de cobalt et les faibles énergies de liaison entre les atomes de sodium et d'oxygène confèrent une bonne mobilité à ces cations. La conductivité ionique de ces composés est donc suffisante. Pour une valeur de  $x = 0,7$ , la conductivité ionique est estimée à  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  [15]. L'arrangement octaédrique des atomes de cobalt vis-à-vis des atomes d'oxygène subit une déformation trigonale selon l'axe  $c$  en fonction du taux de sodium  $x$ . Pour les valeurs de  $x$  élevées la présence des ions sodium minimise la répulsion entre les atomes d'oxygène d'un plan ( $\text{CoO}_2$ ) à l'autre et provoque une diminution du paramètre  $c$  [16]. Pour les valeurs de  $x$  faibles, les octaèdres sont aplatis, les atomes d'oxygène se rapprochant des plans de cobalt.

Les composés  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  possèdent des résistivités électroniques métalliques pour quasiment toutes les valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 1. Néanmoins, la valeur  $x = 0,5$  est particulière. En effet, le composé  $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$  est purement isolant électronique. Le « diagramme de phase » établi par *Foo* en 2004 [17] illustre ce point.

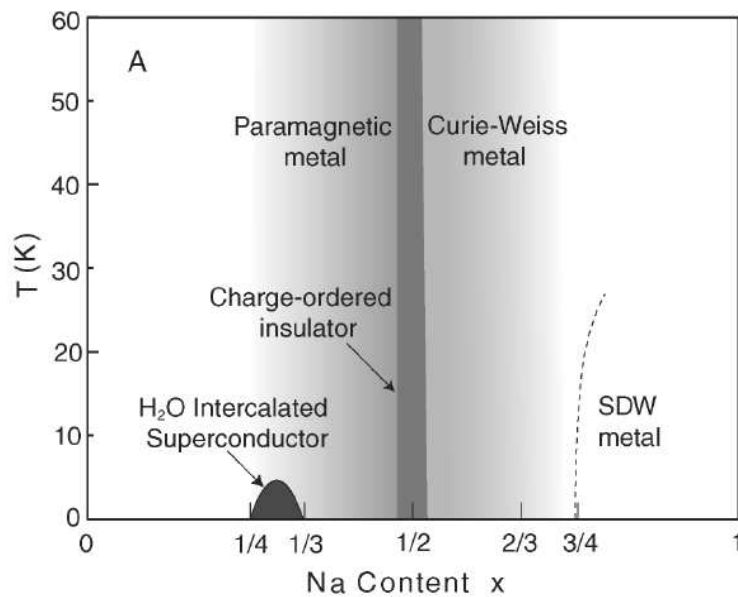


Figure III-4 : Diagramme des phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [17]

D'après les travaux effectués sur des couches minces de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , il est possible de déterminer des limites de teneurs en sodium pour lesquelles les conductivités électroniques et ioniques sont suffisantes pour une application dans un dispositif électrochrome [18, 19]. *Tarascon* [18] affirme que le composé  $\text{Na}_{0,65}\text{CoO}_2$  peut perdre, de manière réversible, 0,45 Na et donc transiter entre  $x = 0,65$  et 0,2. *Zandbergen* [19] établit les limites 0,3 et 0,75. Cela

étant, nous n'avons pas trouvé d'étude sur la conductivité mixte pour l'ensemble des valeurs de  $x$ . Il est donc difficile de donner des limites précises.

Le composé  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  est un conducteur mixte sur toute la gamme de  $x$  excepté pour la valeur  $x = 0,5$  pour laquelle la conductivité électronique n'est pas assurée.

Le  $\text{WO}_3$  se colore à partir de  $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ , un minimum de teneur en sodium dans la contre-électrode est donc nécessaire pour pouvoir fournir au  $\text{WO}_3$  la quantité nécessaire à sa coloration. En considérant une même épaisseur (300 nm), et donc un même volume pour les couches  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  et  $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$ , ainsi que le volume molaire des deux composés, la teneur en sodium  $x$  doit être au minimum égale à 0,45.

### **b. Synthèse et paramètres de dépôts de films $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{O}_z$**

Nous présentons ci-dessous la méthodologie de synthèse envisagée pour l'obtention de films  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Ce matériau est connu sous forme massive mais n'a jamais été synthétisé en couche mince par pulvérisation cathodique.

#### *i. Synthèse par co-pulvérisation et cibles « source de sodium »*

L'existence d'un marché conséquent concernant les piles au lithium a engendré le développement de poudres et de cibles de  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , composé facilement accessible auprès des différents fournisseurs (Kurt-J-Lesker, Ampère...). Au contraire, l'absence d'applications commerciales utilisant  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  a pour conséquence l'impossibilité de trouver ce composé dans le commerce. Une solution alternative est d'apporter les éléments nécessaires à la formation du film  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  par co-pulvérisation : une cible de cobalt métallique et une cible « source de sodium » sont pulvérisées simultanément dans une atmosphère réactive ainsi que le rappelle la Figure III-5.

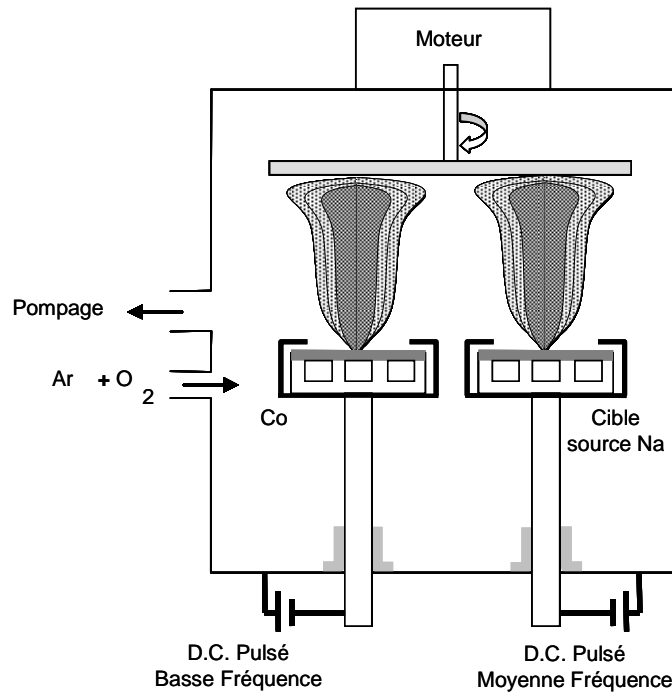


Figure III-5 : Représentation schématique d'un dispositif de co-pulvérisation cathodique

Par ailleurs, la forte réactivité du sodium métallique pur vis-à-vis de l'oxygène proscrit l'utilisation d'une cible de sodium pur. Afin de constituer une cible source de sodium, plusieurs matériaux ont été testés sous forme de cibles céramiques: le phosphate de sodium ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) déjà utilisé pour la synthèse de l'électrolyte, le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), le peroxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) obtenu par oxydation du métal pur et le bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) communément utilisé comme produit domestique et alimentaire. Ces quatre composés ont été envisagés malgré certains inconvénients non négligeables reportés dans le Tableau III-1.

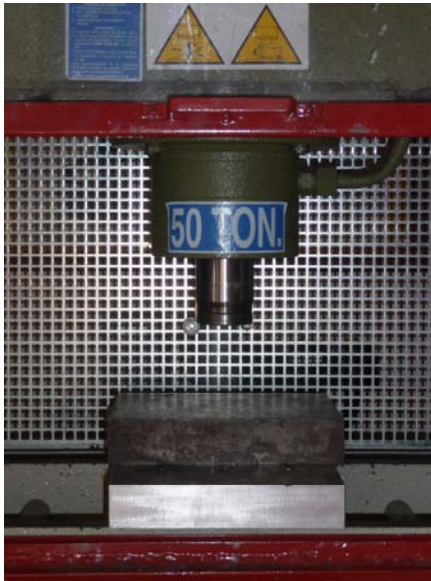


Cible source de sodium	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Phosphate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Carbonate de sodium (de soude)	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Peroxyde de sodium	NaHCO <sub>3</sub> Bicarbonate de sodium (de soude)
Avantages	✓ Bonne disponibilité ✓ Composé stable	✓ Bonne disponibilité ✓ Mise en forme aisée	✓ Aucune contamination	✓ Bonne disponibilité ✓ Inoffensif
Coût	✓ Bas	✓ Bas	✓ Elevé	✓ Bas
Problèmes rencontrés	✓ Présence de Phosphore indésirable	✓ Présence de carbone ✓ Irritant et Corrosif	✓ Mise en forme dangereuse ✓ Instabilité (H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , T°)	✓ Décomposition entre 50°C et 150°C

Tableau III-1 : Composés « source de sodium » envisagés - avantages et inconvénients

La présence de carbone et de phosphore est *a priori* un inconvénient du fait que ces éléments chimiques peuvent engendrer la contamination des films. Cependant, le carbone est un élément chimique léger susceptible d'être pompé de l'enceinte avant d'atteindre le film en croissance si la pression de travail est suffisamment élevée. Ceci n'est pas nécessairement valable pour le phosphore. Nous prendrons donc les précautions nécessaires pour vérifier la composition chimique des films obtenus lors de l'utilisation de la cible de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Ces quatre matériaux se présentent sous forme de poudre, l'obtention d'une cible de pulvérisation est une étape réalisée au sein du laboratoire à l'aide d'une presse hydraulique à froid. Les photographies de la Figure III-6 montrent la presse utilisée ainsi que le support en cuivre que nous utilisons pour compacter la poudre formant le matériau source. L'utilisation du cuivre se justifie principalement par sa bonne conductivité thermique permettant ainsi de refroidir la cible utilisée par le biais du système de refroidissement et ainsi éviter des échauffements trop importants du matériau. La pression de compactage utilisée est de 400 bars. Cette technique a fait ses preuves lors du travail sur la synthèse de l'électrolyte.



(a)



(b)

Figure III-6 : Photographies de (a) la presse hydraulique utilisée pour presser la poudre et du (b) support en cuivre

La cible métallique, conductrice électronique, est pulvérisée en mode pulsé « basse fréquence » (50 kHz) alors que la cible céramique, isolante, nécessite (comme explicité dans le chapitre II) une pulvérisation en mode moyenne fréquence. Nous avons imposé la fréquence maximale de 350 kHz accessible avec le générateur utilisé (*Pinnacle + Advanced Energy*). Ce mode de pulvérisation est intermédiaire par rapport aux modes « basse fréquence » et radiofréquence. Il a notamment pour effet de favoriser la circulation surfacique des charges électriques. Cependant, ce mode de pulvérisation peut générer des plasmas parasites et une pulvérisation non intentionnelle de surfaces situées à proximité de la cible. Ainsi, nous avons constaté que l'écran suppresseur, dont le rôle est de confiner le plasma de pulvérisation à proximité de la cible, était pulvérisé. Pour limiter la contamination engendrée, un ruban de fibre de verre et une bague de verre sont disposés, respectivement, autour et au dessus de l'écran suppresseur entourant la cathode comme représenté sur la Figure III-7.

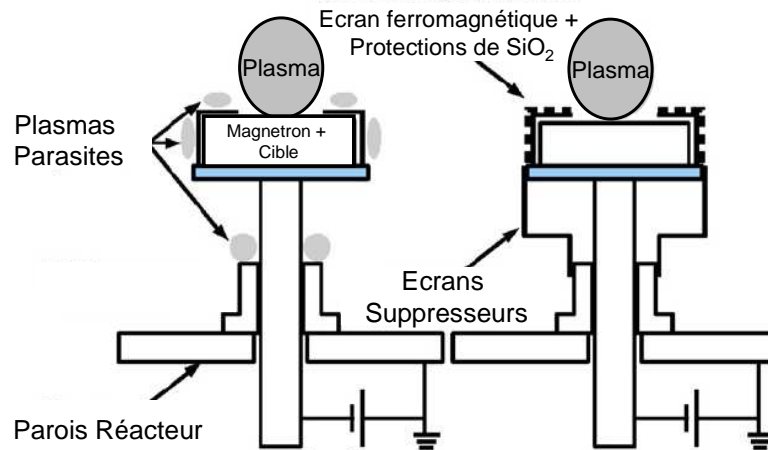


Figure III-7 : Représentation schématique du dispositif d'écrans suppresseurs limitant les plasmas parasites [20]

A partir de ce point, la valeur de référence que nous considérerons pour comparer les compositions chimiques des films est le rapport Na/Co (cf. chapitre II § 2-c-i).

ii. *Influence de la distance cible-substrat et de la nature de la cible pulvérisée*

Des films ont été synthétisés pour des distances entre les cibles (Co et  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) et le porte-substrats *dcs* égales à 5 cm. Les conditions de dépôt sont les suivantes :  $I_{\text{Co}} = 0,2 \text{ A}$ ,  $I_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,7 \text{ A}$ ,  $D_{\text{Ar}} = 20 \text{ sccm}$ ,  $D_{\text{O}_2} = 10 \text{ sccm}$  et  $P^\circ = 0,8 \text{ Pa}$ .

Les valeurs du rapport Na/Co obtenues sont inférieures à 0,1, bien inférieures au rapport visé. Ceci pourrait s'expliquer par un phénomène de repulvérisation. En effet, un atome condensé sur le substrat est susceptible d'être repulvérisé par les ions argon de forte énergie cinétique, rétrodiffusés par la cible puis neutralisés.

Pour augmenter le nombre de collisions Ar-Ar entre la cible et le film nous pouvons augmenter la pression de travail ou augmenter la distance entre la cible et le substrat et ainsi limiter l'énergie des atomes entrant en collision avec le film. En augmentant la distance entre la cible source de sodium et le porte-substrat (de 5 à 10 cm), la teneur en sodium est deux fois plus importante ( $\text{Na/Co} = 0,2$ ). Le même type de comportement a été observé avec les autres cibles sources de sodium utilisées. Ainsi, nous avons choisi de fixer la distance à 10 cm. Nous remarquons que la nature de la cible influe également sur la teneur en sodium du film. Lors d'une expérience avec la cible de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dans les mêmes conditions ( $I_{\text{Co}} = 0,2\text{A}$ ,  $I_{\text{« Na »}} = 0,7 \text{ A}$  et  $P^\circ = 0,6 \text{ Pa}$  et  $D_{\text{Ar}} = 20 \text{ sccm}$ ,  $D_{\text{O}_2} = 10 \text{ sccm}$ ), la teneur en sodium est à nouveau

augmentée ( $\text{Na/Co} = 0,39$ ). Ce phénomène s'explique certainement par un taux de pulvérisation variable d'une cible à l'autre.

*iii. Influence de l'intensité appliquée sur les cibles source de sodium*

L'intensité appliquée à la cible source de sodium impose le flux d'ion bombardant la surface de la cible et doit permettre de régler le flux pulvérisé et, par conséquent, d'ajuster le rapport sodium/cobalt. La Figure III-8 illustre l'influence de ce paramètre lors de la pulvérisation de cibles  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  positionnées à 10 cm du porte-substrat (dc-s (Co) maintenue à 5 cm et  $I_{\text{Co}} = 0,08$  A), avec une pression de 0,7 Pa ( $D_{\text{Ar}} = 20$  sccm,  $D_{\text{O}_2} = 5$  O<sub>2</sub>).

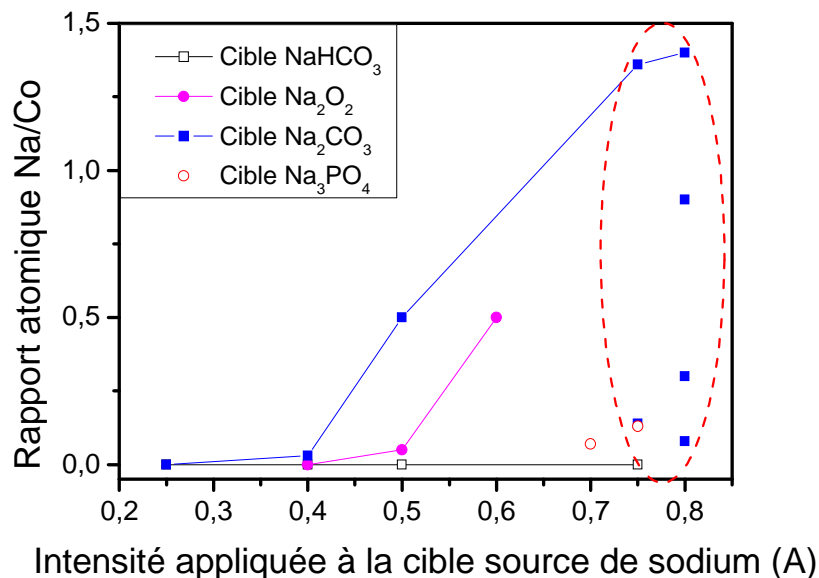


Figure III-8 : Evolution du rapport atomique de Na/Co en fonction de l'intensité appliquée sur la cible pour les 4 cibles « source de sodium » utilisées

L'incorporation de sodium dans les revêtements est très sensible à la nature de la cible. En effet, la pulvérisation de  $\text{NaHCO}_3$  ne permet pas d'incorporer de sodium. Avec la cible  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  les teneurs en sodium sont très faibles. La cible  $\text{Na}_2\text{O}_2$  permet au mieux d'atteindre un rapport  $\text{Na/Co} = 0,5$  alors qu'il a été possible d'atteindre des ratios  $\text{Na/Co}$  supérieurs à 1 à partir de la cible  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le comportement observé avec la cible  $\text{NaHCO}_3$  peut s'expliquer par un phénomène de décomposition sous l'effet de l'échauffement résultant du bombardement ionique. En effet, la température de décomposition de  $\text{NaHCO}_3$  est très faible. Or, les cibles céramiques sont susceptibles d'atteindre des températures de plusieurs centaines

de degrés pendant la pulvérisation. Il est donc nécessaire d'utiliser des cibles dont les températures de décomposition ou de fusion sont supérieures à plusieurs centaines de degrés celsius. Les températures de fusion de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont respectivement de  $675^\circ\text{C}$  et  $851^\circ\text{C}$ .

Nous observons que quelle que soit la nature de la cible utilisée, la reproductibilité n'est pas assurée. La possibilité d'utiliser ces cibles pour développer la contre-électrode semble donc remise en question d'après ces données.

*iv. Morphologie des films du système Na-Co-O*

La Figure III-9 présente la morphologie de surface de deux échantillons de  $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ . L'observation en microscopie électronique à balayage en détection d'électrons secondaires met en évidence des zones de différents contrastes. L'analyse chimique locale (méthode EDS) souligne une variabilité très importante du rapport Na/Co selon l'endroit considéré. Des zones très riches en sodium joutent des zones dépourvues de sodium. Ceci suggère une diffusion importante du sodium pendant l'étape de synthèse.

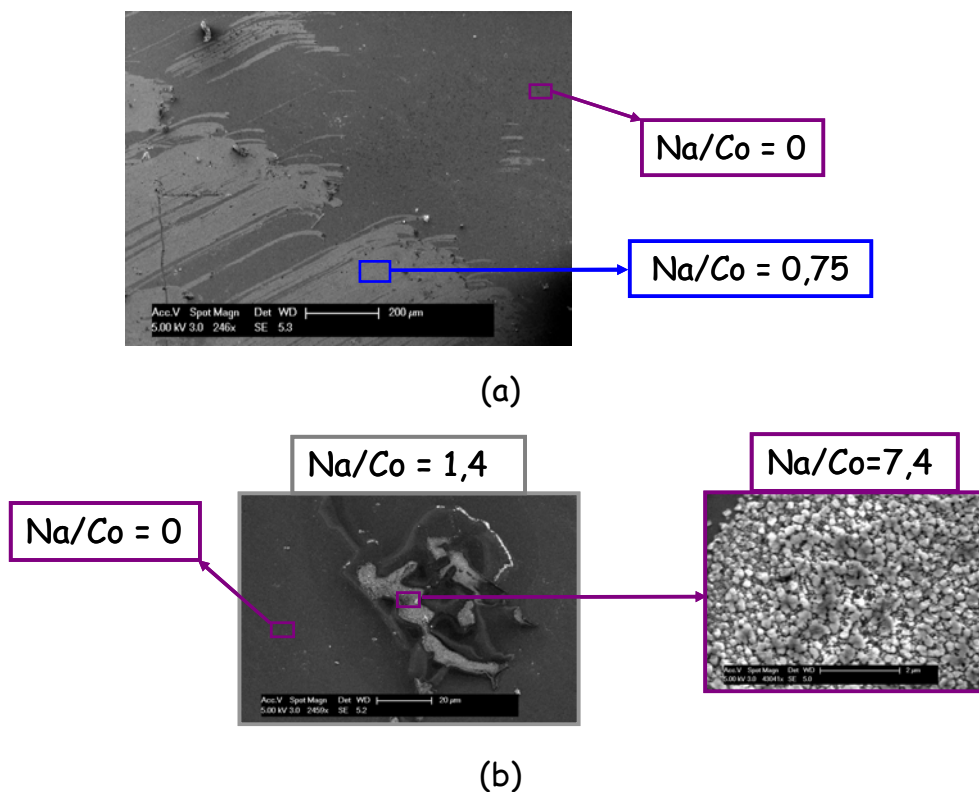


Figure III-9 : Images de microscopie électronique à balayage des films obtenus et valeurs des ratios Na/Co

L'avidité du sodium vis-à-vis de l'oxygène est en effet susceptible de provoquer sa migration pour rencontrer les atomes d'oxygène présents dans la phase gazeuse et former un oxyde. Ce type de phénomène a également été observé par *Horwat* pour des films du système Na-Zr-Si-P-O déposés par pulvérisation radiofréquence [21].

Cette migration vers la surface peut être suffisante pour provoquer le craquellement du film synthétisé (cf. Figure III-10).

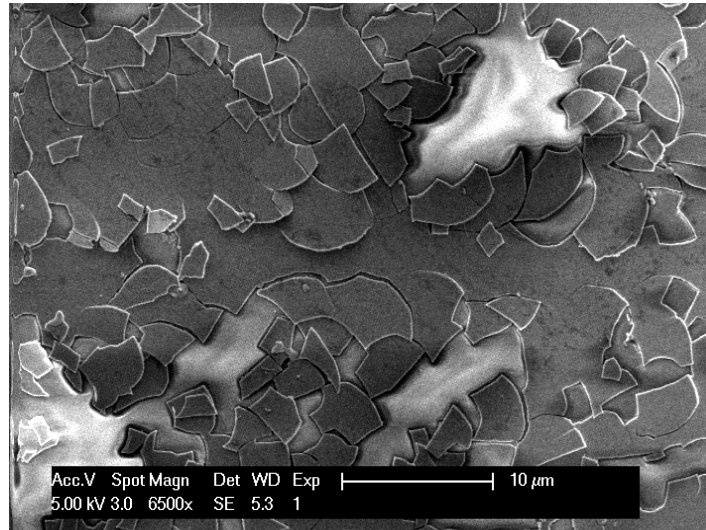


Figure III-10 : Amas d'oxyde de sodium à la surface des films de cobaltate

Ces hétérogénéités de compositions chimiques mettent en évidence l'impossibilité de synthétiser des films minces de cobaltates de sodium par pulvérisation cathodique.

La non-reproductibilité des caractéristiques des films synthétisés dans le système Na-Co-O et la diffusion de sodium trop importante implique de trouver une alternative : la synthèse d'un autre composé.

