



HAL
open science

Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NASICON :

David Horwat

► **To cite this version:**

David Horwat. Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NASICON :. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL025N . tel-01752485

HAL Id: tel-01752485

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752485>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NASICON

THESE
présentée par

David HORWAT

devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.
Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue publiquement le 16 juin 2006 devant la commission d'examen :

Président :	M. Philippe COLOMBAN	Directeur de Recherche à l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI
Rapporteurs :	M. Olivier TILLEMENT	Professeur à l'Université Claude Bernard – Lyon I
	M. Philippe VERNOUX	Chargé de Recherche à l'Université Claude Bernard – Lyon I
Examineurs :	M. Alain BILLARD	Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré – Nancy I
	M. Frédéric SANCHETTE	Docteur de l'I.N.P.L. Ingénieur – CEA Grenoble.
	Mlle Rose-Noëlle VANNIER	Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
Invité :	M. Bernard DUROUX	Directeur Technique Schefenacker Vision Systems France S.A.

Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NASICON

THESE
présentée par

David HORWAT

devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.
Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue publiquement le 16 juin 2006 devant la commission d'examen :

Président :	M. Philippe COLOMBAN	Directeur de Recherche à l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI
Rapporteurs :	M. Olivier TILLEMENT	Professeur à l'Université Claude Bernard – Lyon I
	M. Philippe VERNOUX	Chargé de Recherche à l'Université Claude Bernard – Lyon I
Examineurs :	M. Alain BILLARD	Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré – Nancy I
	M. Frédéric SANCHETTE	Docteur de l'I.N.P.L. Ingénieur – CEA Grenoble.
	Mlle Rose-Noëlle VANNIER	Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
Invité :	M. Bernard DUROUX	Directeur Technique Schefenacker Vision Systems France S.A.

à ma famille,
à mes amis,

La science naît du jour où des erreurs, des échecs, des surprises désagréables, nous poussent à regarder le réel de plus près.

René Thom

La liberté est pour la Science ce que l'air est pour un animal.

Henri Poincaré

Comprendre c'est avant tout unifier.

Albert Camus

Remerciements

Je remercie tout particulièrement Mr. Alain Billard, Maître de Conférence à l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), d'avoir encadré cette thèse. Les discussions toujours fructueuses que nous avons eues ensemble, ses connaissances des procédés PVD ainsi que l'espace de liberté qu'il a créé m'ont permis de m'épanouir dans ce travail.

Je suis également reconnaissant à Henry Michel, Ingénieur de Recherche au CNRS, et Jean Philippe Bauer, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, les directeurs successifs du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces d'avoir eu la gentillesse de m'accueillir au sein de leur laboratoire.

Ce travail n'aurait pas été possible sans Mr. Bernard Duroux de la société SCHEFENACKER VISION SYSTEM France S.A. Je le remercie d'avoir su garder son enthousiasme et prodiguer des encouragements dans les moments difficiles ainsi que pour son regard réaliste et curieux sur le processus de découverte.

Mr. Philippe Vernoux et Mr. Olivier Tillement, respectivement Chargé de Recherche et Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce manuscrit. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens également à remercier Mr. Frédéric Sanchette (Ingénieur-CEA) pour sa présence au sein du jury et pour son regard expert sur le procédé d'élaboration.

J'ai été particulièrement honoré de la présence au sein du jury de Mlle Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, et de Mr. Philippe Colomban, Directeur de recherche à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude.

Un grand MERCI à tous les membres du secrétariat du laboratoire pour avoir facilité mon séjour au LSGS : Mme Marie Claude Lehmann, Mlle Sylvie Colinet, Mme Martine Wyrwas, Mme Martine Schneider et Mlle Valérie Tamburini.

Je souhaite également tirer mon chapeau à Mr. Patrice Poirot, Mr. Henry Husson et Mr. Jacques Paties de l'atelier fer pour la réalisation impeccable et dans les plus brefs délais de pièces en tout genre.

Je souhaite également remercier les différentes personnes avec lesquelles j'ai partagé le bureau 50M pour l'ambiance qu'ils ont créée : Côffrey (Eric T) pour ses cours de phonétique, Wiseman (Vishnu) pour sa zen attitude, Le Chaton (Eric A) pour la musique et les parties de baby-foot endiablées, Heckel (Pascal) pour l'ordre et le réalisme, Rico (Eric R) pour toujours être le premier arrivé, Réda pour sa combativité, Piefre pour les étoiles rouges et Elena pour apporter un peu de poésie dans ce monde de brutes.

Spéciales dédicaces au Massai blanc dit "mamour" (Christian E), Randy, Nounours (Vincent C), fouettor (Fred P), Nicolas, Aurore, Isabelle, Natalia, Cedric, Caroline, Alain, Virginie, Taha, Noura, Laetitia, Cindy, Francis, kadokado, et à tous ceux qui n'ont pas été cités.