## 2. Films minces dans le système Na-W-O

Nous avons indiqué en introduction de ce chapitre que les matériaux électrochromes à coloration cathodique peuvent être utilisés comme contre-électrode pour des teneurs en cation inférieures au seuil de coloration. Il est possible d'envisager un système électrochrome incorporant une contre-électrode et une couche électrochrome toutes deux basées sur  $\text{WO}_3$ . La synthèse de  $\text{WO}_3$  pur est d'ores et déjà maîtrisée, l'objectif est donc de synthétiser un film de

$\text{Na}_x\text{WO}_3$  dont la valeur de  $x$  serait suffisante pour fournir au système la quantité de sodium nécessaire à la coloration d'une des couches. Cette partie s'intéresse à cette problématique en proposant une méthode de synthèse adaptée.

### a. Caractéristiques structurales et propriétés de conduction de $\text{WO}_3$

Le trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) est bien connu comme matériau électrochrome à coloration cathodique [22]. Sa structure cubique simple (type  $\text{ReO}_3$  groupe d'espace  $\text{P}_m\bar{3}_m$ ) permet d'accueillir le cation au centre de la maille (cf. Figure III-11).

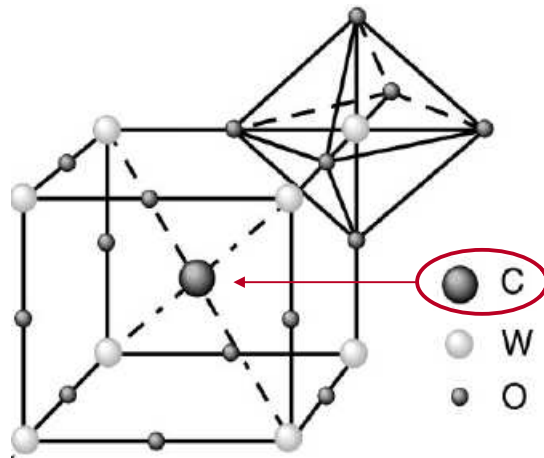
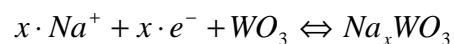


Figure III-11 : Structure cubique de  $\text{C}_x\text{WO}_3$  ( $\text{C} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}$ )

Le comportement électrochrome a été démontré pour l'insertion de  $\text{Na}^+$  suivant la réaction électrochimique suivante :



$\text{Na}_x\text{WO}_3$  est transparent lorsque  $x < 0,3$  [23], [24], puis de plus en plus absorbant avec l'augmentation de la teneur en sodium pour  $x > 0,3$ . La réaction d'insertion met en évidence la nécessité du matériau d'être à la fois conducteur électronique et conducteur ionique. La Figure III-12 illustre les propriétés de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  en fonction de  $x$ .

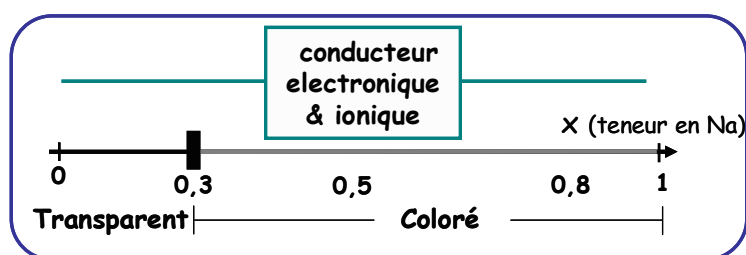


Figure III-12 : Propriétés de conduction mixte et optiques de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  en fonction de  $x$

### b. Synthèse des films

Les paramètres de dépôt tels que la pression de travail, l'intensité et la tension appliquée à la cible sont susceptibles d'influencer les caractéristiques morphologiques, structurales et chimiques de films.

Aucun des fournisseurs que nous avons contactés n'a été en mesure de façonner une cible de composition  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ni même une cible contenant simultanément du sodium et du tungstène. De même, il n'a pas été possible de se procurer de poudre de composition  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ . Nous attribuons ceci à la difficulté de manipuler du sodium métallique en présence d'oxygène. Il a néanmoins été possible de se procurer de la poudre du composé  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (Neyco s.a.). Nous avons opté pour la pulvérisation d'une cible céramique de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  qu'il est aisé de former à partir de poudres en suivant la méthodologie détaillée au paragraphe 3-b-ii.

Des tests réalisés avec des valeurs d'intensité de 0,5 à 0,6 A ont provoqué rapidement l'évaporation de la cible  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Nous avons donc fixé l'intensité appliquée à 0,45 A, valeur permettant de maintenir l'intégrité de la cible  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . L'influence de ce paramètre ne sera par conséquent pas détaillée.

La cible utilisée contient des teneurs en oxygène et sodium plus élevées que celles du composé que nous souhaitons synthétiser. Cependant, un des phénomènes propres à la technique de pulvérisation cathodique repose sur un transfert stoechiométrique imparfait entre la cible et le substrat.

Afin d'éviter les inconvénients relatifs à la pulvérisation radiofréquence, la cible  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , isolante électronique a été pulvérisée en mode DC pulsé en suivant le type de procédure déjà utilisé pour la synthèse de l'électrolyte [21]. La pulvérisation en courant



continu n'est pas possible lors de l'utilisation de cibles céramiques, nous sommes donc amenés à utiliser un courant pulsé et appliquons une fréquence de courant de 350 kHz (valeur maximale réglable sur le générateur *Pinnacle +*). Ces paramètres de dépôt se sont avérés performants lors de la synthèse de l'électrolyte du système durant le travail de thèse précédent [25].

La gamme de pressions de travail balayée lors de la synthèse est comprise entre 0,36 et 6,12 Pa. Le débit d'argon maximum qu'il est possible d'introduire dans l'enceinte est de 100 sccm. Il permet d'obtenir une pression de 1,1 Pa. Pour atteindre des valeurs de pression plus élevées, la vitesse de pompage peut être limitée à l'aide d'une vanne de laminage permettant de réduire la section de pompage.

### c. Caractérisation des films

Ce paragraphe est consacré à la caractérisation des films du système Na-W-O synthétisés selon la méthode explicitée si dessus.

#### i. Composition chimique et vitesse de dépôt

La Figure III-13 décrit l'évolution du rapport Na/W obtenu en fonction de la pression de travail. Ce rapport de concentrations a été évalué par l'intermédiaire de la méthode EDS.

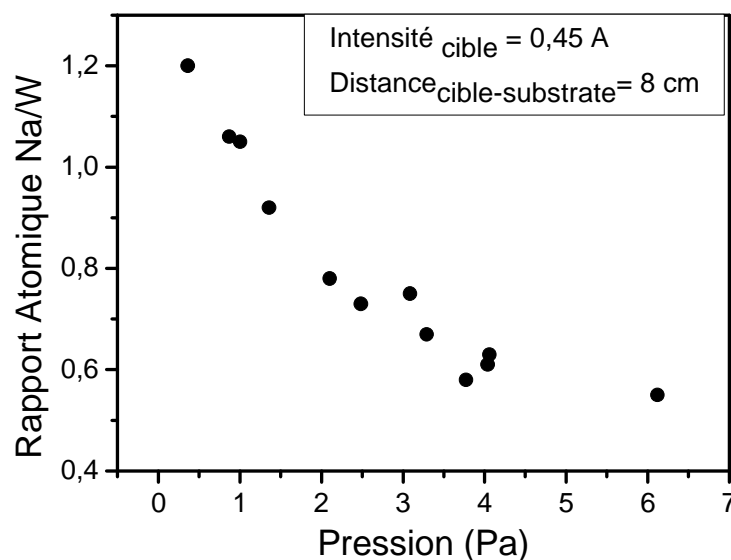


Figure III-13 : Influence de la pression de travail sur le rapport atomique Na/W

Nous constatons une diminution de la teneur en sodium lorsque la pression est augmentée. Ce comportement est reproductible et permet le contrôle de la teneur en sodium des films dans la gamme  $0,55 < x < 1,2$ . Dans une première approche, nous pensons que des pertes significatives de l'énergie cinétique des espèces légères pourraient avoir lieu lors des collisions au sein de la phase gazeuse et donc entraîner le pompage préférentiel de ces espèces [26]. En atmosphère non réactive (argon pur), nous pourrions ainsi donc espérer une perte d'oxygène et de sodium pendant le trajet des atomes entre la cible  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  et le porte-substrat et donc synthétiser un film proche de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ .

Afin d'estimer le taux de perte énergétique lors d'une collision entre les atomes pulvérisés et ceux du gaz porteur, nous pouvons utiliser l'équation suivante [27] :

$$\gamma = \frac{(M - m)^2 \cdot \cos^2\theta + (M + m)^2 \cdot \sin^2\theta}{(M + m)^2} \quad (\text{III-1})$$

Où :  $\gamma$ : fraction de perte énergétique (eV)

$M$  : masse de l'atome pulvérisé ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$m$  : masse de l'atome de gaz porteur d'argon ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$\theta$ : angle entre la ligne définie par les deux particules avant et après la collision (en degrés)

La figure III-14 montre l'évolution de perte énergétique lors d'une collision pour les atomes pulvérisés en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ .

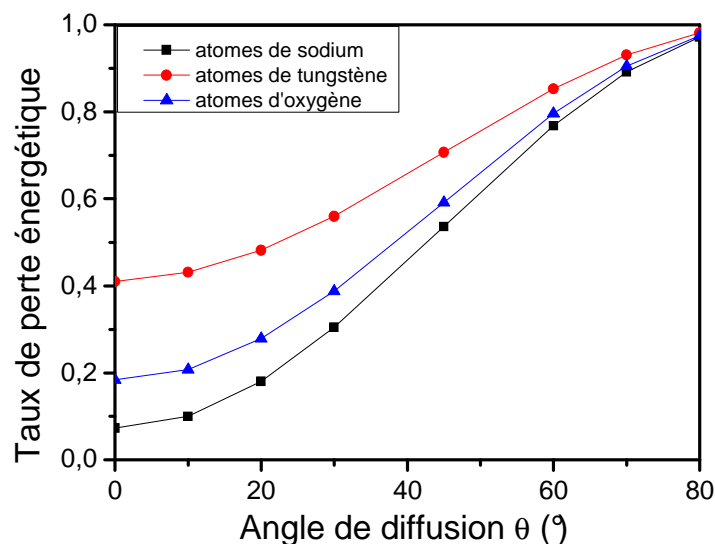


Figure III-14 : Evolution du taux de perte énergétique en fonction de l'angle de diffusion lors de la collision entre les atomes pulvérisés et les atomes du gaz porteur

L'évolution du taux de perte énergétique par collision au cours du trajet cible-substrat n'est pas directement corrélée à la masse des atomes pulvérisés. Ce comportement ne corrobore donc pas notre première hypothèse selon laquelle les éléments légers seraient pompés préférentiellement durant le trajet. Nous pouvons ainsi affirmer que le taux de perte énergétique n'explique pas l'appauvrissement en sodium observé. Une repulvérisation préférentielle du tungstène des films Na-W-O est susceptible d'expliquer le comportement observé.  $WO_3$  est l'un des rares oxydes qui se pulvérisent mieux que le métal correspondant. Il est donc possible que le rapport Na/W augmente lorsque la pression diminue, non pas par diminution de la teneur en sodium mais par une augmentation de celle en tungstène. Cette repulvérisation préférentielle aurait lieu plus probablement pour les valeurs basses de pression car les atomes d'argon réfléchis (ions neutralisés) et les ions  $O^-$  émis par la cible ont une énergie cinétique plus importante au moment de leur impact sur la surface du film.

Une épaisseur minimale de matériau est nécessaire pour l'application visée. Celle-ci est difficile à définir *a priori*. Toutefois, la vitesse de dépôt est un paramètre important. La Figure III-15 décrit l'influence de la pression de travail sur cette dernière.

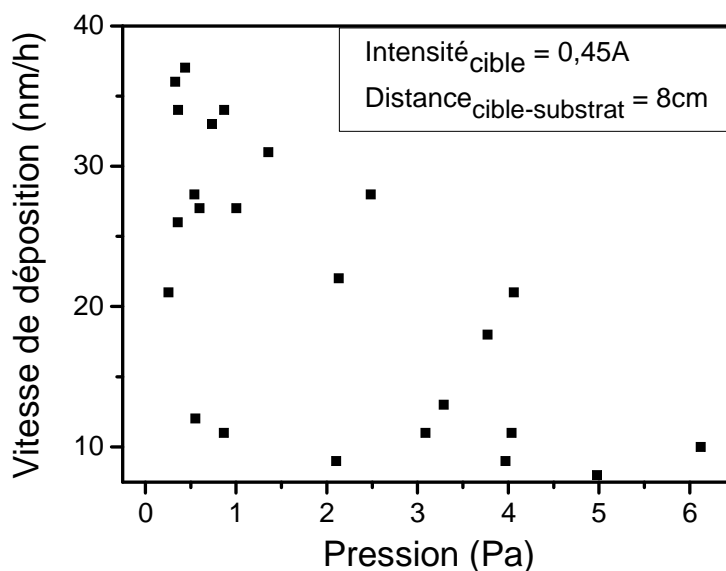


Figure III-15 : Influence de la pression de travail sur la vitesse de dépôt des films Na-W-O

La vitesse de dépôt diminue de manière significative lorsque la pression augmente. Ce comportement s'explique par le nombre de collisions que subissent les atomes au cours du trajet entre la cible et le substrat.

Les valeurs de vitesse de dépôt présentent une forte dispersion pour des expériences réalisées dans des conditions similaires ou avec des cibles similaires. Nous ne sommes pas en mesure à ce jour d'expliquer ce comportement. Néanmoins, l'intensité de décharge utilisée est très proche de la valeur menant à l'évaporation manifeste de la cible (0,5 A). Il est possible que cette dispersion provienne d'une évaporation partielle difficilement observable. Les vitesses de dépôt observées sont très faibles quelles que soient les conditions de pression.

Le spectre RBS effectué sur un film  $\text{Na}_x\text{W}_y\text{O}_z$  synthétisé à partir de la cible  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  sous une pression est représenté ci-dessous (cf. Figure III-16).

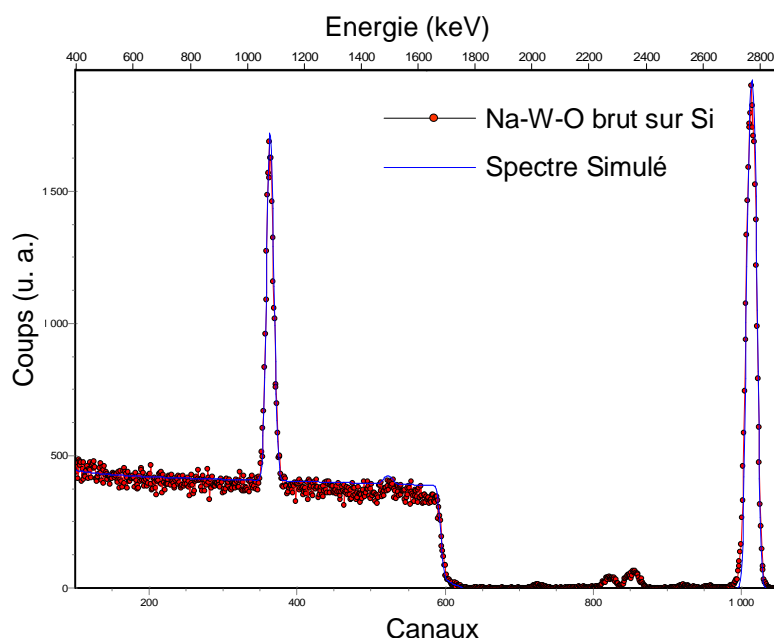


Figure III-16 : Spectres RBS expérimental (rouge) et simulé (bleu) d'un film Na-W-O synthétisé à 4 Pa

Cette technique ne donne pas la possibilité de doser précisément la concentration en sodium de la couche étudiée. Cependant, à l'aide du logiciel SIMNRA (cf. chapitre II § 2-c-ii), nous avons pu simuler le spectre pour obtenir les valeurs de compositions chimiques en oxygène et tungstène. Le rapport des compositions atomiques  $\frac{O}{W}$  est 3,55. D'après ce résultat la composition du film est de la forme  $\text{Na}_x\text{WO}_{3,55}$ . Nous avons donc synthétisé un film dont la stoechiométrie en oxygène moyenne est comprise entre celle de  $\text{WO}_3$  et celle de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

ii. *Analyses structurales*

- Diffraction des rayons X

Les films minces de  $\text{WO}_3$  synthétisés par pulvérisation cathodique semblent amorphes d'après les analyses par DRX (cf. Figure III-17). Nous reviendrons sur ce point lors des analyses par microscopie électronique à transmission. Il est intéressant de vérifier si l'ajout de sodium à l'état brut d'élaboration permet de modifier cet état. Pour ceci, nous avons comparé les diffractogrammes des rayons X d'un film  $\text{WO}_3$  stoechiométrique (d'épaisseur  $e = 220$  nm) et de deux films de Na-W-O bruts de dépôt, l'un déposé à 4 Pa (100 nm) et l'autre à 6 Pa (100 nm). La Figure III-17 illustre les résultats obtenus. Les rapports Na/W mesurés par EDS pour les 3 couches sont 0; 0,66 et 0,55.

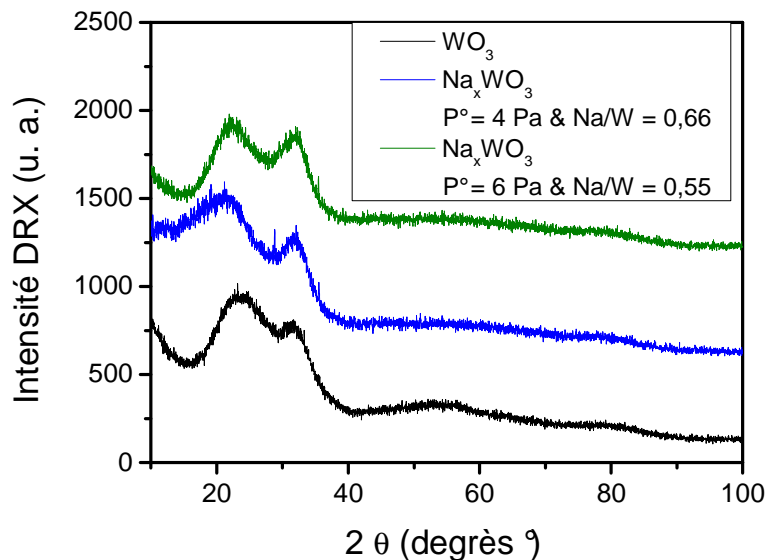


Figure III-17 : Diffractogrammes des rayons X correspondant à des films de  $\text{Na}_x\text{W}_y\text{O}_z$  déposés à 4 Pa et 6 Pa et  $\text{WO}_3$ .

Les diffractogrammes des films Na-W-O sont analogues au diffractogramme du film  $\text{WO}_3$ . L'analyse par diffraction des rayons X ne fournit aucun renseignement sur l'influence de la teneur en sodium sur la structure cristalline des films.

- Microscopie électronique à transmission

Afin d'obtenir des informations plus précises sur l'influence de l'incorporation de sodium sur l'état cristallin des films, ceux-ci ont été caractérisés par microscopie électronique

à transmission. La Figure III-18 présente des micrographies et clichés de diffraction pour deux films, l'un déposé à 1 Pa ( $x = 1,05$ ) (cf. Figure III-18 (a) et (b)), l'autre à 2 Pa ( $x = 0,77$ ) (cf. Figure III-18 (c) et (d)).

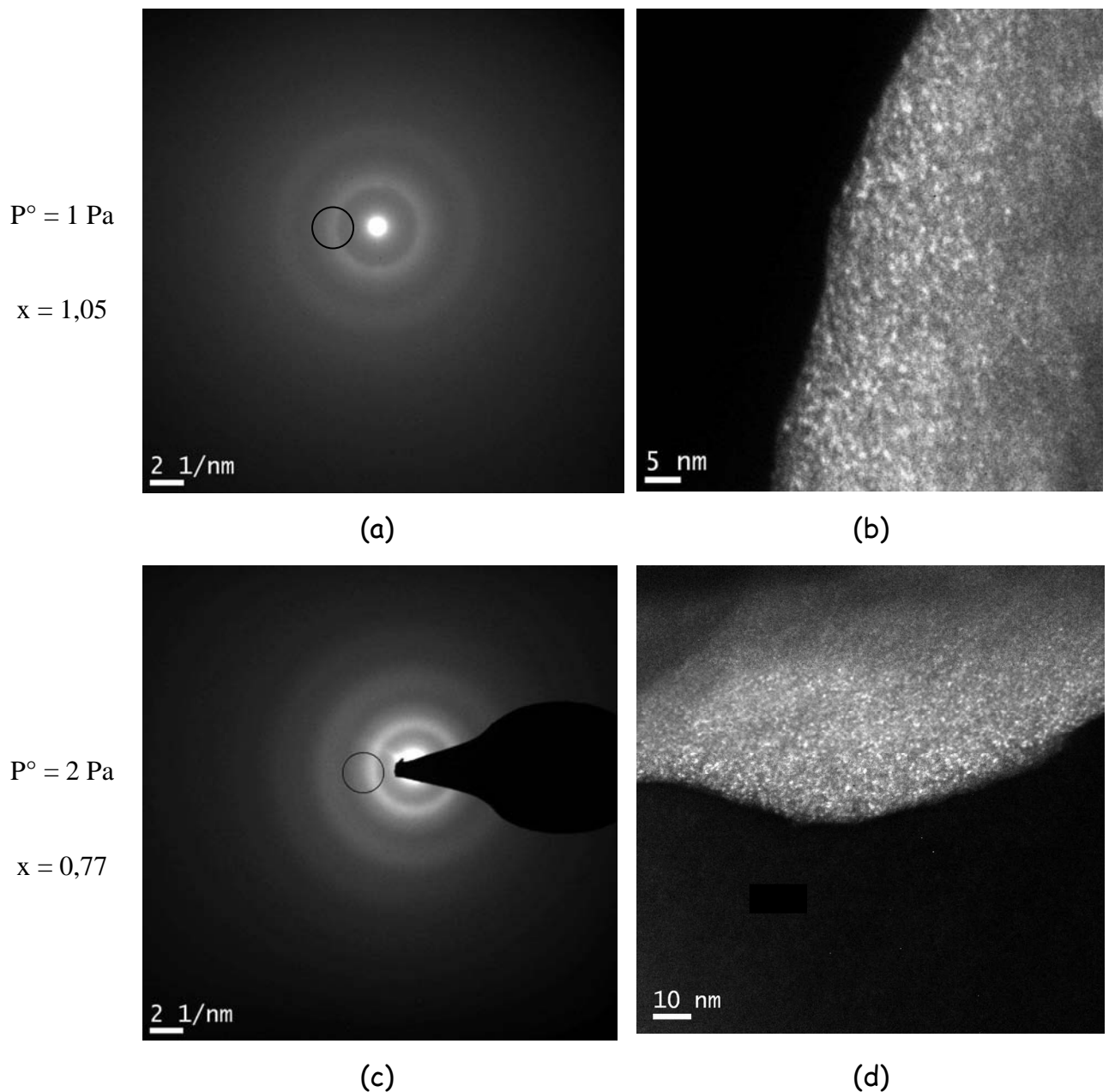


Figure III-18 : Analyses par microscopie électronique à transmission. (a) & (c) clichés de diffraction en aires sélectionnées. (b) & (d) images en champ sombre

Quelle que soit la pression de travail utilisée, les clichés de diffraction montrent des anneaux de diffraction larges et diffus. L'indexation ne peut pas se faire de manière précise car il est possible d'indexer ces anneaux aussi bien sur la base de la structure de  $\text{WO}_3$  ou sur celle de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Les clichés en champ sombre montrent la présence de nanocristallites

d'environ un nanomètre de diamètre. Ces mesures expliquent le caractère quasi-amorphe en diffraction des rayons X.