Table des matières

Introduction générale	1
Principe de fonctionnement d'un système électrochrome.....	3
CHAPITRE I : Techniques d'élaboration et de caractérisation.....	5
Partie A : La technique d'élaboration	
I) <u>Considérations générales.....</u>	5
II) <u>Le dispositif expérimental.....</u>	5
II-1) <u>Configuration initiale.....</u>	6
II-2) <u>Nouvelle configuration.....</u>	7
III) <u>Méthodes de synthèse de films céramiques.....</u>	9
III-1) <u>Pulvérisation de cibles céramiques.....</u>	9
III-2) <u>La pulvérisation réactive.....</u>	9
IV) <u>Influence des paramètres électriques.....</u>	11
Partie B : Les méthodes de caractérisation	
I) <u>Analyse par spectrophotométrie.....</u>	13
II) <u>Caractérisation des propriétés électrochromes.....</u>	17
III) <u>Détermination de la conductivité électronique.....</u>	19
IV) <u>Mesures de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance.....</u>	21
IV-1) <u>Principe de la méthode.....</u>	21
IV-2) <u>Configuration planaire.....</u>	23
V) <u>Analyse structurale par diffraction des rayons X.....</u>	24
Références bibliographiques du chapitre I.....	26

CHAPITRE II : Le conducteur ionique.....	29
Introduction.....	29

Partie A

Choix et propriétés du conducteur ioniques

I) <u>Choix du conducteur ionique.....</u>	30
II) <u>Propriétés du conducteur ionique NASICON.....</u>	31
II-1) Un conducteur ionique structural.....	31
II-2) Quid de l'état amorphe ?.....	33

Partie B

Synthèse de revêtements NASICON

I) <u>Limitations des cibles de structure NASICON.....</u>	35
I-1) Instabilités de la cible.....	35
I-2) Un comportement inhabituel.....	38
II) <u>Cibles composites.....</u>	39
II-1) Utopie de la cible conductrice.....	39
II-2) Mélange d'oxydes.....	40
<i>II-2-a) Confection de la cible.....</i>	<i>40</i>
<i>II-2-b) Composition chimique des films.....</i>	<i>41</i>
<i>II-2-c) Influence de la Nature du substrat.....</i>	<i>42</i>
II) <u>Nouvelle méthode de synthèse.....</u>	45
III-1) Description de la méthode.....	45
<i>III-1-a) Apport des éléments par co-pulvérisation réactive.....</i>	<i>45</i>
<i>III-1-b) Fabrication des cibles.....</i>	<i>46</i>
<i>III-1-c) Modes de pulvérisation.....</i>	<i>47</i>
<i>III-1-d) Interdépendance des paramètres électriques.....</i>	<i>48</i>

<i>III-1-e) Ajustement initial</i>	51
--	----

Partie C

Caractéristiques des films

I) <u>Influence des paramètres d'élaboration</u>	53
I-1) Morphologie des films	54
I-2) Homogénéité surfacique	55
<i>I-2-a) Vitesse de dépôt et épaisseur</i>	55
<i>I-2-b) Composition</i>	56
II) <u>Evolution structurale</u>	57
III) <u>Effets indésirables</u>	58
III-1) Contamination des films	59
<i>III-1-a) Solution de protection</i>	59
<i>III-1-b) Influence sur les propriétés optiques</i>	60
III-2) Extraction du sodium	63
IV) <u>Relations entre les évolutions des propriétés structurales, électriques et optiques</u>	64
IV-1) Evolution structurale	64
<i>IV-1-a) Dans l'état amorphe</i>	64
<i>IV-1-b) Cristallisation</i>	66
IV-2) Evolution optique	67
IV-3) Evolution de la conductivité ionique	68
<i>IV-3-a) Comportement en température</i>	69
<i>IV-3-b) Comportement en cours de cyclage thermique</i>	72
Conclusion	74
Références bibliographiques du chapitre II	75

CHAPITRE III : vers un système électrochrome minéral.....	81
Introduction.....	81

PARTIE A

Caractéristiques et synthèse d'électrodes ZnO :Al

I) <u>Caractéristiques de ZnO :Al.....</u>	82
II) <u>Synthèse d'électrodes ZnO :Al.....</u>	82
II-1) Conditions expérimentales.....	82
II-2) Propriétés des films bruts d'élaboration.....	84
II-2 a) <i>Comportements électriques et optiques.....</i>	<i>85</i>
II-2 b) <i>Evolution structurale.....</i>	<i>89</i>
II-3) Influence du recuit.....	93
III) Conclusion.....	96

PARTIE B

Caractéristiques et synthèse du matériau électrochrome WO₃

I) <u>Caractéristiques de WO₃.....</u>	97
II) <u>Influence de la pression de travail.....</u>	99
III) <u>Influence de la position des substrats et de la nature de l'ion en insertion.....</u>	101

PARTIE C

Tests d'empilements

I) <u>ITO - WO₃ – NASIGLAS.....</u>	106
II) <u>ITO-WO₃-NASIGLAS-électrode transparente (flash d'or).....</u>	108
Conclusion.....	113

Références du chapitre III.....114

Conclusion générale et perspectives.....117

Introduction générale...

Introduction générale

Les systèmes à propriétés optiques ajustables électriquement ont commencé à susciter un vif intérêt au moment du premier choc pétrolier de 1974. En effet, les matériaux électrochromes permettent une régulation de la transmittance (reflectance) optique sur le domaine visible et dans le proche infrarouge. Ils ont ainsi été envisagés comme éléments de confort visuel et de régulation d'énergie lumineuse. La difficulté à fabriquer des dispositifs efficaces sur de larges surfaces et les caractéristiques électriques qu'ils requièrent ont orienté les marchés vers la fabrication de systèmes de petite taille et limité l'émergence de systèmes de régulation énergétique. Les rétroviseurs anti-éblouissement constituent, à l'heure actuelle, l'application majeure du phénomène électrochrome.