### iii. Propriétés optiques et transmittance optique

Le film de 80 nm d'épaisseur a été déposé à 3 Pa sur substrat de verre préalablement revêtu d'ITO. Le rapport Na/W de cet échantillon était de 0,75 et 0,40, respectivement avant et après désinsertion. La désinsertion a été effectuée en solution aqueuse de NaCl à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> avec une polarisation de -2V pendant 1 minute 20 secondes. La transmittance optique (cf. Figure III-19) d'un film brut de dépôt et d'un film partiellement appauvri en sodium a été mesurée sur le domaine du visible.

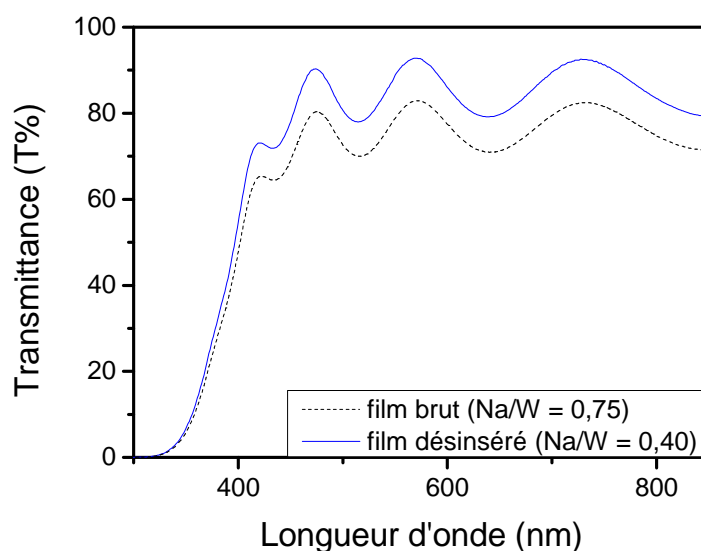


Figure III-19 : Courbe de transmittance optique d'un film brut et appauvri en Na<sup>+</sup> obtenu à P° = 3 Pa

Les oscillations observées sont liées à la couche d'ITO. La désinsertion n'est pas complète mais nous observons une augmentation significative de la valeur de transmittance après désinsertion. Ceci confirme la variation des propriétés optiques du film avant et après modification de la teneur en sodium.

### iv. Propriétés de conduction électronique des films

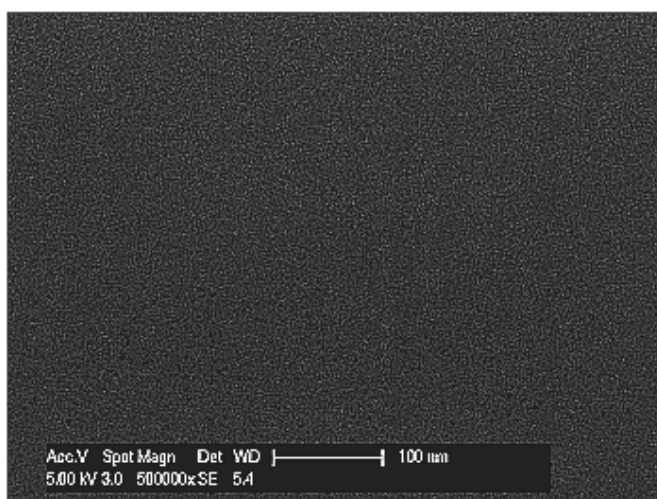
Conformément aux propriétés de conduction mixte requises, le matériau synthétisé doit être conducteur mixte et donc conducteur électronique. Les valeurs de conductivité, mesurées à l'aide de la méthode dite « 4 pointes » (cf. chapitre II § 2-b), se situent entre  $4,9 \cdot 10^{-4}$  et  $7,9 \cdot 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> pour la gamme de pressions étudiées. Ces valeurs sont supérieures

au minimum de conduction électronique requis ( $\sigma = 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ) pour qu'un matériau puisse être utilisé comme conducteur mixte au sein d'un système électrochrome. A ce stade, il reste à démontrer que les films permettent un cyclage électrochimique en insertion/désinsertion des ions sodium.

Pour le vérifier, des analyses électrochimiques sont présentées ci-dessous.

v. *Morphologie*

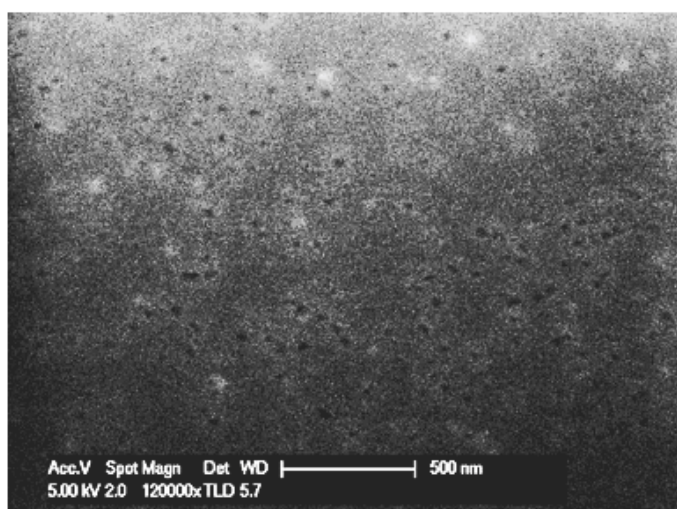
Les Figure III-20 (a) et (b) montrent des images de microscopie électronique à balayage en mode de détection d'électrons secondaires de la surface de films déposés à 0,7 et 4 Pa à partir de la cible  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .



(a)

$P^\circ = 0,7 \text{ Pa}$

$x = 1,2$



(b)

$P^\circ = 4 \text{ Pa}$

$x = 0,6$

Figure III-20 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de films de  $\text{Na}_x\text{W}_y\text{O}_z$  (a) dense obtenu à pression 0,7 Pa et (b) poreux à pression de 4 Pa



Le grandissement est suffisant pour mettre en évidence un film déposé à basse pression ne présentant pas de porosité (cf. Figure III-20 (a)). Au contraire, la présence de trous d'une dizaine de nanomètres de diamètre est visible sur la photo de la Figure III-20 (b) pour le film déposé à haute pression.

La morphologie du film poreux correspond à la zone 1 du modèle de zone de morphologies (cf. Figure II-3 du chapitre II §1-2-ii) alors que lors de la synthèse à plus basse pression, le film est dense et correspond à la zone T du modèle.

D'après des travaux antérieurs [28] et la courbe de la Figure III-21 ci-dessous, nous savons que le comportement électrochrome de  $\text{WO}_3$  est considérablement augmenté à partir d'un seuil de pression de travail, proche de 2 Pa.

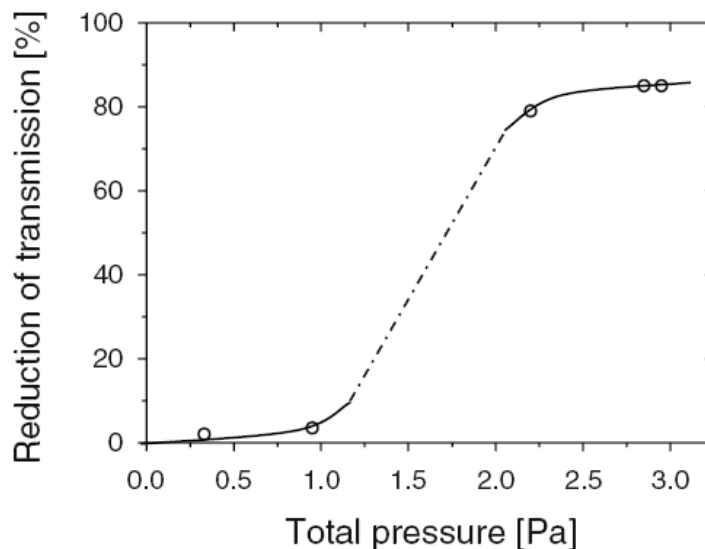


Figure III-21 : Influence de la pression de travail pendant l'étape de synthèse sur le caractère électrochrome de films  $\text{WO}_3$  pour une polarisation de -2V dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  [28]

Ce phénomène est directement lié à la capacité du matériau à insérer/désinsérer des cations et a été directement mis en relation avec la morphologie poreuse des films. La porosité des films conditionne le caractère électrochrome.

Ces observations suggèrent un bon comportement en cyclage électrochimique (lié aux propriétés électrochromes) des films synthétisés à haute pression. Nous allons à présent le vérifier par des analyses électrochimiques.

vi. Analyses électrochimiques des films de  $\text{Na}_x\text{WO}_y$

Des analyses par voltampérométrie (cf. chapitre II § 2-i) ont été effectuées sur des films  $\text{WO}_3$  et  $\text{Na}_x\text{WO}_y$  ( $3 < y < 4$ ).

L'allure générale des courbes  $i = f(E)$  concernant les phases  $\text{Na}_x\text{WO}_y$  représente la mobilité des cations dans le réseau hôte. De plus l'allure des pics est liée à la saturation des sites d'accueil concernés.

La Figure III-22 décrit des courbes I-V de cycles d'insertion/désinsertion pour un film de  $\text{WO}_3$  brut de dépôt initialement dépourvu de sodium. Le film  $\text{WO}_3$  a été synthétisé à 4 Pa avec un mélange gazeux  $\text{Ar}/\text{O}_2$  de 40/9 sccm. L'intensité dissipée par la cible a été fixée à 0,5 A. L'analyse a été effectuée dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  sur une fenêtre électrochimique de  $-0,3 \text{ V/ECS}$  à  $0,3 \text{ V/ECS}$  avec une vitesse de balayage de  $0,5 \text{ mV/s}$ . Cette figure sera prise comme référence afin de comparer le comportement électrochimique des films  $\text{Na}_x\text{WO}_y$  et ainsi leur aptitude à insérer réversiblement des cations  $\text{Na}^+$ .

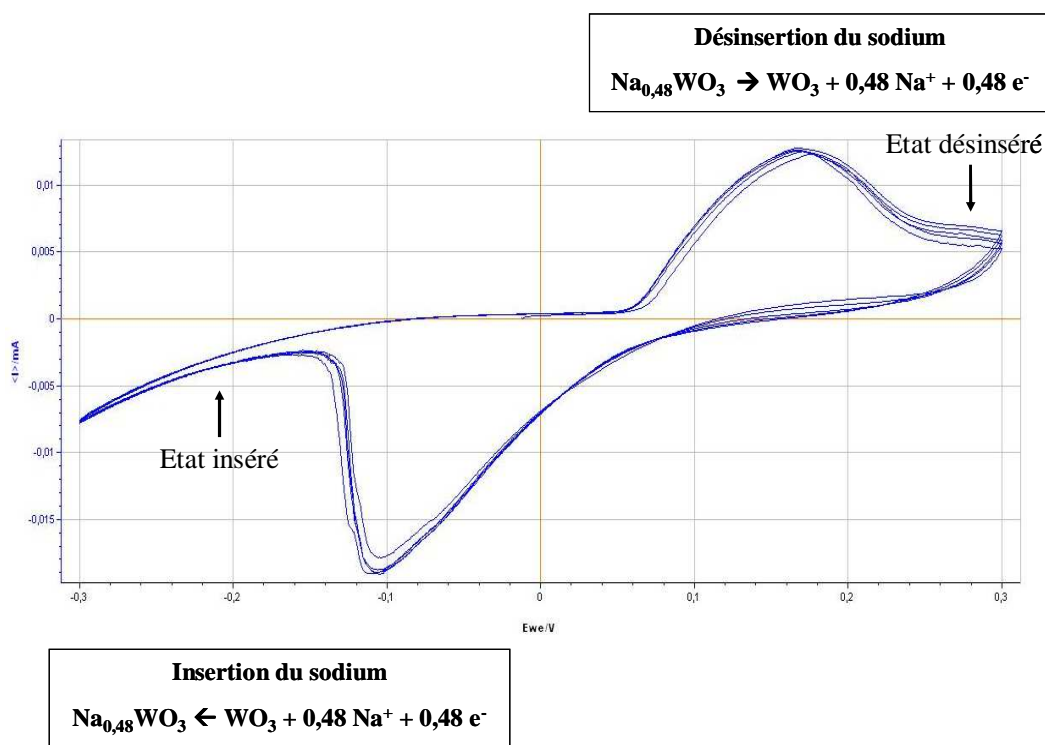


Figure III-22 : Courbe voltampérométrique d'un film de  $\text{WO}_3$  (Electrode de travail : film  $\text{WO}_3$ , solution :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , vitesse de balayage :  $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ , fenêtré électrochimique :  $[-0,3 ; 0,3 \text{ V/ECS}]$ )

Nous pouvons observer une bonne réversibilité des cycles d'insertion/désinsertion. D'après les analyses chimiques, la teneur en sodium transite entre  $x = 0$  (à  $E = 0$  V/ECS) et  $x = 0,48$  (à  $E = -0,3$  V/ECS). Le nombre de courbes de voltampérométrie présentées dans la figure III-22 est limité à cinq cycles complets (insertion/désinsertion) dans un souci de clarté du graphique. Toutefois, il est intéressant de mentionner que le matériau a subi plusieurs dizaines de cycles sans que cela n'affecte ni son intégrité ni son comportement électrochimique.

La figure III-23 présente les cycles électrochimiques obtenus pour un film synthétisé à 0,3 Pa pour une valeur de  $x$  initiale de 0,92. L'électrolyte aqueux de travail est le même que pour les analyses réalisées sur le film de  $WO_3$  mais la plage électrochimique s'étend de -0,44 à 0,68 V/ECS.

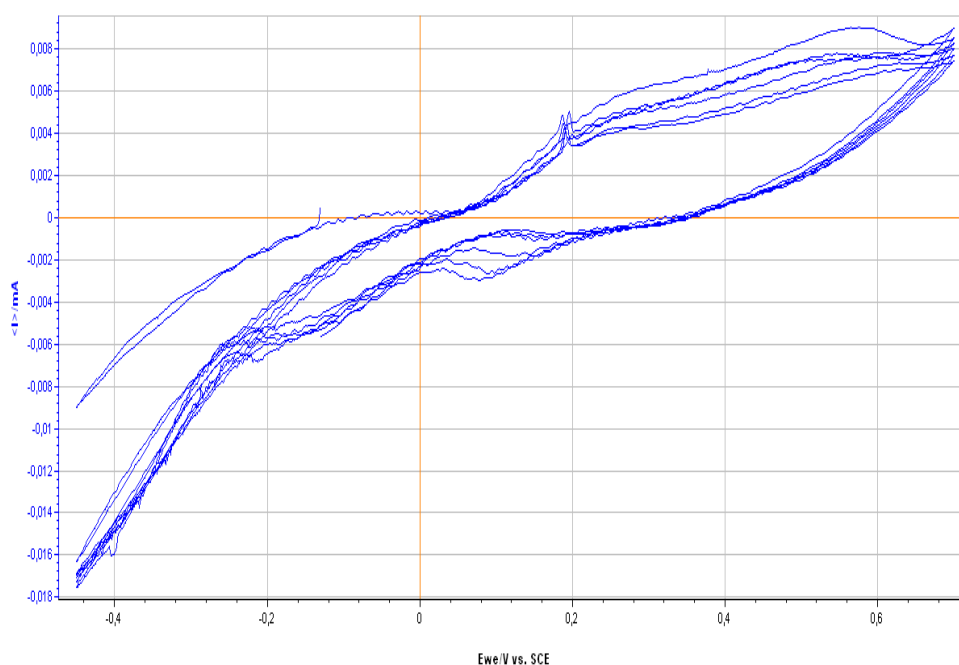


Figure III-23 : Courbe voltampérométrique d'un film de  $Na_xWO_y$  déposé à 3 Pa (Électrode de travail : film  $Na_xWO_3$ , solution :  $Na_2SO_4$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , vitesse de balayage :  $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ , fenêtrage électrochimique :  $[-0,44 ; 0,68 \text{ V/ECS}]$ )

Nous observons des cycles d'insertion et de désinsertion d'ions sodium, néanmoins moins bien définis que dans le cas où la couche de départ est exempte d'ions sodium. Nous avons observé à l'œil nu un changement réversible de couleur durant l'expérience.

La Figure III-24 présente trois étapes de l'analyse électrochimique effectuée sur un film synthétisé à 6 Pa pour un ratio Na/W initial de 0,5. L'électrolyte aqueux de travail est le

même que pour les analyses réalisées sur le film de  $\text{WO}_3$  mais la plage électrochimique s'étend de  $-0,40$  V/ECS à  $0,50$  V/ECS.

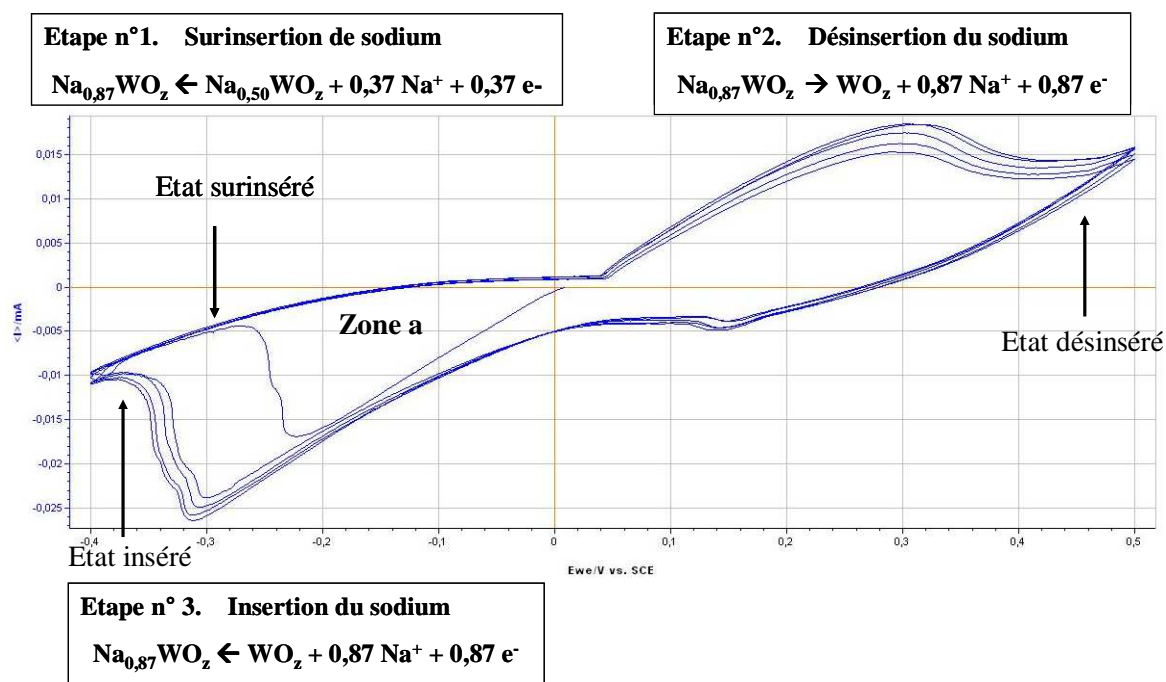


Figure III-24 : Courbe voltampérométrique d'un film de  $\text{Na}_x\text{WO}_y$  déposé à  $P^\circ = 6$  Pa (Electrode de travail : film  $\text{Na}_x\text{WO}_y$ , solution :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , vitesse de balayage :  $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ , fenêtre électrochimique :  $[-0,4 ; 0,5 \text{ V/ECS}]$ )

L'étape n°1 est une surinsertion de sodium à partir du film brut de ratio  $\text{Na}/\text{W} = 0,5$ , il est alors possible d'insérer  $0,37 \text{Na}^+$  et  $0,37$  électrons supplémentaires (zone a). Durant l'étape n°2, nous avons désinséré l'intégralité des cations  $\text{Na}^+$ . La teneur en sodium transite alors de  $0,87$  à  $0$ . L'étape n°3 consiste à insérer des ions  $\text{Na}^+$ . Ainsi, la teneur en sodium transite de  $0$  à  $0,9$ . A nouveau, nous avons observé à l'œil nu un changement réversible de couleur du film durant l'expérience.

Puis nous avons réitéré les cycles d'insertion/désinsertion dans le but de confirmer la possibilité de cyclage des films. La Figure III-25 décrit ces derniers. Le graphique (a) présente les cinq premiers cycles d'insertion/désinsertion, le graphique (b) les cinq cycles du 11<sup>ème</sup> au 15<sup>ème</sup> et le graphique (c) du 21<sup>ème</sup> au 25<sup>ème</sup>.

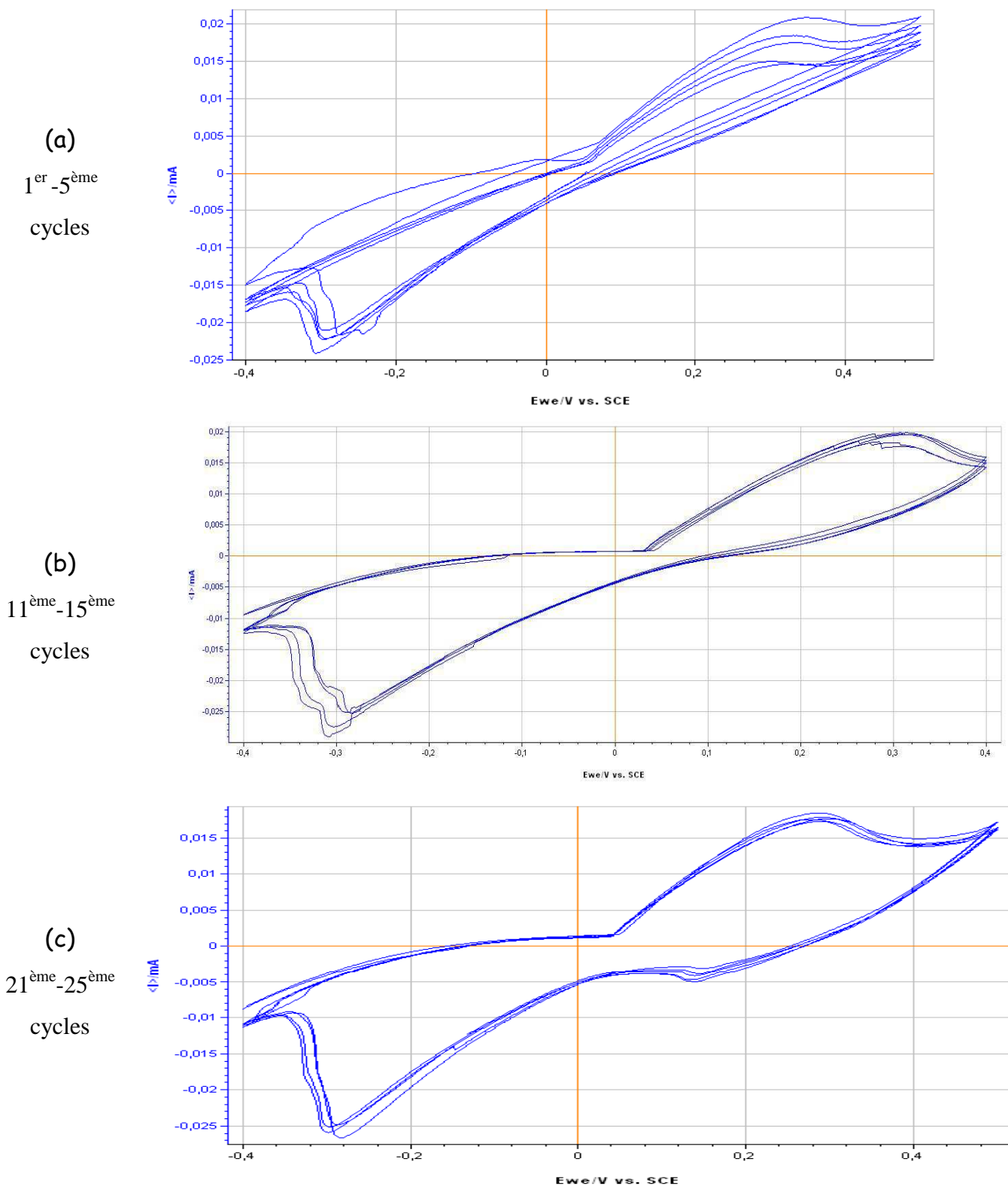


Figure III-25 : Courbes voltampérométriques d'un film de  $\text{Na}_x\text{WO}_y$  déposé à 6 Pa au cours de différents avancements de cyclage du 1<sup>er</sup> au 5<sup>ème</sup> cycles (a), du 11<sup>ème</sup> au 15<sup>ème</sup> (b) et du 21<sup>ème</sup> au 25<sup>ème</sup> (c) (Electrode de référence :  $\text{Na}_x\text{WO}_y$ , solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , vitesse de balayage :  $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , fenêtre électrochimique :  $[-0,4 ; 0,5 \text{ V/ECS}]$ )

Le film déposé à 6 Pa présente les résultats les plus satisfaisants. De nombreux cycles ont été réalisés (près de 150) et nous avons constaté la réversibilité électrochimique selon la réaction  $\text{Na}_{0,01}\text{WO}_z + 0,86 e^- + 0,86 \text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Na}_{0,87}\text{WO}_z$ . De plus, ceci s'accompagne d'un changement réversible (transparent  $\Leftrightarrow$  bleu). Ainsi, le caractère électrochrome du matériau synthétisé est confirmé.

Pour l'ensemble des films analysés nous observons un premier phénomène d'insertion décrit par un pic de réduction pour les valeurs de tension et d'intensités négatives. Ensuite, lors du balayage retour en potentiel, la boucle décrit un pic de désinsertion (intensité positive) pour les valeurs de tension positive.

Quelles que soient les pressions de travail utilisées, les mêmes comportements sont identifiables. Cependant, les surfaces des pics de réduction et d'oxydation augmentent avec la pression. De plus, nous observons que l'efficacité d'insertion/désinsertion augmente avec le nombre de cycles (cf. Figures III-25 (a) - (c)). Ceci peut-être mis en relation avec un phénomène améliorant les propriétés électrochromes des matériaux [29], [30].

#### **d. Discussion**

Les caractérisations optiques, morphologiques et électrochimiques des composés synthétisés permettent de confirmer l'obtention de films poreux pouvant insérer/désinsérer des ions sodium de manière réversible et ce, accompagné des changements de propriétés optiques recherchées.

De plus, un film synthétisé à pression  $P^\circ = 0,38$  Pa décrit une surface de cycles très inférieure par rapport au film obtenu à  $P^\circ = 6$  Pa. Les films poreux, obtenus pour des pressions de travail élevées, présentent donc une meilleure capacité à insérer/désinsérer des ions  $\text{Na}^+$  de façon cyclique. Les caractéristiques optiques (cf. Figure III-19) sont en cohérence avec le caractère électrochrome des films déposés à haute pression. La pression de travail lors de la synthèse des couches est donc un facteur déterminant pour contrôler les capacités d'insertion du sodium.

La figure III-2 (cf. p. 57) montre la nécessité d'une contre-électrode plus épaisse que la couche électrochrome. Ainsi, la contre-électrode reste transparente dans les deux états du dispositif. Etant données les teneurs en sodium introduites à l'état brut d'élaboration et les

faibles vitesses de dépôts obtenues, les films de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  seront préférentiellement utilisés en tant que couche électrochrome. En effet, les teneurs incorporées sont supérieures au seuil de coloration. Ainsi, au cours du cyclage d'un système complet, les ions initialement incorporés par cette nouvelle méthode pourront se déplacer entre la couche déposée et une contre électrode  $\text{WO}_3$  épaisse.

### 3. Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, différents matériaux et diverses cibles source de sodium ont été exploités dans le but de fournir une contre-électrode « réserve d'ions  $\text{Na}^+$  » au système électrochrome. Les composés  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  homogènes en composition chimique n'ont pas pu être synthétisés de façon reproductible. En effet, la synthèse de films conducteurs mixtes de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  est très difficile à maîtriser par pulvérisation cathodique à partir de deux cibles. Ceci est principalement attribué à la mobilité trop importante du sodium au sein des films pendant l'étape de synthèse.

Ensuite, un système à base de tungstène, dont la composition s'apparente à celle du trioxyde de tungstène a été étudié. A l'aide d'une cible céramique obtenue par pressage de poudre  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , il a été possible de synthétiser des films minces dans le système Na-W-O avec des teneurs en sodium différentes. Ces films sont nanocristallisés et présentent les propriétés physico-chimiques requises. Des propriétés de cyclage optique (une transmittance présentant une transition de transparent à absorbant), de conduction électronique suffisante et une bonne stabilité de composition chimique ont été vérifiées. Pour finir, une capacité à supporter des cycles électrochimiques d'insertion/désinsertion d'ions  $\text{Na}^+$  au sein de sa structure cubique a été mise en évidence.

Notre méthodologie de recherche visait à développer une contre-électrode. Il s'avère que le matériau produit remplit plutôt les critères requis pour un film électrochrome dans un système quasi-symétrique ( $\text{TCO} / (\text{Na}_x)\text{WO}_z / \text{Electrolyte} / (\text{Na}_x)\text{WO}_z / \text{TCO}$  ou métal). Ce développement permet toutefois de disposer d'une contre électrode sur la base de films minces  $\text{WO}_3$ .

## Références du chapitre 3

- [1] A. Jin, W. Chen, Q. Zhu, Y. Yang, V. L. Volkov et G. S. Zakharova, « Structural and electrochromic properties of molybdenum doped vanadium pentoxide thin films by sol-gel and hydrothermal synthesis », *Thin Solid Films*, vol. 517, p. 2023-2028, 2009.
- [2] F. Sauvage, E. Baudrin et J. M. Tarascon, « Study of the potentiometric response towards sodium ions of  $\text{Na}_{0,44-x}\text{MnO}_2$  for the development of selective sodium ion sensors », *Sensors and Actuators B*, vol. 120, p. 638-644, 2007.
- [3] Y. M. Lu, W. S. Hwang, J. S. Yang et H. C. Chuang, « Properties of nickel oxide thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 420, p. 54-61, 2002.
- [4] E. Avendano, L. Berggren, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist et A. Azens, « Electrochromic materials and devices: brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films », *Thin Solid Films*, vol. 496, n° 1, p. 30-36, 2006.
- [5] N. Bestaoui, « Synthèse et structure de nouveaux oxydes d'iridium », Thèse, Université de Nantes, 1994.
- [6] « Sony Lithium Battery Performance Summary ». JEC Batt. 2, 1994.
- [7] J. M. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel et G. Amatucci, « In situ structural and electrochemical study of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  metastable oxides prepared by soft chemistry », *Journal of solid state chemistry*, vol. 147, p. 410-420, 1999.
- [8] J. Y. Son, « Epitaxial layered cobaltite  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  thin films:  $x = 0.5; 0.7$  », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, 095405, p. 1-3, 2008.
- [9] M. Onoda et A. Sugawara, « Stacking faults and metallic properties of triangular lattice  $\text{CoO}_2$  with a three-layer structure », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, 175207, p. 1-6, 2008.
- [10] C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Reau et P. Hagenmuller, « Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $\chi$ 1). Le système cobalt-oxygène-sodium », *Journal of solid state chemistry*, vol. 6, n° 4, p. 532-537, 1973.
- [11] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian et T. Sasaki, « Superconductivity in two-dimensional  $\text{CoO}_2$  layers », *Nature*, vol. 422, n° 6927, p. 53-55, 2003.
- [12] I. Terasaki, Y. Sasago et K. Uchinokura, « Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals », *Physical Review B*, vol. 56, n° 20, p. 12685-12687, 1997.
- [13] I. Terasaki, I. Tsukada et Y. Iguchi, « Impurity-induced transition and impurity-enhanced thermopower in the thermoelectric oxide  $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  », *Physical Review B*, vol. 65, n° 19, 2002.
- [14] A. Bourgeois, « Structure électronique des cobaltates de sodium  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  », Thèse, Paris-Sud, 2008.
- [15] A. Bhide et K. Hariharan, « Physicochemical properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  as a cathode for solid state sodium battery », *Solid State Ionics*, vol. 192, p. 360-363, 2011.
- [16] Q. Huang, M. L. Foo, R. A. Pascal, Jr., J. W. Lynn, B. H. Toby, T. He, H. W. Zandbergen et R. J. Cava, « Coupling between electronic and structural degrees of freedom in the triangular lattice conductor  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  », *Physical Review B*, vol. 70, n° 184110, p. 1-7, 2004.
- [17] M. L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H.W. Zandberger, T. He, R.J. Cava et N. P. Ong, « Charge ordering, commensurability, and metallicity in the phase diagram of the layered  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  », *Physical Review Letters*, vol. 92, n° 247001, p. 1-4, 2004.



- [18] J. M. Tarascon, C. Delacourt, A. S. Prakash, M. Morcrette, M. S. Hedge, C. Wurm et C. Masquelier, « Various strategies to tune the ionic/electronic properties of electrode materials », *Dalton Transaction*, n° 19, p. 2988–2994, 2004.
- [19] H. W. Zandbergen, M. L. Foo, Q. Xu, V. Kumar et R. J. Cava, « Sodium ion ordering in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  », *Physical review B*, vol. 70, n° 204101, p. 1-8, 2004.
- [20] D. Horwat, J. F. Pierson et A. Billard, « Structural-electrical-optical properties relationship of sodium superionic conductor sputter-deposited coatings », *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 3387-3393, 2008.
- [21] D. Horwat, J. F. Pierson et A. Billard, « Magnetron sputtering of NaSICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) thin films Part I: Limitations of the classical methods », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, n° 16-17, p. 7013–7017, 2007.
- [22] C. G. Granqvist, *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Elsevier. Amsterdam, 1995.
- [23] E. Masetti, D. Dini et F. Decker, « The electrochromic response of tungsten bronzes  $\text{M}_x\text{WO}_3$  with different ions and insertion rates », *Solar energy materials and solar cells*, vol. 39, n° 2-4, p. 301–307, 1995.
- [24] R. Azimirad, M. Goudarzi, O. Akhavan et A. Z. Moshfegh, « The effect of heating time on growth of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  nanowhiskers », *Vacuum*, vol. 82, n° 8, p. 821–826, 2008.
- [25] D. Horwat, « Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NaSICON », Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [26] T. Yamasaki, K. Matsuda et H. Nakatami, « Effect of angular distribution of ejected atoms from a target on the uniformity of thickness and composition of  $\text{MoSi}_x$  sputtering films », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 29, p. 1304-1309, 1990.
- [27] C. S. Nimisha et G. Mohan Rao, « Simulation and experimental study on compositional evolution of Li-Co in  $\text{LiCoO}_2$  thin films during sputter deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 109, n° 114910, p. 1-8, 2011.
- [28] D. Horwat, J. F. Pierson et A. Billard, « Towards a thin film electrochromic device using NaSICON electrolyte », *Ionics*, vol. 14, n° 3, p. 227-233, 2007.
- [29] M. Deepa, T. K. Saxena, D. P. Singh, K. N. Sood et S. A. Agnihotry, « Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties », *Electrochimica acta*, vol. 51, n° 10, p. 1974–1989, 2006.
- [30] D. L. Sun, S. Heusing, J. Puetz et M. Aegerter, « Influence of water on the electrochemical properties of  $(\text{CeO}_2)_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  and  $\text{WO}_3$  sol-gel coatings and electrochromic devices », *Solid State Ionics*, vol. 165, p. 181-189, 2003.



**CHAPITRE 4 :**  
**Contribution à l'étude des propriétés**  
**de conduction électronique**  
**d'électrodes transparentes ZnO : Al**

## Introduction

Ce chapitre présente une étude des caractéristiques structurales, optiques et électriques de films minces de ZnO dopés Al de faible conductivité électronique. L'objectif est de mieux comprendre l'origine de la désactivation et de la compensation des dopants dans ce type de films.

Les films minces d'oxydes conducteurs électroniques transparents connaissent un essor absolument remarquable motivé par le développement de systèmes électro-optiques [1]. En effet, ces systèmes nécessitent souvent l'utilisation de contacts électriques transparents permettant d'appliquer, ou récolter, un courant ou une différence de potentiel électrique. Le système électrochrome en cours de développement requiert l'utilisation d'électrodes transparentes possédant une conductivité électronique et une transmittance optique élevées sur de larges surfaces. A ce jour, l'oxyde d'indium dopé à l'étain  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ , plus communément appelé ITO, est le matériau de référence pour les électrodes transparentes à conduction de type n (par les électrons). Cependant, la présence de métaux lourds (l'indium et l'étain) reconnus comme polluants s'oppose à l'utilisation massive d'ITO. Par ailleurs, le prix de l'indium a fortement augmenté récemment, il est passé de 70 à 930 \$/kg entre 2001 et 2011. Ainsi, bien qu'ITO soit aujourd'hui largement utilisé (notamment comme électrode d'écran LCD), la volonté actuelle de développer des nouveaux matériaux propres et « bon marché » rend son remplacement souhaitable. L'oxyde de zinc (ZnO) est un TCO très largement étudié dans le cadre du développement de matériaux émergents comme alternative à l'ITO [2, 3].

En effet, l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium présente une résistivité électronique minimale très proche de celle d'ITO bien que légèrement supérieure. Il possède également une bonne transparence dans le domaine du visible. De plus, l'obtention de films d'ITO présentant une bonne conductivité électronique et une transmittance optimale n'est pas aisée sans une étape de recuit post-synthèse incompatible avec le développement d'un système électrochrome sur support organique. Par ailleurs, il semble que la stabilité des films à base de ZnO soit bien meilleure en présence de plasma d'hydrogène que ceux à base de Sn et  $\text{In}_2\text{O}_3$  [4], ce qui est primordial pour de nombreuses applications telles que certaines cellules photovoltaïques [5].

ZnO est un semi-conducteur transparent de gap 3,4 eV. Pour palier à sa résistivité trop importante ( $\sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ) [6] il existe deux types de mécanismes de dopage : le dopage intrinsèque, basé sur la génération de porteurs libres par les défauts intrinsèques de la maille

de ZnO (lacunes d'oxygène ou de zinc et atomes de zinc en position interstitielle) et le dopage extrinsèque qui génère des porteurs libres par substitution aliovalente sur les sites de zinc ou d'oxygène.

La stoechiométrie en oxygène est un facteur déterminant pour le contrôle des propriétés électroniques de ZnO. Nous faisons l'hypothèse que la contribution du zinc en position interstitiel est minoritaire et que la concentration en porteurs de charge est contrôlée par deux phénomènes distincts : la formation de lacunes d'oxygène et la formation de lacunes de zinc. Par ailleurs, la formation de zinc interstitiel est théoriquement envisageable lorsque les porteurs de charge majoritaires sont des trous mais n'a pas été mise en évidence expérimentalement [7]. Nous ne considérerons pas ce mécanisme car des mesures préliminaires par effet hall ont permis de vérifier que tous les films considérés présentent une conduction dominée par les électrons.

Pour un film déficitaire en oxygène (sous-stoechiométrique) la génération d'électrons libres a lieu suite à la formation de lacunes d'oxygène selon l'équation (IV-1).



Au contraire, pour un film sur-stoechiométrique en oxygène, des lacunes de zinc sont créés selon l'équation (IV-2). L'ionisation de ces lacunes entraîne la formation de « trous » (équations (IV-3) et (IV-4)) et la consommation d'électrons.



D'après les notations de Kröger-Vink :

$V$  : lacune et  $h$  : trou

$^\circ$  : charge positive

' : charge négative

$x$  : charge nulle

Typiquement, pour des oxydes de zinc massifs, la densité de porteurs de charge libres varie entre  $10^{15}$  et  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [8, 9].

Dans le cas d'un dopage extrinsèque, plusieurs éléments chimiques peuvent être utilisés pour doper ZnO. Le dopage de type n ( $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ...) et plus récemment du dopage de type p par utilisation du bore sont envisageables. Dans le cadre de cette étude, le

dopage s'effectue par substitution d'une partie des ions  $Zn^{2+}$  par des ions trivalents  $Al^{3+}$ . Un électron va alors être libéré par respect de l'électronéutralité.



D'un point de vue énergétique, l'introduction de ces atomes trivalents, donneurs d'électrons, fait apparaître un pseudo niveau d'énergie juste en dessous de la bande de conduction et augmente ainsi la probabilité qu'un électron puisse franchir le gap.

La Figure IV-1 présente la structure du ZnO dopé par Al (a) et la création de niveaux énergétiques supplémentaires dans le gap (b).

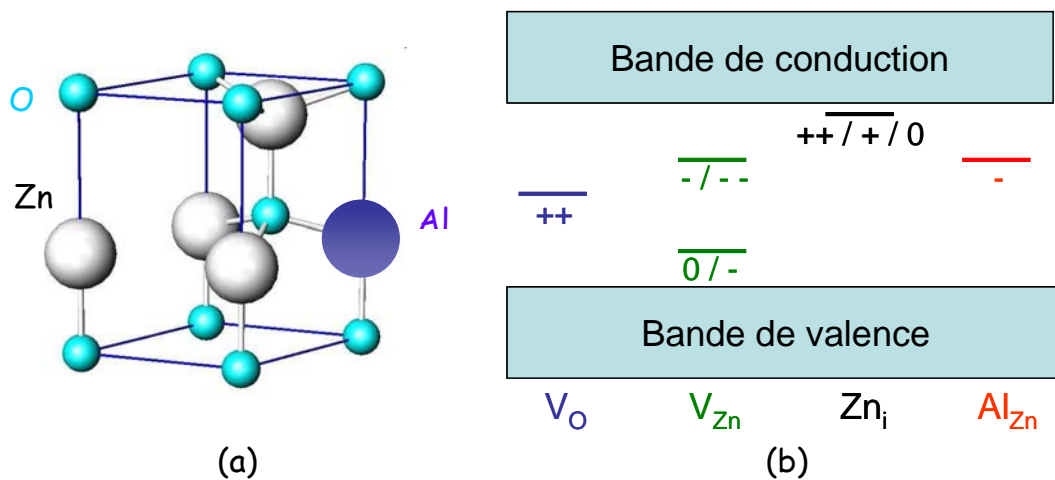


Figure IV-1 : Schéma du mécanisme de dopage n de ZnO d'un point de vue (a) structural et (b) énergétique (0,+ et - correspondent à l'état d'oxydation des niveaux d'énergie introduits dans le gap)

La densité de porteurs de charge  $n$  (en  $cm^{-3}$ ) et donc la conductivité  $\sigma$  (en  $S.cm^{-1}$ ), sont augmentées par dopage, comme le décrit l'équation (IV-6) :

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (IV-6)$$

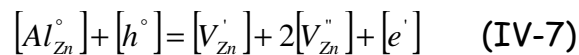
Où :  $e$  : charge élémentaire [ $1,602 \cdot 10^{-19}$  C]

$\mu$  : mobilité ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )

L'équation (IV-5) met également en avant l'influence importante de la mobilité des porteurs sur la conductivité. Typiquement, pour des oxydes de zinc dopés Al, la densité de porteurs de charge libres est estimée à  $10^{19}-10^{21} cm^{-3}$  [9].

Les mécanismes générant des électrons et des trous peuvent se produire simultanément au sein du matériau et se compenser. Par exemple, une compensation peut s'établir entre le

dopage par l'aluminium et la formation de lacunes de zinc, menant à l'annihilation de la plupart des électrons et trous générés (cf. équation IV-7)



La conductivité est alors assurée par les porteurs résiduels. Il est également important de préciser que la limite de solubilité de l'aluminium dans la structure wurtzite de ZnO n'est pas encore bien établie. Cependant, elle semble se situer aux alentours de 3 % at. [10, 11]. Pour les films minces ZnO : Al, la littérature indique que la concentration optimale du dopant aluminium est située dans la gamme 1-3 % at. [12].

La cible utilisée dans le cadre de cette thèse contient un rapport Zn/Al de 96/4 % at. Nous verrons que les taux de dopants générés sont supérieurs à l'optimum généralement observé. Ceci aidera à comprendre l'origine de l'optimum de concentration en aluminium. Ces informations sont essentielles à l'optimisation des propriétés électroniques des films de ZnO : Al et à l'amélioration de leur homogénéité.

Cette étude est basée sur deux informations concernant les films minces de ZnO dopés Al, l'une provenant du travail de thèse précédent et l'autre de la littérature :

- La conductivité électronique diminue lorsque la teneur en aluminium est supérieure à la limite de solubilité supposée [13], [14].
- Une hétérogénéité latérale de la conductivité électronique est observée. Elle est d'autant plus marquée que la composition de gaz de pulvérisation est riche en oxygène [15].

Dans le chapitre IV nous étudions la variation des propriétés électriques en fonction des caractérisations structurales, optiques et de la structure électronique de films de ZnO : Al synthétisés sous différentes conditions. L'influence du débit d'oxygène utilisé, les modifications structurales et optiques identifiées, les mécanismes de compensation, représentent les principales hypothèses préliminaires aux variations de  $\sigma$  obtenues. Tous ces résultats de caractérisation seront mis en relation afin d'interpréter le comportement électrique des films de ZnO dopés Al.

## **1. Synthèse des films conducteurs transparents de ZnO dopés Al**

La Figure IV-2 est une représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour synthétiser les films minces de ZnO : Al. Les films ont été déposés sur des substrats de

verre et de silicium par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible métallique Zn/Al de 5 cm de diamètre et de composition Zn/Al (96/4 % at.) pulvérisée en mode continu en milieu réactif argon-oxygène (cf. chapitre II § 1-d). Un courant de 0,1 A a été appliqué à la cible à l'aide d'un générateur MDX 1,5 kW Advanced Energy. Comme précisé en introduction, la stoechiométrie en oxygène des films à base de ZnO peut influencer de façon significative leur comportement électrique. Il est donc intéressant de paramétrer précisément la composition du mélange gazeux et d'étudier son influence sur les caractéristiques des films. Le mélange de gaz Ar/O<sub>2</sub> est introduit dans l'enceinte selon un rapport 20/5 sccm ou 20/5,5 sccm. La pression de travail résultante est proche de 0,4 Pa, mesurée à l'aide d'une jauge *MKS 627 Baratron*. L'utilisation d'un porte-substrat rotatif permet d'obtenir des films homogènes en épaisseur et en composition sur l'ensemble de la surface de l'échantillon [16, 17] comme décrit dans le chapitre II § 1-e. L'axe du porte-substrats est situé à 50 mm de l'axe de la cible de pulvérisation. La distance entre les plans de la surface de la cible et de la surface du porte-échantillon a été fixée à 50 mm. La position des échantillons sur le porte-substrat est repérée selon leur distance  $d_{ms}$  par rapport à l'axe du magnétron (axe de la cible). Ainsi, l'échantillon annoté « 0 » croise l'axe du magnétron pendant sa rotation, alors que les échantillons annotés « 10 », « 20 » et « 30 » passeront respectivement à 10, 20 et 30 millimètres de cet axe de référence.