Le composé actif, ou matériau électrochrome, est un élément clé du système mais il ne peut développer son pouvoir colorant qu'en association avec d'autres matériaux pour constituer un empilement. La performance d'un système électrochrome dépend des propriétés de tous ses constituants : matériau électrochrome, électrodes, conducteur ionique. Les dispositifs actuels emploient des conducteurs ioniques polymères qui offrent une bonne conductivité (de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) mais présentent une durée de vie limitée et des difficultés d'application sur surfaces complexes. De surcroît, ils introduisent une rupture dans le process industriel. La tendance actuelle est de considérer des conducteurs ioniques inorganiques (oxydes, nitrures, sulfures, ...) dont la durée de vie est en général bien supérieure à celle des conducteurs organiques. Déposer ces matériaux sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique permettrait d'utiliser la même technique de synthèse pour toutes les couches de l'empilement. Du fait de la difficulté à produire des électrolytes inorganiques sous forme de films minces performants pour ce type d'application, les dispositifs commercialisés restent basés sur l'utilisation d'électrolytes polymères. Le matériau électrochrome de référence (WO_3) est facile à produire sous forme de films minces performants alors que l'obtention d'électrodes transparentes et conductrices demande plus d'attention.

Dans ce contexte, le développement d'applications basées sur un empilement entièrement inorganique est un défi de taille. Le laboratoire possède un savoir-faire reconnu dans la synthèse de films minces céramiques par pulvérisation cathodique magnétron avec

une quantité croissante de recherches dans le domaine des couches fonctionnelles. C'est donc naturellement qu'une collaboration est née, sous la forme d'une convention CIFRE, entre l'entreprise SCHEFENACKER VISION SYSTEM France S.A. et le laboratoire LSGS. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre et vise à répondre aux besoins du marché pour le développement d'un rétroviseur anti-éblouissement utilisant un électrolyte céramique.

Les difficultés à surmonter sont diverses, elles peuvent être définies comme suit :

- Trouver un électrolyte inorganique bien adapté aux caractéristiques requises pour un système électrochrome.
- Parvenir à synthétiser ce matériau par pulvérisation cathodique.
- Etre capable de synthétiser toutes les couches du système.
- Prouver la validité du système.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à la présentation de la technique d'élaboration et des méthodes de caractérisation utilisées pour l'étude.

Le second est consacré à la sélection d'un électrolyte, au développement d'une technique adaptée pour sa synthèse et finalement à la caractérisation des films d'électrolyte synthétisés.

Les propriétés d'électrodes ZnO : Al et de l'oxyde électrochrome WO₃ en relation avec les paramètres d'élaboration, ainsi que la réponse optique de divers types d'empilements, sont étudiées et discutées dans le dernier chapitre.

Principe de fonctionnement d'un système électrochrome

La spécificité d'un dispositif électrochrome est de permettre le passage d'un état transparent à un état opaque lors de l'application d'un champ électrique. La réversibilité du phénomène permet le retour à l'état transparent lorsque la polarisation est inversée. Ceci autorise un contrôle de la transmittance¹ ou de la reflectance¹ lumineuse. Le fonctionnement est assuré par un assemblage de couches possédant chacune une fonction propre, liée à la nature du matériau qui la constitue. Le schéma de la figure 1 présente l'architecture d'un système électrochrome classique.

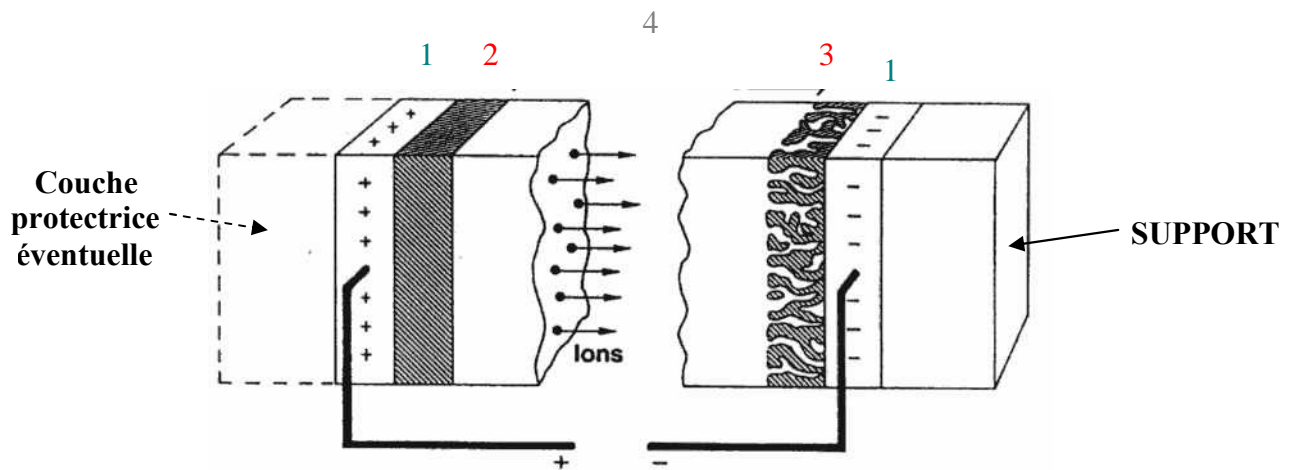


Fig 1: architecture d'un système électrochrome classique.