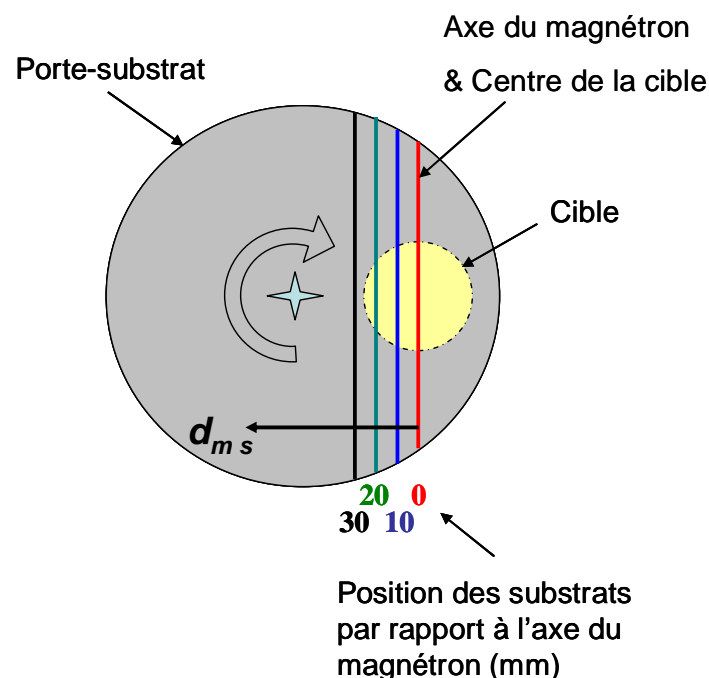


Figure IV-2 : Représentation schématique de l'ensemble porte-substrats rotatif / cible dans l'enceinte de pulvérisation. ( $d_{ms}$  : distance axe du magnétron-substrat)



## 2. Epaisseur et morphologie

Les épaisseurs mesurées par profilométrie tactile et microscopie à force atomique pour les deux débits d'oxygène utilisés et quatre positions sur le porte-substrat sont indiquées dans le Tableau IV-1.

	Débit d'O <sub>2</sub> = 5 sccm				Débit d'O <sub>2</sub> = 5,5 sccm			
Echantillon	0	10	20	30	0	10	20	30
Epaisseur (nm)	<b>90</b>	<b>93</b>	<b>93</b>	<b>100</b>	<b>107</b>	<b>123</b>	<b>117</b>	<b>129</b>

Tableau IV-1 : récapitulatif des épaisseurs des films étudiés

Nous pouvons observer une légère augmentation d'épaisseur lorsque le film est situé loin de l'axe de la cible et également lors de l'utilisation d'un débit d'oxygène plus important. Malgré ces faibles variations, nous jugeons que l'homogénéité en épaisseur est bonne.

La Figure IV-3 montre la topographie d'un film caractéristique de cette série obtenue par microscopie à force atomique (a) et par microscopie électronique à balayage (b).

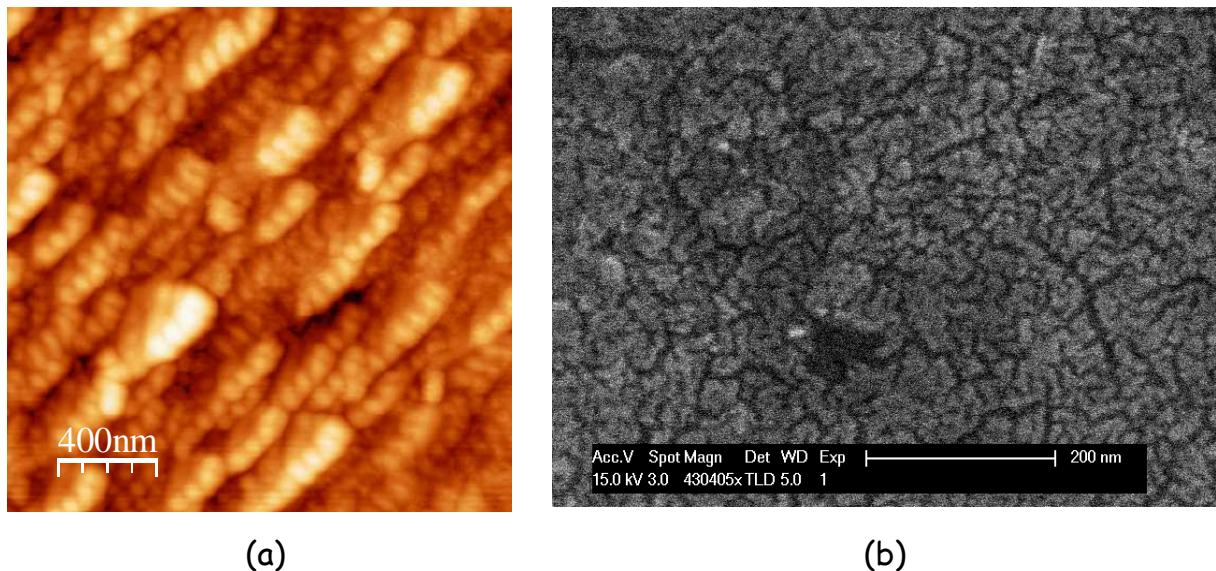


Figure IV-3 : Topographie caractéristique des films ZnO : Al étudiés observée (a) par microscopie à force atomique et (b) par microscopie électronique à balayage en détection des électrons secondaires à haute résolution (UHR SE)

L'image AFM (cf. Figure IV-3 (a)) montre des variations de hauteur et met en évidence des domaines dont la taille caractéristique est de l'ordre de 50 à 100 nm. La micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage (cf. Figure IV-3 (b)) révèle des détails plus fins dont la taille caractéristique est de l'ordre de 10 à 20 nm. Sur cette même image, il est possible d'observer des nanofissures pouvant correspondre aux limites des domaines détectés sur l'image AFM. Ces observations sont en accord avec les micro et nano colonnes définies dans la classification établie par *Messier* [18].

Ces valeurs seront, par la suite, comparées aux valeurs des tailles de grains mesurées lors de l'analyse par diffraction des rayons X.

### 3. Analyses chimiques par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford

Les analyses de composition chimique obtenues par EDS se sont avérées imprécises pour déterminer la concentration en oxygène des films. Cette technique n'est effectivement pas la plus adaptée aux mesures de cet élément et en surestime en général la teneur (cf. chapitre II § 2-c-ii).

Les films déposés ont été analysés par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy). La Figure IV-4 montre les spectres résultants pour un débit de 5,5 sccm d'O<sub>2</sub>. Ils présentent les signatures des trois éléments chimiques constitutifs des films (Zinc, Oxygène et Aluminium) ainsi que du substrat de silicium.

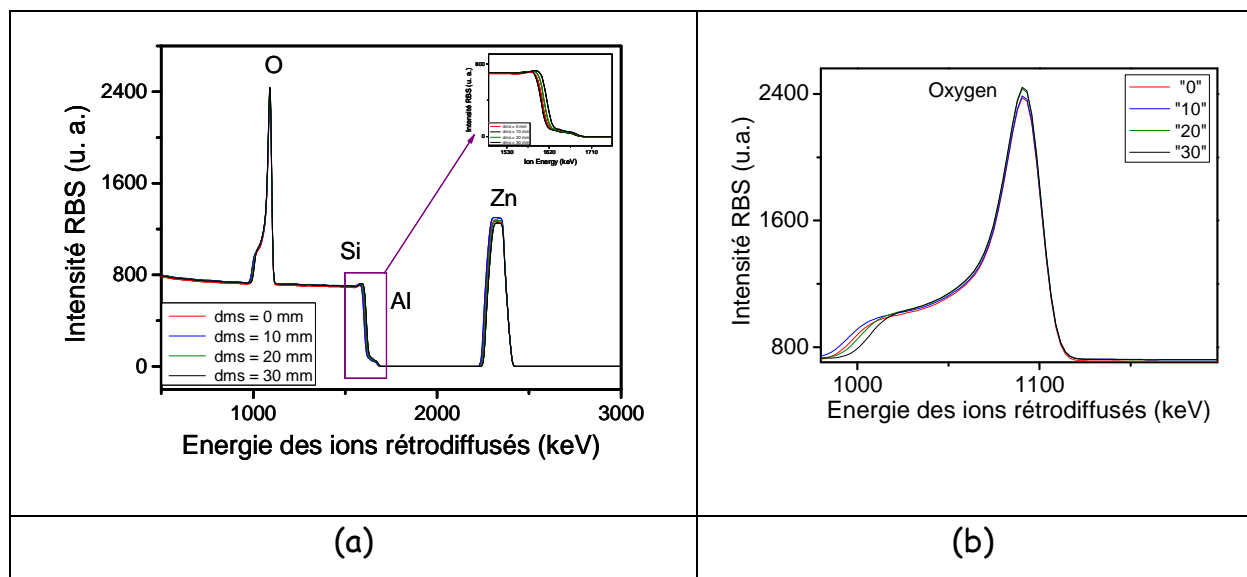


Figure IV-4 : (a) Spectres RBS et (b) pic de résonance sur l'oxygène  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$  pour les films déposés à  $\text{DO}_2 = 5,5$  sccm

Du fait de la faible épaisseur des films, les signaux Zn, O et Al sont étroits. Au contraire, le signal du substrat se présente sous forme d'un plateau étendu. La faible variation de la largeur des pics avec  $dms$  illustre le fait que l'épaisseur varie peu avec ce paramètre. Ceci est cohérent avec les mesures d'épaisseur. Au premier abord, les spectres présentent peu de différences d'amplitude entre les signaux de zinc et d'oxygène. Les masses molaires de l'aluminium (26,98 g.mol<sup>-1</sup>) et de silicium (28,09 g.mol<sup>-1</sup>) étant très proches, il existe un recouvrement partiel des signaux des deux éléments et seule la simulation des spectres donne des éléments de discussion.

Le Tableau IV-2 présente les concentrations en Zn, O et Al des films déposés à DO<sub>2</sub> = 5 et 5,5 sccm résultant de l'ajustement des spectres à l'aide du logiciel SIMNRA (cf. chapitre II § 2-c-i).

$d_{m-s}$	Al (% at.)	DO <sub>2</sub> = 5 sccm		DO <sub>2</sub> = 5,5 sccm	
		O/(Al+Zn)	Eg (eV)	O/(Al+Zn)	Eg (eV)
0	<b>4</b>	<b>1,22</b>	<b>3,48</b>	<b>1,33</b>	<b>3,41</b>
10	<b>4</b>	<b>1,22</b>	<b>3,54</b>	<b>1,22</b>	<b>3,42</b>
20	<b>4</b>	<b>1,17</b>	<b>3,58</b>	<b>1,22</b>	<b>3,57</b>
30	<b>4</b>	<b>1,17</b>	<b>3,65</b>	<b>1,22</b>	<b>3,64</b>

Tableau IV-2 : Tableau récapitulatif des caractéristiques chimiques et optiques des différents échantillons

La teneur en aluminium est la même (4 % at.) dans tous les films, quelle que soit la valeur de  $dms$ . Nous constatons que la teneur en aluminium est supérieure à la limite de solubilité estimée de l'aluminium dans ZnO (autour de 3 % at.). Il est nécessaire de préciser que la présence du pic du silicium, relatif au substrat utilisé, ne permet pas d'obtenir une précision optimale quant-au dosage de l'aluminium mais bien suffisante pour confirmer une faible variation de la teneur en aluminium.

Pour les deux débits d'oxygène, le rapport atomique  $\frac{O}{Al + Zn}$  est supérieur à 1. Ceci indique une surstoéchiométrie en oxygène. Une imprécision de la procédure de modélisation des spectres est possible mais, étant donné l'intensité élevée des signaux des éléments Zn et O, elle ne peut totalement expliquer ce résultat. Plusieurs hypothèses sont alors à envisager :

- La présence de peroxyde de zinc (ZnO<sub>2</sub>) en très faible quantité
- La présence d'oxygène moléculaire d'après une étude récente sur des films de ZnO pur, par XANES [19], ce qui expliquerait le taux élevé d'oxygène.

- La présence d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Etant donnée la teneur en aluminium des films, cette hypothèse ne pourrait expliquer que partiellement le résultat obtenu.
- La présence de lacunes de zinc dans la structure wurtzite de ZnO.

Nous observons également que le rapport  $\frac{O}{Al + Zn}$  des films obtenus avec un débit de 5 sccm est légèrement inférieur à celui des films obtenus avec 5,5 sccm d'oxygène. Par ailleurs, pour les deux conditions de débits, une diminution du rapport  $\frac{O}{Al + Zn}$  est observée lorsque le film est éloigné de l'axe de la cible. Ces résultats seront discutés à la fin de ce chapitre en termes de bombardement par l'oxygène atomique neutre ou ionisé.

#### 4. Analyses structurales par DRX

La Figure IV-5 montre la zone d'intérêt des diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons déposés avec les deux compositions de gaz considérées et pour les différentes valeurs de  $dms$ . L'intensité diffractée a été normalisée par l'épaisseur des films.

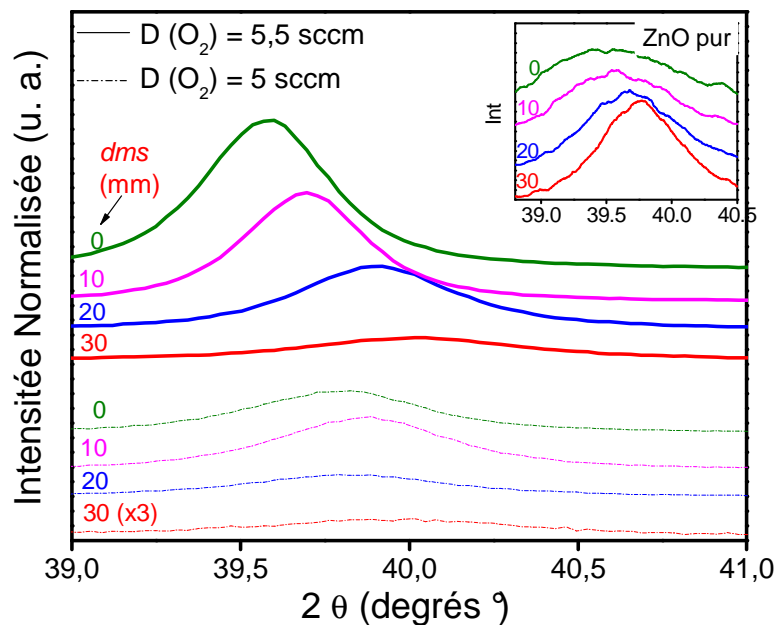


Figure IV-5 : Région d'intérêt des diffractogrammes de rayons X des films ZnO : Al synthétisés. L'insert montre pour comparaison les diffractogrammes de films de ZnO pur déposés à 5,5 sccm d'oxygène [20]

Tous les films présentent un seul pic de diffraction (0002), situé à proximité de  $2\theta = 40^\circ$ . Ce pic unique est couramment observé pour des films de ZnO et ZnO : Al synthétisés par pulvérisation cathodique [21, 22]. Il est généralement interprété comme la signature typique de la croissance préférentielle des films selon l'axe c de la structure wurtzite de ZnO [JCPDS 01-070-8070] [23]. Pour comparaison, l'insert montre l'évolution des spectres pour des films de ZnO pur déposés avec le même courant de décharge et avec un débit de 5,5 sccm d'oxygène.

L'observation de ces diffractogrammes révèle :

- Une forte variation de l'intensité diffractée avec *dms*. L'intensité tend à augmenter lorsque les échantillons sont placés sur une circonférence plus proche de l'axe de la cible. Par ailleurs, ce phénomène est plus prononcé pour le débit d'oxygène le plus élevé. Au contraire, les films de ZnO pur déposés avec un débit d'oxygène de 5,5 sccm présentent un signal de diffraction plus faible lorsqu'ils sont proches de l'axe de la cible.

Par ailleurs, les travaux d'*Ellmer* [24, 25] ont démontré que l'insertion d'aluminium dans les films de ZnO a tendance à améliorer leur cristallinité. Cependant, la concentration en éléments dopant est relativement stable et ne peut donc pas expliquer de tels comportements structuraux.

L'intensité des pics de diffraction est habituellement mise en relation avec la qualité cristalline des matériaux synthétisés ou avec une modification de l'orientation préférentielle moyenne des grains. Une analyse  $\omega$ -scan a été réalisée afin de détecter une éventuelle modification de l'orientation préférentielle des grains dans les films. Celle-ci n'a pas révélé de changement significatif de l'orientation de l'axe c de la structure par rapport à la direction normale de la surface des substrats. Ainsi, nous pouvons avancer que la qualité cristalline des films est modifiée.

- Un décalage important, vers les petits angles de diffraction, pour les films les plus proches de l'axe de la cible, et plus particulièrement pour le débit d'oxygène le plus élevé. Ce phénomène est la signature d'une augmentation du paramètre de maille c de la structure wurtzite.

Une étude a mis en relation la diminution du paramètre c de la maille de ZnO non dopée avec l'existence de contraintes de compression induites par le bombardement par des atomes d'oxygène d'énergie cinétique élevée [26]. La taille de grains des films dopés a été

estimée par l'intermédiaire de la formule de Scherrer (cf. chapitre II § 2-d) à  $17 \pm 5$  nm pour le débit d'oxygène de 5,5 sccm et de  $14 \pm 2$  nm pour celui de 5 sccm. Ces dimensions sont très proches des dimensions des domaines observés par microscopie électronique à balayage (cf. Figure IV-3 (b)). Ce résultat sera discuté en fin de chapitre.

## 5. Spectrophotométrie et densité de porteurs de charge

Des mesures par spectrophotométrie en transmission (cf. chapitre II § 2-f) ont permis de déterminer le comportement optique des films dans les domaines de l'ultraviolet, du visible et du proche infrarouge, soit pour la gamme 200-2700 nm. En plus de fournir des informations sur le comportement optique des films, ces mesures renseignent également indirectement sur la densité de porteurs de charge.

La Figure IV-6 montre des spectres de transmission optique pour l'ensemble des conditions d'élaboration et pour un échantillon de ZnO non dopé dans le domaine 200-500 nm.

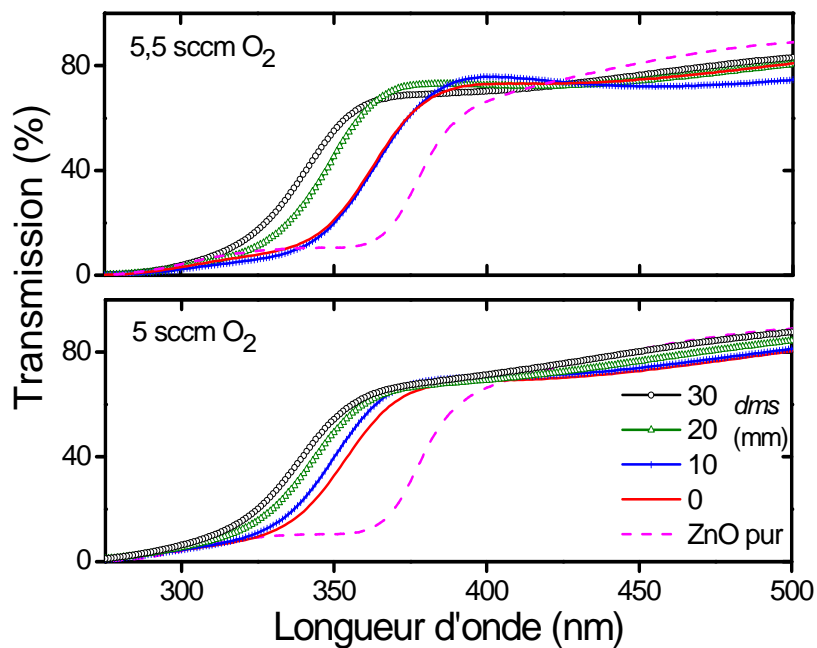


Figure IV-6 : Courbes de transmittance des films ZnO :Al synthétisés dans le domaine Visible-proche I-R [20]

La transmission dans le visible est élevée et peu influencée par les conditions d'élaboration. Par contre, la position du bord d'absorption dans l'ultraviolet est très sensible à la position du film dans l'enceinte. Cette évolution souligne une modification du gap optique.

Afin de quantifier cet effet, le gap optique  $E_g$  a été déterminé pour chacune des conditions expérimentales à l'aide de la procédure décrite au chapitre II § 2-f. La Figure IV-7 montre l'évolution du gap optique avec  $dms$  pour les deux débits d'oxygène.

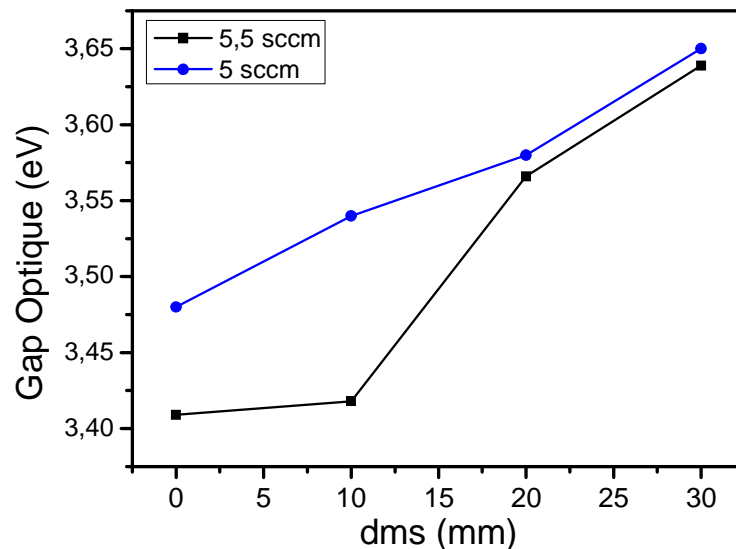


Figure IV-7 : variation du gap optique en fonction de  $dms$  pour les différents films ZnO : Al synthétisés

Tout d'abord, nous remarquons que pour une même valeur de  $dms$ ,  $E_g$  est plus élevé pour le plus faible débit d'oxygène. D'autre part,  $E_g$  augmente de façon marquée avec  $dms$ . Pour référence, la valeur d' $E_g$  obtenue à partir de la courbe de transmission d'un film ZnO non dopé déposé avec un débit de 5,5 sccm est de 3,26 eV. Ce phénomène d'évolution du gap optique peut être expliqué par l'effet Burstein-Moss [27] ou « blue shift ». Cet effet est attribué au déplacement du niveau de Fermi ( $E_F$ ) dans la bande de conduction du semi-conducteur. Pour un seuil de densité de porteurs de charge, propre à chaque semi-conducteur, appelé « densité critique de Mott » [28], le remplissage partiel du bas de la bande de conduction est bloqué et seuls les niveaux d'énergie supérieurs au niveau de Fermi peuvent être remplis. Ceci provoque une augmentation du gap.