Les couches notées 1 sont des conducteurs électroniques transparents qui, reliés à un générateur de tension, permettent l'établissement d'une différence de potentiel au sein de l'empilement. Elles sont, le plus souvent, constituées d'oxyde mixte d'indium et d'étain (ITO : Indium Tin oxide , $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$).

La couche 2, ou contre électrode, peut être assimilée à une réserve d'ions. Il peut s'agir de façon non exhaustive d'oxyde mixte de nickel et de chrome hydraté ($(\text{Ni}, \text{Cr})\text{O} : \text{H}$), d'oxyde d'Iridium (IrO_2), ou d'oxyde mixte de zirconium et de cérium ($(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_2$). Selon les

¹ Par abus de langage les termes anglo-saxons de transmittance et de reflectance seront utilisés dans ce manuscrit. Le bon usage de la langue française préfère les expressions de transmission optique et de réflexion optique.

dispositifs, elle reste dans l'état transparent quelle que soit la polarisation ou adopte une coloration complémentaire à celle de la couche électrochrome lorsque cette dernière s'opacifie.

La couche 3, constituée du matériau électrochrome, est la couche active d'un point de vue optique. Les ions qui, sous l'application du potentiel, transitent de la couche 2 vers la couche 3, provoquent l'opacification du matériau électrochrome. L'inversion de la polarisation permet le retour des ions dans la couche 2. Il s'agit en général d'oxyde de tungstène (WO_3) qui présente une coloration bleutée à l'état opaque.

La couche 4 est l'élément critique du dispositif. C'est elle qui assure le transport ionique de 2 vers 3. Elle est constituée d'un matériau conducteur ionique à basse température.

Chapitre 1...

Partie A La technique d'élaboration

I) Considérations générales

La réalisation d'un système électrochrome " tout solide " requiert l'utilisation d'une technique de synthèse permettant l'obtention de films minces inorganiques de morphologies différentes. Les électrodes et l'électrolyte doivent être denses afin d'assurer une bonne répartition du courant et d'éviter les courts-circuits ; de bonnes propriétés de coloration requièrent un caractère poreux de la couche électrochrome.

La technique de pulvérisation cathodique permet un ajustement aisé de la morphologie des dépôts par les paramètres d'élaboration. Le type de croissance est géré par une compétition entre les énergies disponibles pour la mobilité des espèces à la surface du substrat et pour leur migration volumique. Le diagramme de Thornton [1] de la figure I.1 illustre l'influence de la pression d'argon et du rapport de la température du substrat à celle de fusion du revêtement. L'évolution s'effectue comme suit :

- Zone 1 : morphologie colonnaire et poreuse
- Zone T : morphologie dense à grains fins ou vitreuse
- Zone 2 : morphologie dense à grains colonnaires
- Zone 3 : morphologie dense à grains équiaxes grossiers

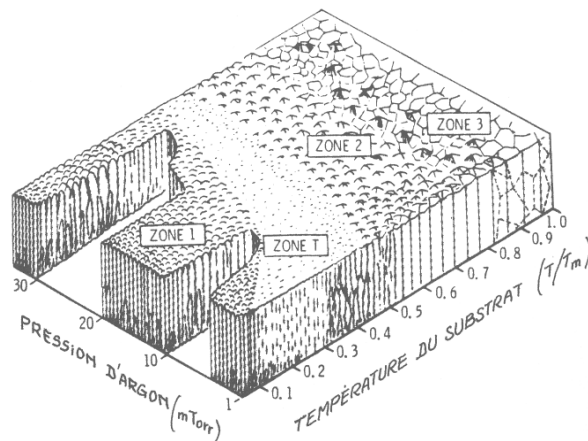


Fig I.1: diagramme de Thornton (T_m : température de fusion (K) du matériau constituant le film) [1].

II) Le dispositif expérimental.

Les dépôts ont été synthétisés dans un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron cylindrique de 40 litres. Celui-ci est relié à un groupe de pompage turbo moléculaire permettant d'atteindre un niveau de vide inférieur à 10^{-4} Pa.

II-1) Configuration initiale.

Au départ de cette étude, nous avons utilisé une configuration classique mettant en œuvre la pulvérisation d'une seule cible avec un porte-substrats fixe (fig I.2). Il est possible de régler les distances cible-substrat (D_{cs}) et substrat-axe du système magnétron (D_{am}). Ceci permet d'étudier l'influence de la position des échantillons sur les propriétés des films en relation avec les autres paramètres expérimentaux (paramètres électriques, débits des gaz).