Le décalage du gap vers les hautes énergies est lié à la densité de porteurs de charge dans les semi-conducteurs selon la relation suivante [29]:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m^*} (3 \cdot \pi^2 \cdot n)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{IV-8})$$

Où :  $\Delta E_g$  représente l'écart de gap optique par rapport à celui d'un film non dopé

$m^*$  : masse effective de l'électron libre (kg) :

avec  $m_0 = 9,109 \cdot 10^{-31}$  kg

$n$  : densité de porteurs de charge ( $\text{m}^{-3}$ )

$\hbar$  : constante de Planck réduite ( $\frac{h}{2\pi}$ ) soit  $1,054 \cdot 10^{-34}$  J.s

$e$  : charge de l'électron =  $1,6 \cdot 10^{19}$  C

Pour ZnO pur, la masse effective de l'électron  $m^*$  est proche de  $0,28 m_0$  [30]. Dans le cas de ZnO dopés Al,  $m^*$  varie de  $0,3m_0$  à  $0,59 m_0$  lorsque la densité de porteurs de charge varie de  $1,98 \cdot 10^{20}$  à  $1,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [31].

La densité de porteurs de charge a été calculée à partir de l'équation (IV-8) afin de suivre son évolution en fonction de la position de l'échantillon dans l'enceinte de pulvérisation tel que le montre la Figure IV-8 ci dessous.

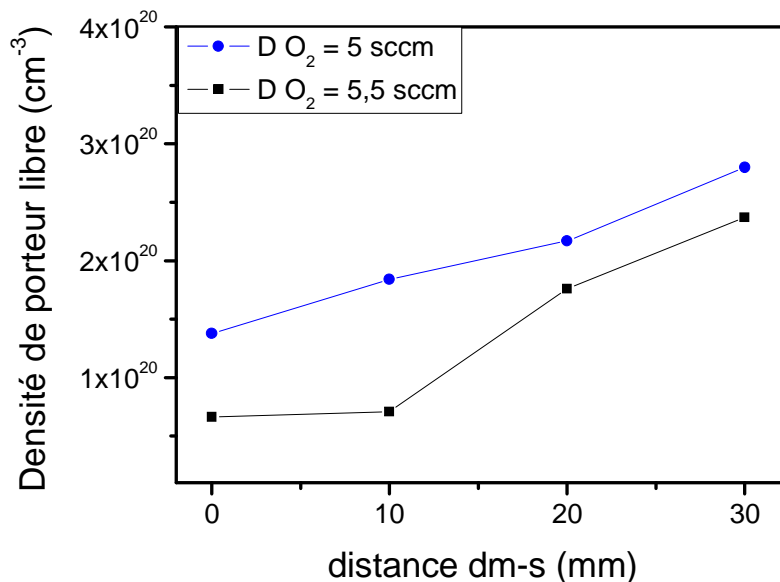


Figure IV-8 : Evolution de la densité de porteurs de charge (électron libre) en fonction de  $dms$  avec  $m^* = 0,35 m_0$



Nous remarquons que la densité de porteurs de charge est d'autant plus faible que l'échantillon est proche de la circonférence croisant l'axe de la cible. Par ailleurs, quelle que soit la position des films dans l'enceinte, cette densité est plus faible pour le débit d'oxygène le plus élevé. Selon les conditions,  $n$  est compris entre  $7.10^{19}$  et  $2,8.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui représente une variation d'un facteur 4.

Nous observons donc une corrélation entre le gap optique et la densité de porteurs de charge par rapport à  $dms$ .

La Figure IV-9 présente l'évolution de la transmission optique des films synthétisés pour la gamme de longueurs d'onde 500-2700.

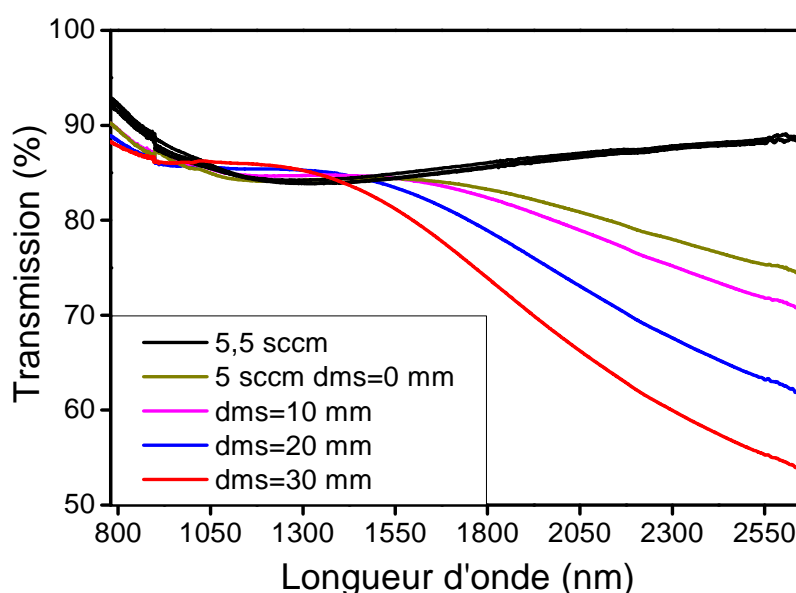


Figure IV-9 : Transmission optique dans le domaine proche infra-rouge des films ZnO : Al synthétisés

Tous les films synthétisés avec un débit de 5,5 sccm d'oxygène présentent des courbes de transmission similaires dans la gamme de longueurs d'onde sondées. La valeur de la transmission est élevée et son évolution en fonction de la longueur d'onde peut s'expliquer par le phénomène d'interférence propre aux films minces. Au contraire, pour les films synthétisés avec un débit d'oxygène de 5 sccm, la transmission dans le domaine de l'infrarouge décroît d'autant plus rapidement en fonction de la longueur d'onde et présente un bord d'absorption à une longueur d'onde d'autant plus faible que la distance  $dms$  est élevée.

Dans les TCOs, une absorption lumineuse se produit pour une longueur d'onde spécifique liée à la résonance plasmon  $\lambda_p$ . Cette dernière est influencée par la densité de porteurs de charge  $n$  selon l'expression suivante [32]:

$$\lambda_p = 2 \cdot \pi \cdot c \left( \frac{\epsilon_\infty \cdot \epsilon_0 \cdot m^*}{n \cdot e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-9})$$

Où :  $\lambda_p$  : longueur d'onde associée à la résonance plasmon

$c$  : vitesse de la lumière =  $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>

$\epsilon_\infty$  : constante diélectrique à haute fréquence (F.m<sup>-1</sup>) [ZnO : 3,75 F.m<sup>-1</sup>]

$\epsilon_0$  : permittivité du vide =  $8,85 \cdot 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup>

D'après l'équation ci-dessus,  $\lambda_p$  est décalée vers le domaine visible lorsque la densité de porteurs de charge augmente. Ainsi, une modification de  $\lambda_p$  nous renseigne indirectement sur l'évolution de la densité de porteurs libres [4], [32]. L'absorption dans le domaine du proche infrarouge pour les films déposés avec un débit de 5 sccm résulte de ce phénomène. Elle indique une densité de porteurs de charge plus importante pour les films synthétisés dans ces conditions. D'autre part, un décalage progressif de l'absorption vers le domaine visible, lorsque  $dms$  augmente, indique une augmentation sensible et monotone de  $n$  avec  $dms$ . Pour les films déposés avec un débit de 5,5 sccm,  $\lambda_p$  est bien supérieure à 2700 nm.

D'après l'équation (IV-9) il est possible d'estimer la valeur de  $n$  pour le film le plus absorbant, pour lequel  $\lambda_p$  est proche de 2700 nm. En utilisant  $m^* = 0,35m_0$  nous trouvons  $n = 2,01 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> ce qui est tout à fait cohérent avec la valeur calculée par la méthode de Burstein-Moss (cf. équation (IV-8) et Figure IV-6).

## 6. Propriétés électriques

Les propriétés optiques et électriques étant habituellement liées, ces propriétés doivent refléter une évolution des propriétés électriques des films elles-mêmes directement reliées aux caractéristiques structurales des films.

Tous les films ZnO : Al déposés dans le cadre de cette étude présentent une transmittance optique élevée dans le domaine du visible. Cependant, l'énergie du gap optique et l'absorption dans le domaine du proche infrarouge évoluent avec  $dms$  et la composition du gaz réactif. Dans cette sous-partie nous évaluerons tout d'abord l'homogénéité électrique des

films avec *dms*. Ensuite, seront étudiées les corrélations entre résistivité et propriétés optiques puis entre résistivité et structure cristalline.

### a. Hétérogénéité latérale du comportement électrique

Sur la Figure IV-10 est représentée l'évolution de la résistivité électrique  $\rho$  en fonction de *dms* pour les deux débits d'oxygène considérés. La résistivité est influencée à la fois par la composition du gaz réactif et par *dms*. Les films de ZnO non dopés présentaient une résistivité trop élevée pour être mesurée selon la méthode « 4 pointes ».

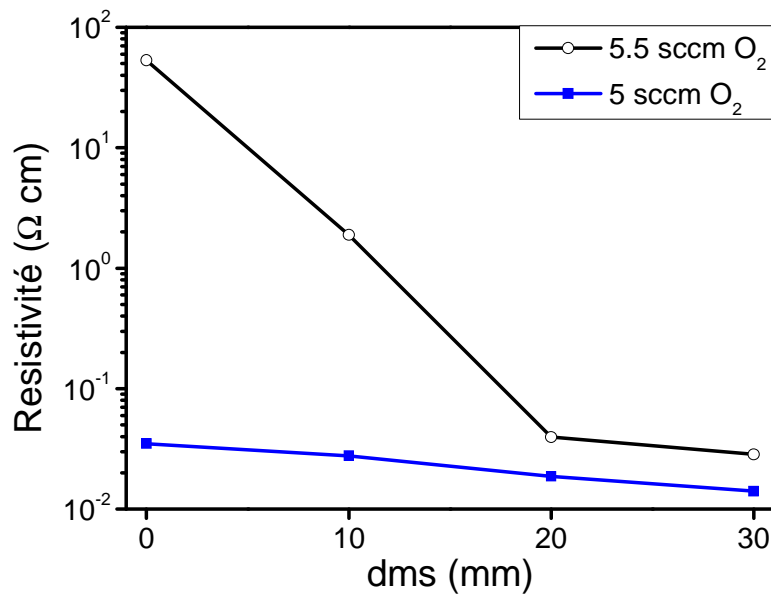


Figure IV-10 : Résistivité des films ZnO : Al synthétisés en fonction de *dms*

Les films situés face à l'axe de la cible sont les plus résistifs. Un rapport de 2,5 est observé entre les valeurs maximales et minimales de résistivité pour un débit d'oxygène de 5 sccm et de 1800 pour un débit de 5,5 sccm.

Un comportement similaire a également été observé pour des films contenant 1,5 % at. d'Al [33]. Cependant, ces niveaux de dopage permettent d'atteindre des valeurs de résistivité beaucoup plus faibles et proches des valeurs minimales observées pour ZnO : Al (soit de l'ordre de  $10^{-4}$   $\Omega$  cm). Un réglage très fin du mélange gazeux et un contrôle du taux de dopage sont donc nécessaires à l'optimisation des propriétés électroniques des couches ZnO : Al.

## b. Corrélations entre conductivité électronique, propriétés optiques et structurales

### i. Propriétés optiques

Nous avons vu que le gap optique est influencé par la position des échantillons et la composition du gaz réactif. Nous avons également calculé la densité de porteurs libres  $n$  à partir de ce décalage. La conductivité électronique  $\sigma$  est fonction de  $n$  mais également de la mobilité des porteurs libres  $\mu$  selon l'expression IV-6.

La Figure IV-11 montre l'évolution de la résistivité avec le décalage en énergie  $\Delta E_g$  du gap optique, par rapport au gap de ZnO non dopé. Plus le film est conducteur, plus son gap optique est décalé vers les valeurs élevées d'énergie.

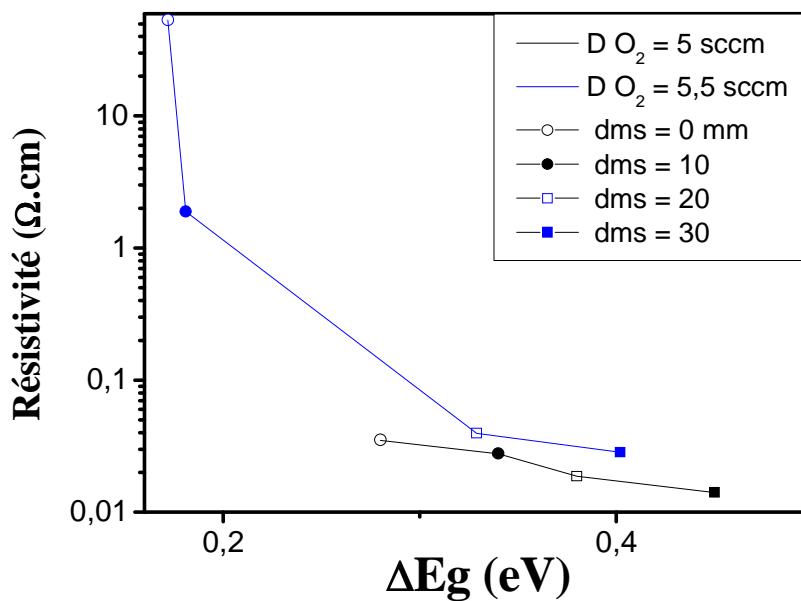


Figure IV-11 : Résistivité électronique  $\sigma$  des films en fonction du décalage du gap optique pour les deux débits d'oxygène

En se basant sur les valeurs de  $n$  reportées Figure IV-8 et en utilisant l'équation (IV-6), les valeurs de mobilité de porteurs  $\mu$  peuvent être déduites. La Figure IV-12 présente la mobilité des porteurs de charge en fonction de  $d_{ms}$ .

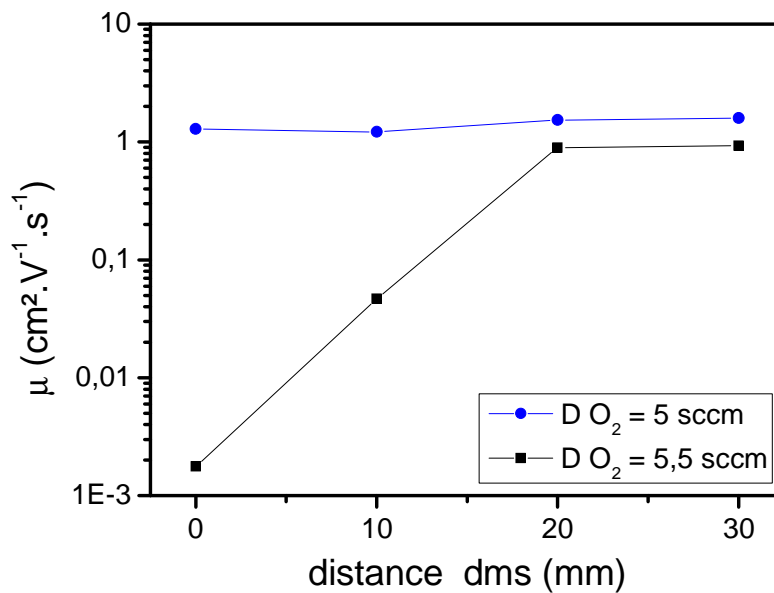


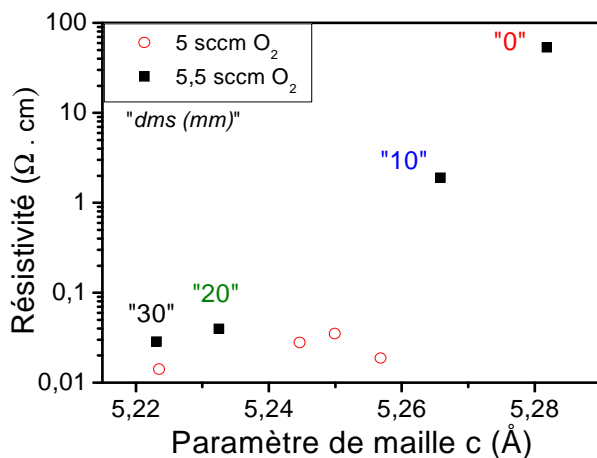
Figure IV-12 : Mobilité des porteurs de charge libres en fonction de la distance  $dms$

De la même façon que pour la densité de porteurs, la mobilité des porteurs de charge est augmentée pour les films les plus conducteurs. Cette évolution est d'autant plus remarquable que le débit d'oxygène est élevé. Dans le cas du débit le plus élevé, trois ordres de grandeur différencient les échantillons situés aux positions extrêmes. L'influence du débit d'oxygène est donc très importante sur la mobilité des porteurs de charge.

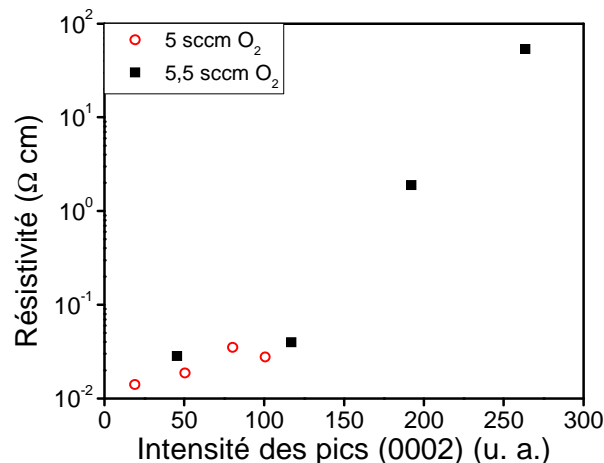
D'après la Figure IV-8,  $n$  n'est que légèrement influencée par  $dms$  et par le débit d'oxygène alors que la mobilité est très sensible à ces paramètres. Nous remarquons, en outre, que les valeurs de  $\mu$  sont très faibles en comparaison des valeurs observées dans le cas de films de conductivité optimisée [34, 35].

### ii. Propriétés structurales

Les Figure IV-13 (a) et (b) présentent l'évolution de la résistivité en fonction du paramètre de maille  $c$  et de l'intensité DRX diffractée.



(a)



(b)

Figure IV-13 : Evolution de la résistivité électronique en fonction (a) du paramètre de maille  $c$  et (b) de l'intensité du pic de diffraction (0002) pour les films ZnO : Al synthétisés

Une corrélation est observée entre la valeur du paramètre de maille  $c$  de la structure wurtzite et la résistivité électronique mesurée pour le débit d'O<sub>2</sub> le plus élevé. La résistivité est d'autant plus élevée que  $dms$  est faible. Cette évolution est différente du comportement observé dans de nombreuses études selon lesquelles la conductivité électronique augmente avec le paramètre  $c$  (voir par exemple [36, 37]). La situation est légèrement moins claire pour les films déposés avec un débit d'O<sub>2</sub> de 5 sccm.

La Figure IV-13 (b) met en relief l'évolution de la résistivité électronique avec l'intensité du pic de DRX (0002). L'augmentation de l'intensité du pic de DRX est d'autant plus importante que le film de ZnO : Al est résistif. Nous pouvons donc souligner que la modification structurale des films en fonction de leur position sur le porte-substrat s'accompagne d'une variation des propriétés de conduction électronique.

## 7. Absorption des rayons X, structure électronique et phénomènes nanostructuraux

Des analyses par absorption de rayons X (XANES, cf. chapitre II § 2-h) ont été menées pour obtenir des informations concernant les structures électroniques liées à l'organisation structurale locale des films. Les analyses seront limitées aux échantillons situés

aux positions extrêmes  $dms = 0$  et 30 mm et obtenus pour un débit de 5,5 sccm. Comme montré précédemment, ces échantillons présentent des comportements électriques, optiques et structuraux très différents.

### a. Structure électronique au seuil K du zinc

Dans le but de compléter les analyses chimiques et de détecter d'éventuelles variations du degré d'oxydation du zinc, des analyses XANES en mode FLY (analyse en volume) (cf. chapitre II § 2-h) au niveau du seuil K du zinc ont été effectuées. L'analyse sur ce seuil permet de sonder la transition d'un électron du niveau électronique 1s sur les niveaux vides 4p de la structure électronique du zinc. Ceci permet de tirer des informations sur l'environnement local du zinc, et donc, indirectement sur des variations de stoechiométrie en oxygène.

Les courbes d'absorption obtenues pour les deux positions extrêmes et pour des échantillons sous-stoechiométriques absorbants et semi-transparents sont présentées Figure IV-14. Les échantillons absorbants et semi-transparents ont été synthétisés avec des débits d'oxygène de 3 et 4,5 sccm, respectivement.

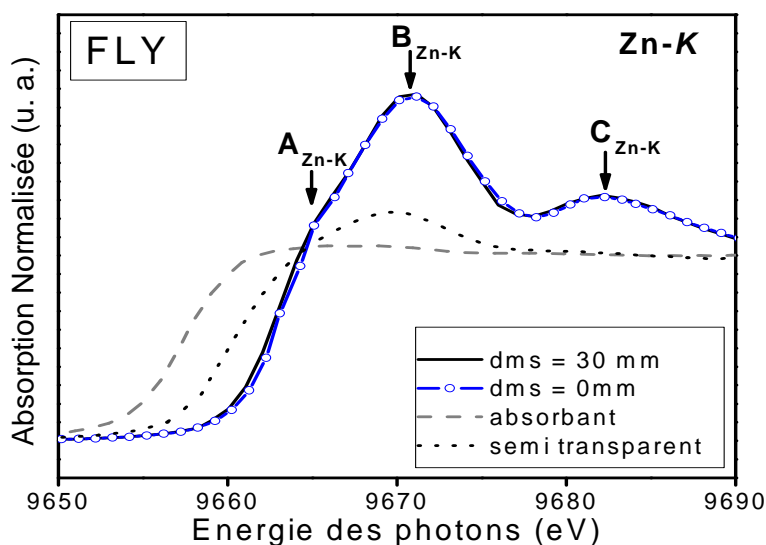


Figure IV-14 : Spectres XANES au seuil K du zinc pour des échantillons sous-stoechiométriques « absorbant », « semi-transparents » et les échantillons déposés à  $dms = 0$  et 30

Les mesures permettent d'isoler trois comportements différents :

- L'échantillon absorbant, possédant un aspect et une conductivité métalliques, montre un bord d'absorption mais pas de structure fine d'absorption particulière. Le bord d'absorption est situé à 9657 eV.

- La courbe de l'échantillon semi-absorbant, dont la stoechiométrie s'approche de celle d'un film transparent de ZnO, présente un décalage du bord d'absorption vers les fortes énergies. Sa position est estimée à 9661 eV. De plus, nous observons une structure fine caractérisée par un pic d'absorption principal vers 9670 eV.

- Le bord d'absorption des deux échantillons transparents, synthétisés avec un rapport Ar/O<sub>2</sub> de 20/5,5 sccm est proche de 9664 eV. De plus, la structure fine au-delà du seuil est bien plus marquée que pour les autres échantillons. L'évolution de la structure électronique au-dessus du seuil est à mettre en parallèle avec un caractère de moins en moins métallique à mesure que le débit d'O<sub>2</sub> est augmenté.

L'intensité absorbée étant proportionnelle à la densité d'états vides, le décalage du bord d'absorption au seuil K est souvent mis en relation avec le degré d'oxydation de l'élément [38, 39]. La position du seuil d'absorption peut ainsi être utilisée pour évaluer les variations du degré d'oxydation moyen des atomes de zinc.