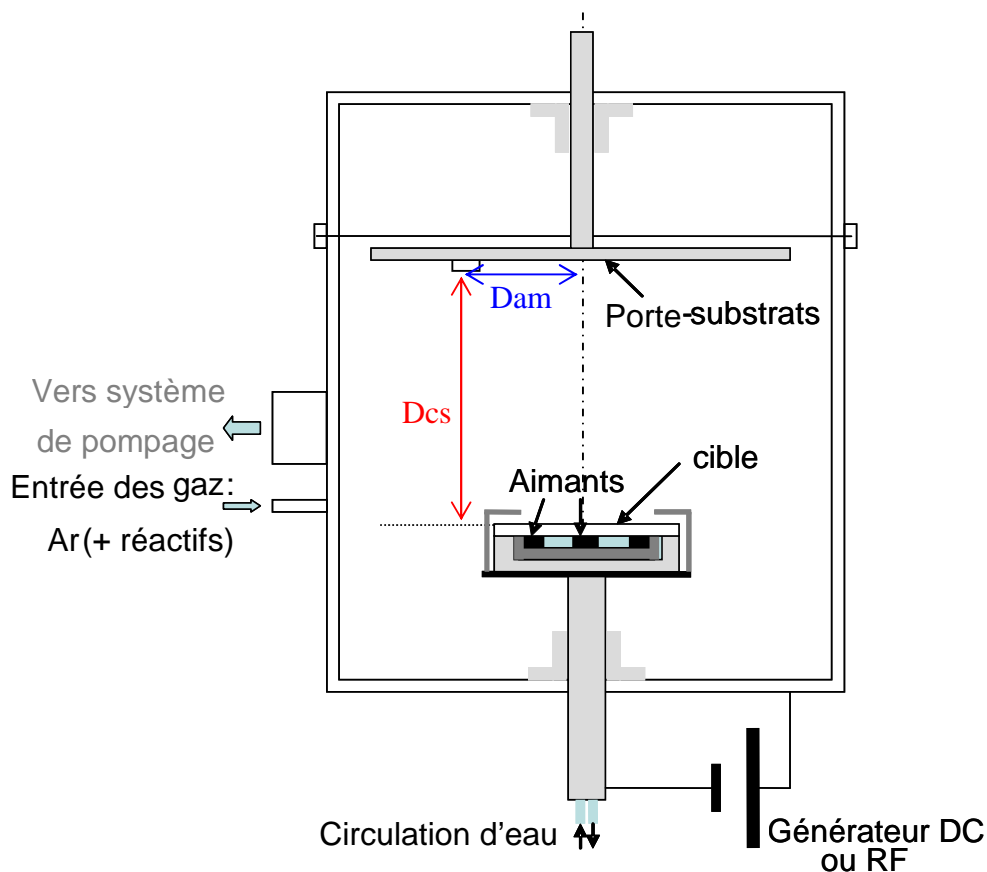


Fig I.2 : schéma du dispositif de pulvérisation cathodique initial (configuration à une cible et montage fixe).

Les spécificités de ce système se sont avérées insuffisantes dans le cadre de la synthèse de composés complexes sur de larges surfaces. En effet, les lois d'émission des

particules pulvérisées sont étroitement liées à leur numéro atomique. La répartition spatiale [2] des atomes pulvérisés est d'autant plus étroite et leur diffusion par les atomes d'argon [3] d'autant plus marquée que leur numéro atomique est faible (fig I.3). En outre, une modification de la tension de décharge, liée à la densité de courant appliquée à la cible, implique des variations relatives des lois d'émission [4]. Ces phénomènes se manifestent par une hétérogénéité d'épaisseur pour tous les types de dépôts et par une hétérogénéité chimique pour les revêtements d'alliages lorsque D_{am} varie (fig I.3). Une modification du dispositif a été réalisée de manière à minimiser fortement ces effets.

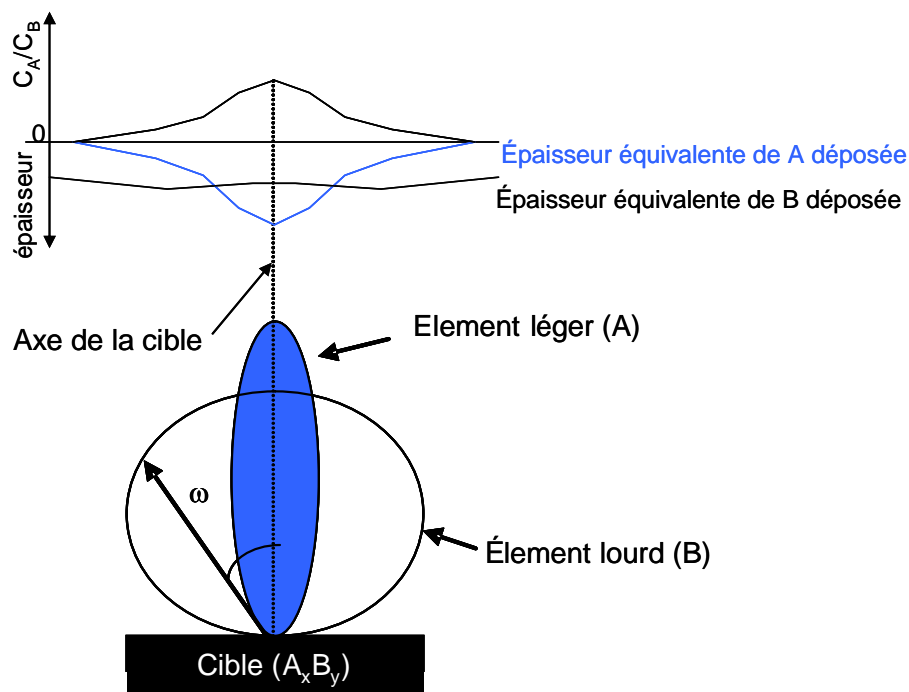


Fig I.3 : Evolution schématique de la forme des lois d'émission avec la masse atomique ; épaisseurs équivalentes déposées et évolution de la composition du film pour une cible d'alliage.

II-2) Nouvelle configuration.

La nouvelle configuration utilise un montage à deux cibles excentrées par rapport à l'axe du porte-substrats, lui-même animé d'un mouvement de rotation (fig I.4). Elle offre plusieurs avantages notables.