Ici, la variation est évidente entre les films transparents, semi-transparentes et absorbants. Néanmoins, les deux courbes correspondantes aux films transparents sont quasi superposées. De fait, il est très difficile d'évaluer une variation de stoechiométrie en oxygène entre ces deux conditions. Cependant, le film déposé avec  $dms = 30$  mm semble présenter un seuil d'absorption très légèrement inférieur à celui du film déposé à  $dms = 0$  mm. Ceci rejoint les analyses RBS pour lesquelles le rapport  $\frac{O}{Zn + Al}$  est légèrement supérieur pour l'échantillon le plus résistif.

#### **b. Structure électronique au seuil Zn-L<sub>3</sub> et occupation du bas de bande de conduction**

Des analyses XANES ont été effectuées sur le seuil L<sub>3</sub> du zinc pour préciser les informations sur l'hétérogénéité du comportement électrique. D'après la règle de transition dipolaire électrique selon laquelle  $\Delta \ell = \pm 1$ , la structure électronique de ce seuil doit être déterminée par les transitions des électrons des niveaux 2p vers les niveaux d et s. Cependant, dans le cas de ZnO, les états 3d sont occupés. Ainsi, la spectroscopie XANES à ce seuil du



zinc sonde les états 4s et 4d du zinc, états inoccupés les plus bas de la bande de conduction [40]. Le pic d'absorption  $A_{Zn-L}$  (1016 eV) de la Figure IV-15 est alors attribué à la transition  $2p \rightarrow 4s$  alors que les pics  $B_{Zn-L}$  (1020 eV),  $C_{Zn-L}$  (1023,5 eV) et  $D_{Zn-L}$  (1026 eV) sont associés aux transitions électroniques entre les niveaux 2p et 4d du zinc. D'autre part, la Figure IV-15 comporte deux modes d'analyse différents (cf. chapitre II § 2-h). Les courbes TEY représentent l'absorption en surface, et FLY, l'absorption en volume.

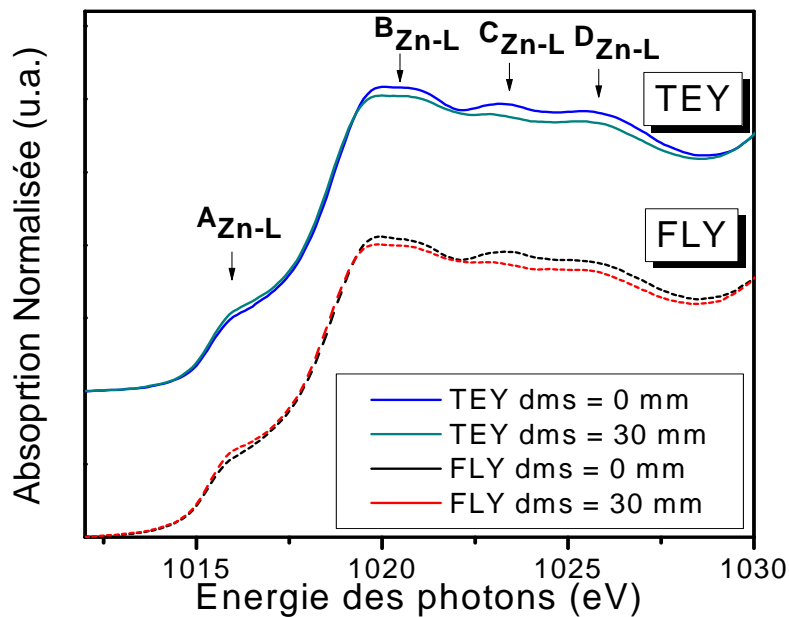


Figure IV-15 : Spectre XANES au seuil  $L_3$  du zinc pour les films synthétisés avec  $dms = 0$  et  $30$  mm

L'observation de la Figure IV-15 permet de tirer plusieurs informations :

- La densité d'états vides est globalement plus élevée pour  $dms = 0$  mm, (1) soit face à l'axe de la cible
- La densité d'états vides 4s est légèrement plus faible pour  $dms = 0$  mm (2)
- La structure électronique de surface (TEY) est très similaire à la (3) structure électronique en volume (FLY).

Il est tout à fait logique que la densité globale d'états vides soit plus élevée pour l'échantillon le plus résistif ( $dms = 0$  mm). L'inversion du phénomène pour les niveaux 4s (cf. (2)) peut s'expliquer par l'effet de blocage du remplissage du bas de bande de conduction (effet Burstein-Moss) pour l'échantillon le plus conducteur. Les deux modes de détection

donnent des résultats très similaires, l'environnement direct des atomes de zinc est en moyenne et en première approche le même dans l'ensemble du film formé.

Nous pouvons alors souligner le fait que ces mesures XANES au seuil Zn-L<sub>3</sub> sont globalement en accord avec les résultats des analyses optiques et électriques.

### c. Structure électronique au seuil O-K et extrême surface

Outre les données directes sur la structure électronique, les analyses XANES au seuil O-K donnent accès à des informations indirectes sur la structure de ZnO à l'échelle nanométrique. Selon la règle de sélection de transition dipolaire électrique, la spectroscopie XANES au seuil O-K sonde les transitions électroniques entre les états 1s et 2p de l'oxygène. Les structures électroniques sondées par XANES au seuil K sont différentes pour les faces (0001) et (000 $\bar{1}$ ) de la maille hexagonale de ZnO [41]. En effet, un monocristal de ZnO présente deux types de faces perpendiculaires à l'axe c : les faces (0001) correspondant aux faces de terminaison O, et les faces (000 $\bar{1}$ ) de terminaison Zn. Ceci engendre la polarité du cristal ZnO [24].

Les courbes de la Figure IV-16 représentent la structure électronique telle qu'analysée par XANES au seuil O-K pour dms = 0 et 30 mm. Les mesures ont été réalisées selon les modes FLY et TEY.

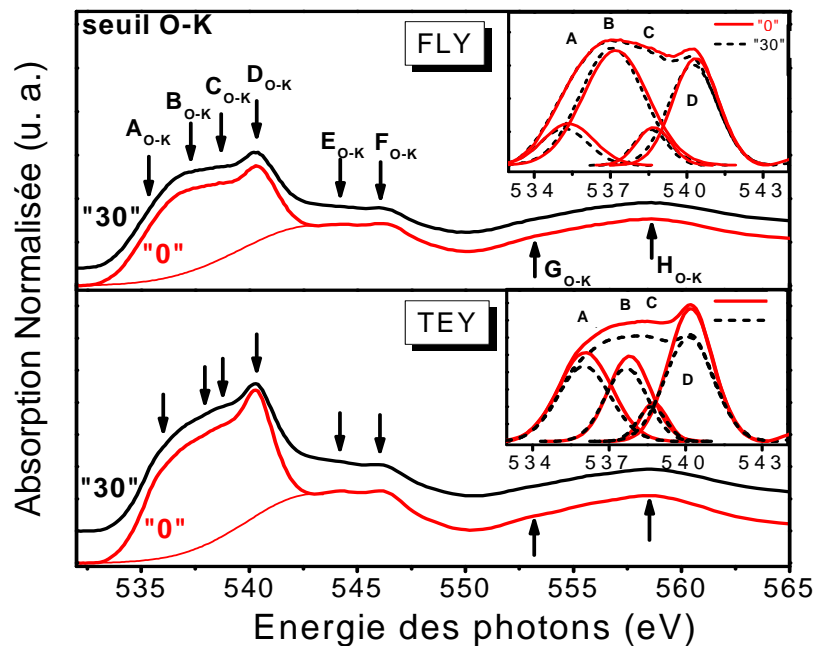


Figure IV-16 : Spectroscopie d'absorption de Rayons-X au seuil K de l'oxygène pour les films synthétisés avec dms = 0 et 30 mm

La comparaison des contributions de faible énergie est riche en informations. Ces contributions ont été extraites par procédure d'ajustement par des gaussiennes des spectres après soustraction du fond continu. Ainsi, les inserts de la Figure IV-16 montrent ces contributions pour les deux valeurs de  $dms$  pour les deux modes de mesure.

Notons que dans le cas de ZnO non dopé, le pic  $C_{O-K}$  n'apparaît pas. Ceci a également été observé par *Møller* [42]. Ici, ce pic est attribué à l'introduction d'états vides correspondant aux orbitales 3d de l'oxygène du fait du dopage par Al.

En ce qui concerne les courbes obtenues en mode FLY, l'intensité des pics d'absorption évolue selon la séquence ( $B_{O-K} > D_{O-K} > A_{O-K} > C_{O-K}$ ) et leur position évolue très peu entre les deux échantillons. Cet aspect est en adéquation avec les résultats obtenus au seuil K du zinc qui ne montraient pas de variation notable en volume. Les spectres obtenus en mode TEY révèlent une structure électronique de surface différente de celle en volume. Les pics des spectres obtenus en mode TEY sont plus intenses et plus localisés (fins) que ceux du mode FLY.

Dans le cas des spectres obtenus en mode TEY, le pic le plus intense est le pic  $D_{O-K}$  et l'intensité de  $B_{O-K}$  est diminuée. D'après les travaux de *Møller* [42], ceci est la signature d'une surface principalement terminée par des atomes d'oxygène. Ceci complète les mesures par DRX qui ont bien indiqué une orientation préférentielle selon l'axe c de la maille de ZnO mais n'ont pas permis de définir la terminaison de la surface.

D'autre part, il apparaît clairement que les pics  $A_{O-K}$  et  $B_{O-K}$  en mode TEY sont décalés vers les fortes énergies. Ces contributions sont attribuées aux hybridations Zn 4s - O 2p correspondant aux interactions entre les plans d'atomes de zinc et les plans d'atomes d'oxygène, perpendiculaires à l'axe c de la structure [39]. Ce décalage vers les fortes énergies est interprétable par une diminution de la distance de liaison Zn-O [43]. Ceci est cohérent avec une relaxation de l'extrême surface de ZnO telle que proposée par *Wander* [44]. Les mesures en mode TEY mettent par ailleurs en évidence que la densité d'états vides ( $A_{O-K}$ ,  $B_{O-K}$  et  $D_{O-K}$ ) varie selon la position de l'échantillon. Cette densité est plus élevée pour l'échantillon le plus résistif ( $dms = 0$  mm).

#### **d. Structure électronique au seuil Al-K et coordination de l'aluminium**

Etant donnée l'influence importante du taux de dopage sur les propriétés électroniques des films ZnO : Al, il est également intéressant d'obtenir de plus amples informations sur

l'environnement local des atomes d'aluminium. Pour ce faire, des mesures XANES ont été réalisées sur le seuil K de l'aluminium. Comme précédemment, seuls les films synthétisés avec un rapport  $Ar/O_2 = 20/5,5$  sccm et  $dms = 0$  et 30 mm ont été analysés. La Figure IV-17 présente les contributions principales des courbes d'absorption au seuil Al-K mesurées en mode TEY et FLY. Les spectres permettent de distinguer trois pics d'absorption situés à 1565eV ( $A_{Al-K}$ ), 1570 eV ( $B_{Al-K}$ ) et 1580 eV ( $C_{Al-K}$ ). D'après les travaux de *Van Bokhoven* [45], ces contributions sont attribuées à différentes hybridations des orbitales atomiques  $Al_{2p}$ . Les règles de sélection impliquent que les analyses XANES sur le seuil K de l'aluminium donnent des informations sur les transitions des orbitales 1s vers 2p de l'aluminium. Les contributions  $A_{Al-K}$  et  $B_{Al-K}$  correspondent au dédoublement de l'orbitale  $T_2$  de l'aluminium lorsqu'il se trouve en coordination tétraédrique ( $CN_4$ ) vis-à-vis des atomes d'oxygène.  $C_{Al-K}$  est la signature du niveau  $T_{1u}$  de l'aluminium en conformation octaédrique ( $CN_6$ ) vis-à-vis des atomes d'oxygène. Deux environnements locaux différents des atomes d'aluminium sont donc mis en évidence par la figure ci-dessous.

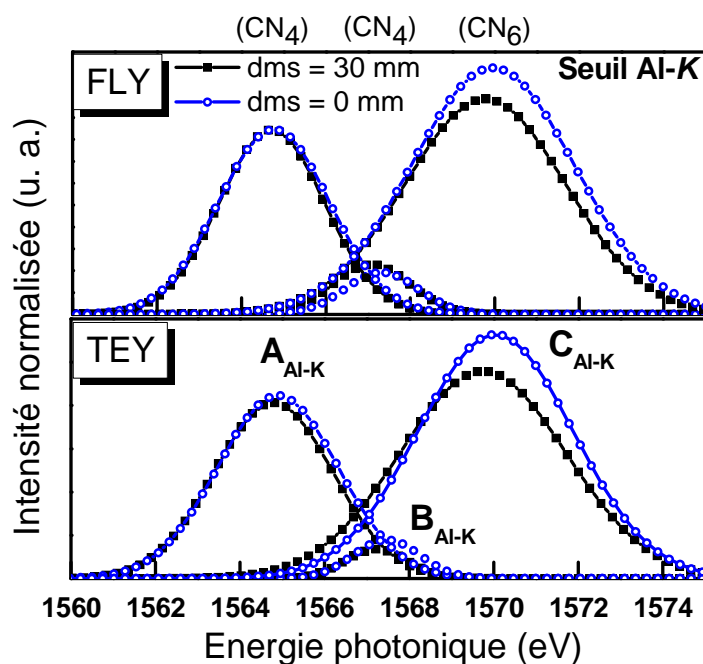


Figure IV-17 : Ajustement par gaussiennes des spectres de spectroscopie d'absorption de Rayons-X au seuil K de l'aluminium pour les échantillons synthétisés pour  $dms = 0$  et 30

L'intensité élevée de la contribution  $C_{Al-K}$  indique qu'une proportion importante des dopants se trouve en configuration octaédrique comme au sein de la phase d'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$ . Ainsi, une proportion importante des atomes d'aluminium ne joue pas

leur rôle de dopant. Cependant, l'équipe de *Yoshioka* a montré que cette contribution ne pouvait être attribuée ni à l'alumine  $\alpha$ , ni à la phase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , prédite par le diagramme de phases  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ , au-delà de la limite de solubilité de l'aluminium dans  $\text{ZnO}$  [46].

Nous observons par ailleurs que les intensités des pics  $A_{\text{Al-K}}$  et  $B_{\text{Al-K}}$  sont indépendantes de la position de l'échantillon alors que l'intensité de la contribution  $C_{\text{Al-K}}$  est fortement liée à la position de l'échantillon. Ainsi, le rapport  $\text{CN}_6/\text{CN}_4$  est plus élevé pour le film situé face à l'axe du magnétron, le plus résistif.

Nous observons une similarité entre les structures électroniques en surface et en volume. Nous pouvons ainsi affirmer que la composition et la distribution des états de coordination de l'aluminium sont homogènes entre la surface et le volume des films.

## 8. Discussion

Dans ce qui suit l'ensemble des résultats obtenus au cours du chapitre IV sont interprétés sur la base de considérations structurales.

### a. Mécanismes de compensation par les lacunes de zinc et flux d'oxygène

Les analyses de propriétés électroniques effectuées soulignent une conductivité et une mobilité de porteurs très faible. Celles-ci diminuent lorsque les échantillons sont situés près de l'axe du magnétron (cf. Figure IV-10 et IV-12). De plus, une surstoéchiométrie a été mise en évidence par des analyses RBS.

Or, *Ellmer* a montré que le bombardement de  $\text{ZnO}$  par des atomes d'oxygène énergétiques augmente pour les films proches de l'axe du magnétron [25]. De plus, ce bombardement engendre la formation de lacunes de zinc [47]. Ces lacunes de zinc sont des défauts d'ordre local connus pour limiter la mobilité de porteurs de charge et induire une diminution de la conductivité électronique. Cet effet est d'autant plus marqué que le débit d'oxygène est élevé. Effectivement, d'après le Tableau IV-2, la surstoéchiométrie est plus importante pour les films obtenus pour un débit  $D_{\text{O}_2}=5,5$  sccm. Ces mêmes films sont caractérisés par la densité de porteurs de charge la plus faible et la résistivité électronique la plus élevée.

La concentration de lacunes semble ainsi d'autant plus importante que le débit d'oxygène est élevé et que les films sont positionnés près de l'axe du magnétron. Ces lacunes sont susceptibles de compenser le dopage par l'élément aluminium selon l'équation (IV-7).

## **b. Désactivation des dopants par formation d'une structure métastable « homologue » $(\text{ZnO})_m\text{Al}_2\text{O}_3$**

La formation de lacunes de zinc peut expliquer les faibles valeurs de conductivité et de mobilité des porteurs de charge ainsi que leurs variations latérales. Cependant, elle ne permet pas d'expliquer les variations importantes de conductivité entre des films contenant 1,5 % at. et 4 % at. d'Al.

Nous observons par XANES (cf. Figure IV-17) au seuil K de l'aluminium, deux configurations pour les atomes d'aluminium vis-à-vis de l'oxygène. La première est une configuration tétraédrique qui est celle des dopants Al actifs dans une structure ZnO. La seconde est une configuration octaédrique pour laquelle les atomes d'aluminium sont en configuration de dopants désactivés. Nous avons remarqué que la fraction inactive est très importante et augmente lorsque la résistivité est plus élevée.

L'équipe de *Yoshioka* observe, en 2008, la formation d'une structure homologue  $(\text{ZnO})_m\text{Al}_2\text{O}_3$  dans des films de ZnO riches en aluminium déposés par ablation laser [46]. Cette structure est constituée de blocs distincts de ZnO, dont la teneur en dopant aluminium est faible. D'après ces auteurs, ces blocs sont séparés par des couches isolantes de structure locale proche de celle de l'oxyde d'aluminium. La particularité de cette configuration structurale est l'environnement local des atomes d'aluminium. En effet, les atomes initialement introduits comme dopants présentent deux coordinations atomiques différentes :

- Dans les blocs de ZnO dopés, les atomes d'aluminium sont en configuration tétraédrique vis-à-vis de l'oxygène. Le dopant Al est actif.
- Séparant ces blocs, des couches isolantes sont présentes. Dans cette zone, les atomes d'aluminium sont en configuration octaédrique vis-à-vis de l'oxygène. Cet état de coordination est similaire à celui de l'aluminium dans l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'organisation structurale proposée par *Yoshioka* est décrite sur la Figure IV-18.

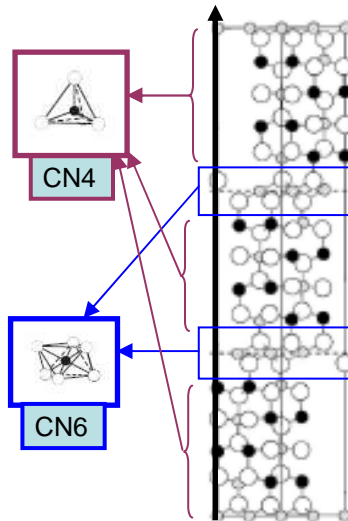


Figure IV-18 : Représentation théorique de la structure « homologue » métastable d'après *Yoshioka* [46]

Les auteurs ont calculé que la formation de cette structure est thermodynamiquement plus favorable que la formation de lacunes de zinc. De plus, la formation de cette structure, qui possède une signature DRX très proche de celle de ZnO, s'accompagne d'une augmentation de l'axe c. D'après la Figure IV-13 (a), nous observons également cette augmentation du paramètre c pour les films les plus résistifs.

Nous pensons donc que la résistivité plus importante des films contenant 4 % at. peut être partiellement interprétée sur la base de la formation de la structure homologue. En effet, une partie des atomes d'aluminium est ainsi perdue pour former cette structure et ne participe plus au dopage. Par ailleurs, il est possible que la présence des couches isolantes séparant les blocs de ZnO diminue la mobilité des porteurs bien que ces couches soient parallèles à la surface des films.

*Vinnichenko* suspecte également avoir détecté la signature de cette structure pour des films plus pauvres en Al (1,2 % at.) [48].

L'énergie apportée par le bombardement de la surface des films par l'oxygène met les films de ZnO purs en compression. Nous pensons que cette énergie mécanique est susceptible de favoriser la formation de la structure homologue métastable.

### **c. Structure électronique d'extrême surface**

La spectroscopie XANES au seuil K de l'oxygène (cf. Figure IV-16) a montré que la densité d'états vides en extrême surface évolue avec la position des échantillons pendant la synthèse. La différence d'intensité du pic  $D_{O-K}$  entre les spectres XANES en mode TEY et FLY souligne une différence de structure électronique du ZnO : Al en volume et en surface. De plus, nous avons vu que l'analyse XANES au seuil K de l'oxygène met en évidence une terminaison principalement par des atomes d'oxygène de la surface des films. Il est alors possible que ces variations de structure électronique entre l'extrême surface et le volume de nos films participent aux variations de conductivité observées.

Pour un dispositif basé sur l'utilisation de TCO, la surface du film est en général le lieu d'assemblage des électrodes. Ainsi, la variation de la densité d'états vides est susceptible d'influencer les propriétés de conduction globales des couches. Toutefois, cet effet est difficilement quantifiable.

### **d. Perspectives ouverte par l'utilisation de différentes méthodes de pulvérisation**

Dans le but d'évaluer l'influence du mode de pulvérisation sur la coordination de l'aluminium, deux autres méthodes ont été testées afin de compléter la méthode de pulvérisation cathodique en courant continu utilisée jusqu'à présent:

- La pulvérisation cathodique magnétron en courant continu pulsé moyenne fréquence
- La pulvérisation cathodique magnétron en courant pulsé haute puissance [HiPIMS : High Power impulse Magnetron Sputtering]

La Figure IV-19 présente les courbes XANES au seuil Al-K pour les trois techniques.



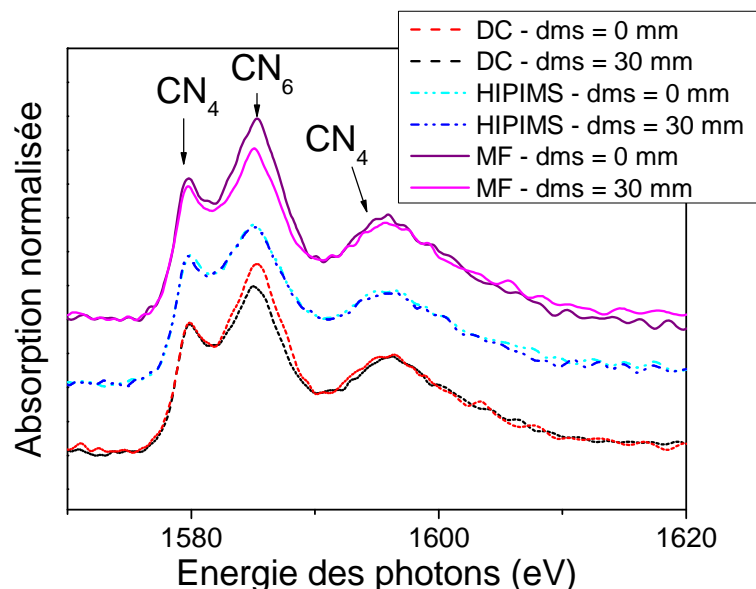


Figure IV-19 : Spectres XANES au seuil K de l'aluminium pour les échantillons placés à  $dms = 0$  et  $30$  et synthétisés par trois méthodes de pulvérisation cathodique différentes.

L'allure globale des courbes obtenues est similaire pour toutes les conditions de synthèse. Cependant, dans le cas des deux modes de pulvérisation conventionnels, nous observons une différence notable du rapport  $CN_6/CN_4$  entre les échantillons synthétisés à  $dms = 0$  et  $dms = 30$  mm. Cette variation n'est pas visible pour les films synthétisés par HiPIMS.