Tout d'abord, dans le cas de dépôts de stoechiométrie complexe, la séparation des constituants chimiques en deux sources (cibles) permet un réglage plus fin de la composition

du revêtement par le biais des puissances électriques fournies aux cibles, de l'ajustement de leurs compositions respectives et des distances cible-substrat.

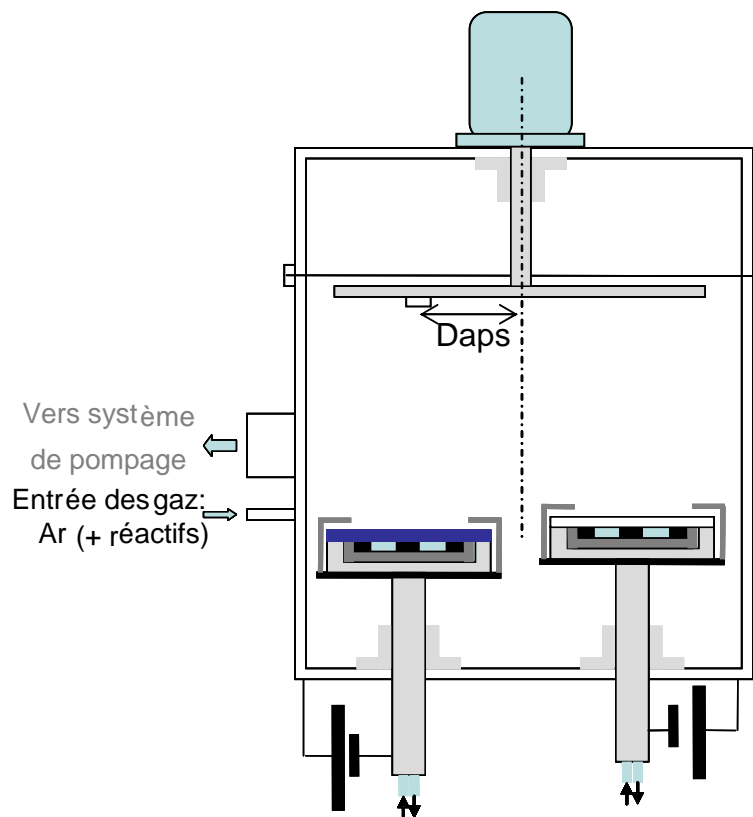


Fig I.4 : Schéma du dispositif de pulvérisation modifié. Les deux cibles sont excentrées par rapport à l'axe du porte-substrats qui est mu en rotation.

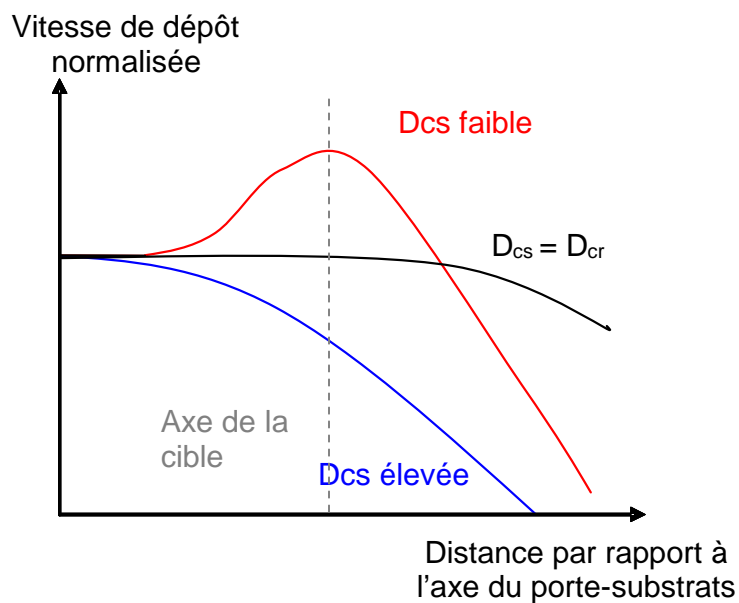


Fig I.5 : Evolution schématique de la vitesse de dépôt normalisée avec la position des échantillons sur le porte-substrats (Daps) pour différentes valeurs de Dcs.

De plus, la mise en rotation des substrats permet de moyenniser l'incidence des flux et ainsi d'homogénéiser l'épaisseur et la composition selon Daps (distance par rapport à l'axe du porte-substrats). Dans le cas de la pulvérisation d'une cible pure, il existe une distance critique D_{cr} permettant une très bonne homogénéité d'épaisseur sur un disque de rayon correspondant sensiblement à l'excentration de la cible par rapport à l'axe de rotation du porte-substrats (fig I.5).

III) Méthodes de synthèse de films céramiques.

Il existe deux façons classiques de synthétiser des films de matériaux céramiques. Nous présentons succinctement ces deux possibilités.

III-1) Pulvérisation de cibles céramiques.

La première consiste à pulvériser des cibles céramiques sous atmosphère neutre ou très légèrement réactive. Du fait du caractère diélectrique de la plupart des céramiques, il convient d'utiliser un générateur radiofréquence ($f = 13,56$ MHz) de façon à éviter la formation d'arcs et de permettre l'établissement d'une décharge stable. Cette méthode présente de nombreux inconvénients :

- Une faible vitesse de pulvérisation due à un temps effectif de pulvérisation (rapporté à la période) très court.
- Une perturbation électromagnétique des appareils de mesure.
- La difficulté d'obtenir des cibles céramiques de composition adaptée. La pulvérisation cathodique requiert un ajustement de la composition des cibles à cause de l'incapacité à transférer parfaitement leurs éléments constitutifs au niveau des substrats (voir II-1).
- Une forte densité surfacique d'énergie susceptible de déstabiliser les cibles peu stables.

III-2) La pulvérisation réactive.

CHAPITRE I : Techniques d'élaboration et de caractérisation

Il est également possible de réaliser les dépôts de céramiques par pulvérisation de cibles conductrices (métaux, semi-conducteurs) dans une atmosphère réactive (Ar + gaz réactif). La pulvérisation se réalise alors à l'aide d'un générateur de courant continu, éventuellement pulsé à moyenne fréquence (quelques dizaines de kHz). Cette méthode permet d'éviter les problèmes mentionnés précédemment et laisse une plus grande latitude d'exploration des paramètres d'élaboration et des domaines de composition.

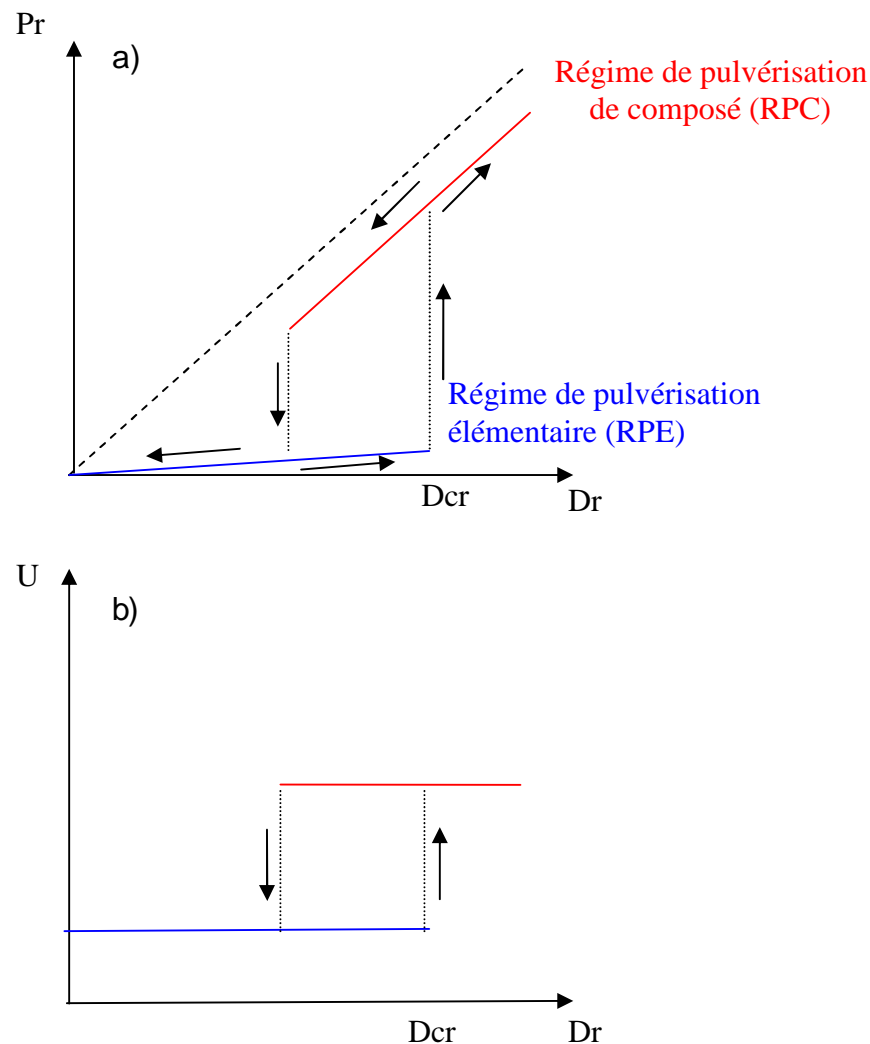


Fig I.6 : évolutions schématiques de la pression partielle de gaz réactif (a) et de la tension de décharge (b) avec le débit de gaz réactif pour un système instable.

Puisqu'il est possible de faire varier la teneur en gaz réactif, il est permis de synthétiser des matériaux avec divers degrés d'enrichissement en éléments réactifs depuis le métal pur (ou semi-conducteur) jusqu'à la céramique d'équilibre de plus forte teneur en métalloïde. L'évolution des paramètres non régulés de synthèse (tension de décharge, pression partielle de gaz réactif) avec le débit est soumise à la réactivité du système cible - gaz

réactif. Ainsi, pour les systèmes peu ou moyennement réactifs, l'évolution de la pression partielle de gaz réactif avec son débit est parfaitement réversible et tout point de fonctionnement et peut être stabilisé à long terme. En revanche, pour les systèmes très réactifs, des instabilités (fig I.6 a et b) se manifestent au voisinage de la transition entre le régime de pulvérisation élémentaire (comportement métallique de la cible) et le régime de pulvérisation de composé (comportement céramique de la surface de la cible); ces phénomènes ont été largement étudiés dans la littérature [5-7]. Une évolution importante de la vitesse de dépôt est également observée quelle que soit la réactivité du système [8-10]. Certains films ont été synthétisés en se positionnant au dessus du débit critique pour limiter les problèmes de reproductibilité (conducteur ionique), d'autres ont été réalisés dans la zone de transition pour atteindre des propriétés spécifiques à celle-ci (électrodes transparentes).