La méthode HiPIMS est particulièrement différentiable des deux autres car tous les éléments constituant le plasma sont majoritairement sous forme ionique :  $Ar^{n+}$ ,  $Al^{n+}$ ,  $Zn^{n+}$ ,  $O^n$  ou  $O^{n-}$ . Avec les méthodes « conventionnelles » de pulvérisation, seuls l'argon et l'oxygène sont ionisés, l'aluminium et le zinc restant des particules électriquement neutres.

Cette différence de comportement de répartition en configurations  $CN_6$  et  $CN_4$  est d'autant plus surprenante que la variation des conductivités entre les échantillons résistifs et conducteurs est plus marquée pour les films obtenus par HiPIMS. La différence de conductivité entre les échantillons obtenus par les techniques « classiques » est de  $35,6 \text{ S.cm}^{-1}$  pour l'expérience en courant continu, de  $30,6 \text{ S.cm}^{-1}$  en courant continu pulsé et de  $44,7 \text{ S.cm}^{-1}$  pour ceux synthétisés par HiPIMS. La plus importante disparité des valeurs de conductivité est donc observée lors de l'utilisation de la technique pour laquelle nous ne distinguons pas de variation d'intensité du pic  $CN_6$ . La formation de la structure homologue n'explique donc pas, à elle seule, les hétérogénéités de conduction.

L'intérêt principal de la comparaison des techniques de synthèse est la mise en relief d'une influence directe de la nature du plasma sur le positionnement de l'aluminium en configuration inactive.

## 9. Conclusion

Des films de ZnO : Al ont été synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron DC de façon à comprendre les mécanismes de dégradation et les hétérogénéités de la conductivité pour des teneurs en aluminium élevées. Les analyses physico-chimiques effectuées sur les films en fonction de leur position dans l'enceinte de pulvérisation ont permis de souligner d'importantes corrélations entre les variations de conductivité électronique observées et les propriétés structurales et optiques des films.

Des analyses par spectroscopie RBS indiquent que la concentration en Al est proche de 4 % at. quelle que soit la position du film dans l'enceinte et la composition du gaz réactif. Les hétérogénéités de conduction électronique ne sont donc pas dues aux variations de composition. Cependant, la surstoéchiométrie observée et l'influence du débit d'oxygène présagent de la formation de lacunes de zinc. Ces défauts locaux peuvent expliquer les hétérogénéités de conduction par compensation des dopants Al. Ceci est d'autant plus logique que diverses études ont corrélié le bombardement d'atomes d'oxygène énergétiques et la formation de lacunes de zinc.

De plus, les valeurs de conductivité et de mobilité des porteurs de charge sont faibles. Or, les techniques de spectroscopie d'absorption et de diffraction des rayons X ont permis de corréler les variations d'organisations structurales locales et la conductivité. En effet, une proportion non négligeable d'atomes d'aluminium s'est révélée en coordination 6 vis-à-vis de l'oxygène. Une augmentation du paramètre  $c$  de la maille a permis d'identifier la formation d'une structure homologue  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ . Les atomes d'aluminium ne sont donc plus à l'état de dopants. Les caractérisations des propriétés optiques ont également été mises en relation avec les propriétés de conduction électronique.

La relaxation des couches d'extrême surface et les surfaces terminées principalement par des atomes d'oxygène ont été mises en évidence mais ne peuvent expliquer, à elles seules, les variations de conduction électronique observées.

Nous concluons que les variations de conductivité des films de ZnO : Al s'expliquent principalement par des phénomènes macroscopiques provoquant des lacunes de zinc pouvant compenser les dopants Al.

## Références du chapitre 4

- [1] G. J. Exarhos et X. D. Zhou, « Discovery-based design of transparent conducting oxide films », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 18, p. 7025–7052, 2007.
- [2] T. Minami, « Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes », *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, p. S35-S44, 2005.
- [3] L. Schmidt-Mende et J. L. MacManus-Driscoll, « ZnO-nanostructures, defects, and devices », *Materials Today*, vol. 10, n° 5, p. 40–48, 2007.
- [4] Z. C. Jin, I. Hamberg et C. G. Granqvist, « Optical properties of sputter-deposited ZnO : Al thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 64, n° 10, p. 5117-5131, 1988.
- [5] F. H. Wang, H. P. Chang, C. C. Tseng, C. C. Huang et H. W. Liu, « Influence of hydrogen plasma treatment on Al-doped ZnO thin films for amorphous silicon thin film solar cells », *Current Applied Physics*, vol. 11, p. S12-S16, 2011.
- [6] S. Yeop Myong et K. Su Lim, « Improvement of electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by MOCVD using UV light irradiation and in situ H<sub>2</sub> post-treatment », *Solar energy materials and solar cells*, vol. 86, n° 1, p. 105–112, 2005.
- [7] F. Oba, M. Choi, A. Togo et I. Tanaka, « Point defect in ZnO : an approach from first principles », *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 12, n° 034302 p. 1-14, 2011
- [8] W. S. Bauer, « Faraday rotation in ZnO: determination of the electron effective mass », *Physical review*, vol. 154, n° 3, p. 785-789, 1967.
- [9] K. Ellmer, A. Klein et B. Rech, *Transparent conductive zinc oxide - basics and applications in thin film solar cells*, Springer. 2008.
- [10] H. Serier, M. Gaudon, et M. Ménétrier, « Al-doped ZnO powdered materials: Al solubility limit and IR absorption properties », *Solid State Sciences*, vol. 11, n° 7, p. 1192–1197, 2009.
- [11] R. B. H. Tahar, « Structural and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by sol-gel process », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 2, p. 3301–3306, 2005.
- [12] L. Castaneda, R. Silva-Gonzalez, J. M. Gracia-Jimenez, M. E. Hernandez-Torres, M. Avendano-Alejo, Cesar Marquez-Beltran, M. de la L. Olvera, J. Vega-Perez et A. Maldonado, « Influence of aluminum concentration and substrate temperature on the physical characteristics of chemically sprayed ZnO : Al thin solid films deposited from zinc pentanedionate and aluminum pentanedionate », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 13, n° 2, p. 80–85, 2010.
- [13] S. Mridha et D. Basak, « Aluminium doped ZnO films: electrical, optical and photoresponse studies », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. 6902-6907, 2007.
- [14] B. Nasr, S. Dasgupta, D. Wang, N. Mechau, R. Kruk et H. Hahn, « Electrical resistivity of nanocrystalline Al-doped zinc oxide films as a function of Al content and the degree of its segregation at the grain boundaries », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, n° 103721, p. 1-6, 2010.
- [15] D. Horwat, « Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NASICON », Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [16] D. Martinez-Martinez, J. C. Sanchez-Lopez, T. C. Rojas, A. Fernandez, P. Eaton, et M. Belin, « Structural and microtribological studies of Ti-CN based nanocomposite coatings prepared by reactive sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 472, n° 1-2, p. 64–70, 2005.

- [17] D. Horwat, J. F. Pierson et A. Billard, « Magnetron sputtering of NaSiCon ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) thin films Part I: limitations of the classical methods », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, n° 16-17, p. 7013–7017, 2007.
- [18] R. Messier, A. P. Giri et R. A. Roy, « Revised structure zone model for thin film physical structure », *Journal of vacuum Science & Technology A*, vol. 2, p. 500-504, 1984.
- [19] M. Yuste, R. Escobar Galindo, I. Caretti et O. Sanchez, « Influence of the oxygen partial pressure and post-deposition annealing on the structure and optical properties on ZnO films grown by dc magnetron sputtering at room temperature », *Journal of physics D: Applied Physics*, vol. 45, n° 25303, p. 1-11, 2012.
- [20] M. Jullien, D. Horwat, F. Manzeh, R. Escobar Galindo, Ph. Bauer, J. F. Pierson et J. L. Endrino, « Influence of the nanoscale structural features on the properties and electronic structure of Al-doped ZnO thin films: an X-ray absorption study », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, p. 2341-2346, 2011.
- [21] J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, Y. Z. Zhang, L. P. Zhu, H. P. He, et B. H. Zhao, « Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO : Al films », *Journal of Applied Physics*, vol. 101, n° 083705, p. 1-7, 2007.
- [22] M. Birkholz, B. Selle, F. Fenske et W. Fuhs, « Structure-function relationship between preferred orientation of crystallites and electrical resistivity in thin polycrystalline ZnO : Al films », *Physical Review B*, vol. 68, n° 205414, p. 1-8, 2003.
- [23] J.-M. Ting et B. S. Tsai, « DC reactive sputter deposition of ZnO : Al thin film on glass », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 72, p. 273-277, 2001.
- [24] K. Ellmer, F. Kudella, R. Mientus, R. Schieck et S. Fiechter, « Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO : Al films », *Thin Solid Films*, vol. 247, p. 15-23, 1994.
- [25] K. Ellmer, « Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, n° 4, p. R17-R32, 2000.
- [26] R. Kaltofen et G. Weise, « Influence of low-energy bombardment of an RF magnetron sputtering discharge on texture formation and stress in ZnO films », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 200, n° 3, p. 375–379, 1993.
- [27] E. Burstein, « Anomalous optical absorption limit in InSb », *Physical review*, vol. 93, p. 632-633, 1954.
- [28] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg et C. G. Granqvist, « Band gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping », *Physical Review B*, vol. 37, n° 17, p. 10244-10248, 1988.
- [29] I. Hamberg, C. G. Granqvist, K. F. Berggren, B. E. Sernelius et L. Engström, « Band gap widening in heavily Sn doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  », *Physical Review B*, vol. 30, n° 6, p. 3240-3249, 1984.
- [30] D. L. Young, T. J. Coutts, V. I. Kaydanov, A. S. Gilmore et W. P. Mulligan, « Direct measurement of density-of-states effective mass and scattering parameter in transparent conducting oxides using second-order transport phenomena », *Journal of vacuum Science & Technology A*, vol. 18, n° 6, p. 2978-2986, 2000.
- [31] A. V. Singh, R. H. Mehra, A. Yoshido et A. Wakahara, « Doping mechanism in aluminum doped zinc oxide films », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 7, p. 3640-3643, 2004.
- [32] K. L. Chopra, S. Major et D. K. Pandya, « Transparent conductors—a status review », *Thin solid films*, vol. 102, n° 1, p. 1–46, 1983.

- [33] D. Horwat et A. Billard, « Effects of substrate position and oxygen gas flow rate on the properties of ZnO : Al films prepared by reactive co-sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 515, n<sup>o</sup>. 13, p. 5444–5448, 2007.
- [34] R. J. Mendelsberg, S. H. N. Lim, Y. K. Zhu, J. Wallig, D. J. Milliron et A. Anders, « Achieving high mobility ZnO : Al at very high growth rates by dc filtered cathodic arc deposition », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, p. 232003-232007, 2011.
- [35] S. Cornelius, M. Vinnichenko, N. Shevchenko, A. Rogozin, A. Kolitsch et W. Möller, « Achieving high free electron mobility in ZnO : Al thin films grown by reactive pulsed magnetron sputtering », *Applied Physics Letters*, vol. 94, n<sup>o</sup>. 042103, p. 1-3, 2009.
- [36] H. Kaga, Y. Kinemuchi, H. Yilmaz, K. Watari, H. Nakano, H. Nakano, S. Tanaka, A. Makiya, Z. Kato et K. Uematsu, « Orientation dependence of transport property and microstructural characterization of Al-doped ZnO ceramics », *Acta Materialia*, vol. 55, n<sup>o</sup>. 14, p. 4753–4757, 2007.
- [37] R. J. Hong, K. Helmong, X. Jiang et B. Szyszka, « Texture analysis of Al-doped ZnO thin films prepared by in-line reactive MF magnetron sputtering », *Applied Surface Science*, vol. 226, p. 378-386, 2004.
- [38] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer et D. H. Maylotte, « K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds », *Physical Review B*, vol. 30, n<sup>o</sup>. 10, p. 5596-5610, 1984.
- [39] G. N. George et M. L. Gorbaty, « Sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy of petroleum asphaltene and model compounds », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, n<sup>o</sup>. 9, p. 3182–3186, 1989.
- [40] J. W. Chiou, J. C. Jan, H. M. Tsai, C. W. Bao, W. F. Pong, M. H. Tsai, I. H. Hong, R. Klauser, J. F. Lee, J. J. Wu et S. C. Liu, « Electronic structure of ZnO nanorods studied by angle-dependent x-ray absorption spectroscopy and scanning photoelectron microscopy », *Applied Physics Letters*, vol. 84, n<sup>o</sup>. 18, p. 3462-3464, 2004.
- [41] J. H. Guo, L. Vayssieres, C. Persson, R. Ahuja, B. Johansson et J. Nordgren, « Polarization-dependent soft-x-ray absorption of highly oriented ZnO microrod arrays », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 6969-6974, 2002.
- [42] P. J. Møller, S. A. Komolov et E. F. Lazneva, « A total current spectroscopy study of metal oxide surfaces: I. Unoccupied electronic states of ZnO and MgO », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, p. 9581-9588, 1999.
- [43] D. R. Hartree, R. de L. Kronig et H. Petersen, « A theoretical calculation of the fine structure for the K-absorption band of Ge in GeCl<sub>4</sub> », *Physica*, vol. 1, n<sup>o</sup>. 7-12, p. 895-924, 1934.
- [44] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, et N. M. Harrison, « Stability of polar oxide surfaces », *Physical Review Letters*, vol. 86, n<sup>o</sup>. 17, p. 3811-3814, 2001.
- [45] J. A. van Bokhoven, T. Nabi, H. Sambe, D. E. Ramaker et D. C. Koningsberger, « Interpretation of the Al K- and L<sub>II/III</sub>-edges of aluminium oxides: differences between tetrahedral and octahedral Al explained by different local symmetries », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, p. 10247-10260, 2001.
- [46] S. Yoshioka, F. Oba, R. Huang, I. Tanaka, T. Mizoguchi et T. Yamamoto, « Atomic structures of supersaturated ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution », *Journal of Applied Physics*, vol. 103, n<sup>o</sup>. 014309, p. 1-9, 2008.
- [47] T. V. Butkhuzi, A. V. Bureyev, A. N. Georgobiani, N. P. Kekelidze et T. G. Khulordava, « Optical and electrical properties of radical beam gettering epitaxy grown n- and p-type ZnO single crystals », *Journal of Crystal Growth*, vol. 117, n<sup>o</sup>. 1-4, p. 366–369, 1992.

- [48] M. Vinnichenko, R. Gago, S. Cornelius, N. Shevchenko, A. Rogozin, A. Kolitsch, F. Munnik et W. Möller, « Establishing the mechanism of thermally induced degradation of ZnO : Al electrical properties using synchrotron radiation », *Applied Physics Letters*, vol. 96, n° 141907, p. 1-3, 2010.

## **Conclusion Générale**

Cette étude a comporté deux grandes parties : i) la conception d'un système électrochrome tout céramique à mouvement de sodium sous forme d'un empilement de films minces et la synthèse d'un conducteur mixte, ii) l'étude des mécanismes nano-structuraux qui sont à l'origine de la désactivation du dopant Al dans les films minces ZnO : Al constituant les électrodes transparentes du dispositif. Cet effet entraîne des hétérogénéités de propriétés de conduction dégradant les performances du dispositif. L'ensemble des résultats est résumé comme suit.

i) Dans la première partie, nous avons proposé les architectures possibles d'un futur système électrochrome à mouvement de sodium et exposé les méthodes utilisées pour synthétiser un conducteur mixte incorporant du sodium.

L'élaboration des films minces  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  par co-pulvérisation réactive de cobalt et d'une source de sodium a été évaluée. Cette méthode, aux résultats très peu reproductibles, n'a pas permis d'obtenir de films  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  monophasés. Nous avons interprété ces résultats sur la base d'une mobilité trop élevée du sodium dans les films pendant l'étape de synthèse.

La synthèse de films de trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  incorporant du sodium à l'état brut d'élaboration a été proposée comme méthode alternative. La pulvérisation non réactive pulsée à haute fréquence d'une cible  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  a permis de synthétiser des films nanocristallins dans le système  $\text{Na}_x\text{WO}_y$  avec des valeurs de  $x < 1$  et  $3 < y < 4$ . La teneur en sodium des films a pu être ajustée par l'intermédiaire de la pression d'argon lors de l'étape de synthèse. Des mesures par voltampérométrie cyclique ont permis de confirmer que les films sont capables d'insérer réversiblement des quantités importantes de sodium par application d'un potentiel électrique. L'efficacité d'insertion est d'autant plus importante que les films sont poreux et synthétisés à haute pression. Ce comportement suggère que des films poreux sont plus à même de jouer le rôle « d'hôte » au cours des cycles électrochimiques.

L'analyse des propriétés optiques a confirmé le caractère électrochrome des films ainsi synthétisés.

ii) La deuxième partie de cette étude était dévolue à l'origine des variations de conductivité électronique des films de ZnO : Al en fonction de leur position par rapport au système magnétron pendant la synthèse. Des films fortement dopés en aluminium (4 % at.) ont été synthétisés afin de mettre en évidence les mécanismes susceptibles de dégrader la conductivité des électrodes transparentes. Les analyses de compositions chimiques n'ont pas fait apparaître de relation directe entre la teneur en aluminium et les variations de conductivité



observées. Cependant, une sur-stoechiométrie en oxygène élevée entraîne une faible mobilité des porteurs de charge, elle-même corrélée à une conductivité faible. Ce fait suggère l'existence de lacunes de zinc compensant le dopage par l'aluminium. Par ailleurs, des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) au seuil O-K ont indiqué une relaxation des premières couches de surface et une surface des films majoritairement terminée par des atomes d'oxygène. Les mesures XANES près du seuil Al-K ont mis en évidence deux coordinations locales pour les atomes d'aluminium : une coordination tétraédrique et une coordination octaédrique vis-à-vis des atomes d'oxygène. Contrairement à la coordination tétraédrique, la coordination octaédrique est inactive du point de vue du dopage. Ce résultat explique en partie les variations de la conduction électronique et a pu être interprété comme une signature de la formation d'une structure homologue  $(\text{ZnO})_m\text{Al}_2\text{O}_3$ . La formation de cette phase pourrait également participer à la dégradation des propriétés de conduction des films ZnO : Al au-delà d'une teneur en aluminium proche de 2-3 % at. Il ressort par ailleurs que la pulvérisation par impulsions de haute puissance pourrait constituer une méthode intéressante pour limiter la formation de cette phase dans les films fortement dopés.

A ce stade de l'étude et pour ce qui est des perspectives, il est indispensable d'optimiser les films de tungstate de sodium  $\text{Na}_x\text{WO}_z$  de façon à pouvoir les utiliser comme couche électrochrome préalablement insérée. Il est nécessaire d'augmenter la vitesse de dépôt et de déterminer de façon précise la composition chimique des films nanocristallisés ainsi que leur organisation structurale.

Nous n'avons pas entrepris de façon systématique l'étude des propriétés des films ZnO : Al en fonction de la température. Or, nous savons que celles-ci évoluent au cours de recuits. Il serait intéressant de procéder à des étapes de recuit post synthèse sous atmosphère de zinc afin de tenter d'éliminer les lacunes de zinc et de déterminer l'influence relative des différents mécanismes de compensation ou de désactivation des dopants.

Après une optimisation des films du dispositif, des empilements devraient être réalisés selon l'une des architectures proposées au chapitre III. Ainsi, il sera possible de tester les propriétés d'un système électrochrome « tout céramique » en couches minces à mouvement de sodium et de déterminer sa viabilité en tant qu'élément actif de rétroviseurs anti-éblouissement.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Pascal BRAULT, Directeur de Recherche, Université d'ORLEANS**

**Madame Aline ROUGIER, Directrice de Recherche, Université de Picardie, AMIENS**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame JULLIEN Maud**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**« Synthèse et caractérisation de films minces d'oxydes pour le développement d'un  
système électrochrome "tout céramique" »**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : **« Sciences des Matériaux »**

Fait à Vandoeuvre, le 20 octobre 2011

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
Pour le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
F. LAURENT, Directeur Général des Services de l'INPL

J. RIVIERE



## Synthèse et caractérisation de films minces d'oxydes pour le développement d'un système électrochrome « tout céramique »

**Résumé :** Les systèmes électrochromes suscitent un intérêt croissant dû au fait qu'ils permettent un contrôle des propriétés optiques dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

Lors d'une précédente étude, la synthèse d'électrolytes NaSICon ( $\text{Na}^+$  SuperIonicConductor) a été réalisée montrant la possibilité de développer des systèmes électrochromes « tout céramique » à mouvement de sodium par pulvérisation cathodique. Ce travail de thèse, s'articule autour de deux axes :

Le premier concerne le développement de la contre-électrode du dispositif. Des films minces ont été synthétisés dans le système Na-W-O par pulvérisation de cibles  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Le réglage de la pression de travail permet un contrôle du rapport Na/W. Il est alors possible de synthétiser des films nanocristallisés de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+\delta}$ . Des caractérisations électrochimiques par voltampérométrie cyclique ont démontré la possibilité d'y insérer réversiblement du sodium. Ainsi il est envisageable d'utiliser ces composés comme couche électrochrome, et d'utiliser des films de  $\text{WO}_3$  épais comme contre-électrode.

Le deuxième volet est l'étude d'électrodes conductrices transparentes d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ). De fortes variations des propriétés de conduction électronique ont été observées. Les films les plus résistifs présentent une augmentation du paramètre  $c$  de la maille, et une faible mobilité des porteurs de charges en cohérence avec la présence de lacunes de zinc et une sur-stoechiométrie en oxygène. De plus, la structure électronique des films montre l'existence de deux coordinations différentes des atomes d'aluminium vis-à-vis de l'oxygène. Ces analyses suggèrent la formation d'une structure homologue  $(\text{ZnO})_m\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Mots-clés:** Systèmes électrochromes, pulvérisation cathodique, films minces,  $\text{ZnO} : \text{Al}$ , tungstate de sodium, conducteur mixte.

### Synthesis and characterization of oxide thin films for the development of an “all ceramic” electrochromic system

**Abstract :** Electrochromic systems are increasingly attractive since they they allow control of optical properties in the visible and near infrared. In a previous study, NaSICon ( $\text{Na}^+$  Super Ionic Conductor) electrolytes were synthesized as thin films by physical vapour deposition. It is therefore possible to develop an “all-ceramic” electrochromic system with sodium movement synthesized by magnetron sputtering. This work focuses on two resaerch areas:

The first part concerns the development of a device's counter electrode. Thin films were synthesized in the Na-W-O system by sputtering  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  targets. Adjustment of the work pressure allows the control of the Na/W ratio. Indeed, it is possible to synthesize nanocrystallized films of  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+\delta}$  with  $x < 1$ . Electrochemical characterizations by voltamperometry showed the possibility to insert reversibly sodium. It is possible to use these compounds as electrochromic layers, and to use thick film of  $\text{WO}_3$  as counter electrode.

The second part is the study of transparent conductive electrodes of aluminium doped zinc oxide ( $\text{ZnO} : \text{Al}$ ). Strong variations of electronic conduction were observed. The most resistive films show on one hand an increase of the parameter  $c$  of the cell, and on the other end a low mobility of charge carriers (optical measurements) consistent with the presence of zinc vacancies and oxygen over-stoichiometry. In addition the electronic structure of films, probed by XANES spectroscopy, shows the existence of two different coordinations of the aluminum atoms with oxygen. These observations suggest deterioration in the conductivity by the formation of a homologous structure  $(\text{ZnO})_m\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Keywords:** Electrochromic systems, sputtering, thin films,  $\text{ZnO} : \text{Al}$ , sodium tungstate, mixed conductor.