IV) Influence des paramètres électriques.

Les paramètres électriques de la décharge ont une influence fondamentale sur la vitesse de pulvérisation (V_p). Celle-ci dépend du débit d'ions incidents à la surface de la cible (D_{Ar}^+) et de leur efficacité de pulvérisation (Y) selon la relation simple :

$$V_p = D_{Ar}^+ \cdot Y \quad (I.1)$$

L'intensité de la décharge, donne accès au débit d'espèces chargées au niveau de la cible, donc au débit d'ions incidents D_{Ar}^+ :

$$D_{Ar}^+ = \frac{I_D}{(1 + \gamma)q} (\text{ions} \cdot s^{-1}) \quad (I.2)$$

avec :

- I_D intensité de la décharge (A)
- γ coefficient d'émission électronique secondaire,
- q charge d'un électron (C).

La tension de décharge représente l'énergie cinétique des ions incidents. Cette énergie est transférée à la cible lors de la collision des ions avec celle-ci. En pulvérisation cathodique,

CHAPITRE I : Techniques d'élaboration et de caractérisation

l'efficacité de pulvérisation évolue linéairement avec l'énergie du bombardement selon la relation suivante [11] :

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{E}{U_0} \quad (\text{I.3})$$

avec :

- α grandeur sans dimension dépendante du rapport m_1/m_2 ,
- m_1 masse de l'ion incident ($M_{\text{Ar}^+} = 39.95 \text{ g/mol}$),
- m_2 masse de l'atome pulvérisé,
- E énergie du bombardement ionique (eV),

U_0 énergie de liaison des atomes à la surface du matériau à pulvériser (eV).

Partie B

Les méthodes de caractérisation

I) Analyse par spectrophotométrie.

L'application visée requiert une bonne transparence des couches étudiées. Il est ainsi nécessaire de connaître l'influence des conditions expérimentales sur la transmittance des dépôts dans le domaine spectral visible. La spectrophotométrie offre cette possibilité et permet d'atteindre d'autres caractéristiques. Les analyses optiques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau (figure 1.7) VARIAN Cary 5000 couvrant un domaine spectral compris entre 175 et 3300 nm. Les compartiments « échantillon » et « référence » comportent deux supports identiques percés pour laisser passer le faisceau.

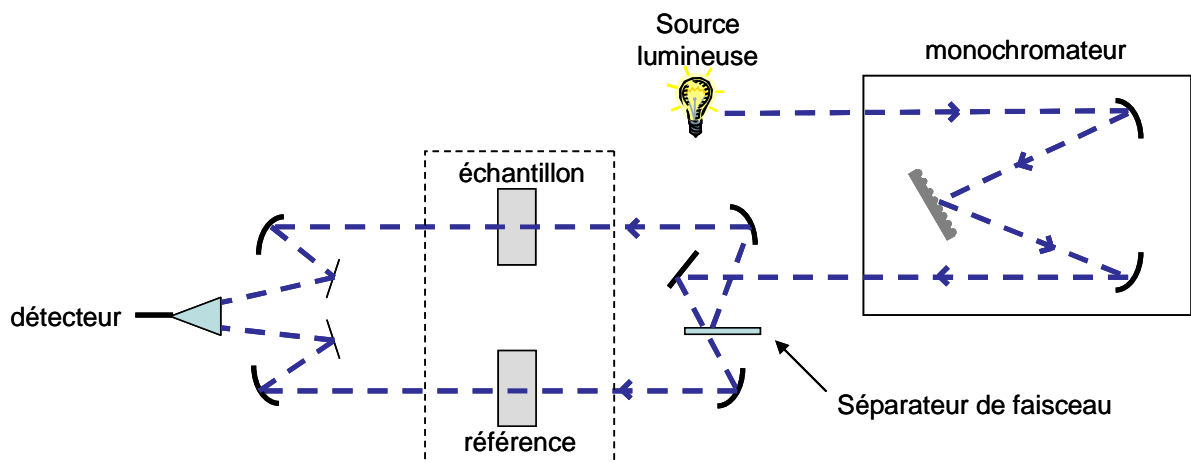


Fig I.7 : tracé optique et configuration du spectrophotomètre VARIAN Cary 5000.

Ce type d'appareillage permet d'obtenir l'évolution de la transmittance des films (fig I.9) déposés sur verre selon la méthodologie suivante :

- Détermination de la ligne de base. Les supports sont vides.
- Détermination de l'évolution de la transmittance du substrat (T_s). Une lame de verre est placée sur le support échantillon.
- Détermination de l'évolution de la transmittance du substrat revêtu (T_t). Une lame de verre revêtue est disposée sur le support échantillon.

- Obtention de l'évolution de la transmittance du film (T_f) à l'aide de l'expression suivante :

$$T_f(\lambda) = \frac{T_t(\lambda)}{\sqrt{T_s(\lambda)}} \quad (\text{I.4})$$

Le terme en racine au dénominateur tient compte du fait qu'une seule interface air-verre subsiste lorsque le film est déposé sur la lame de verre.

Lorsque l'épaisseur des films est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement optique utilisé pour les caractérisations, des phénomènes d'interférence se produisent. Ils consistent en la superposition de plusieurs faisceaux transmis (réfléchis) provenant des réflexions multiples aux interfaces entre milieux d'indices différents (fig I.8).

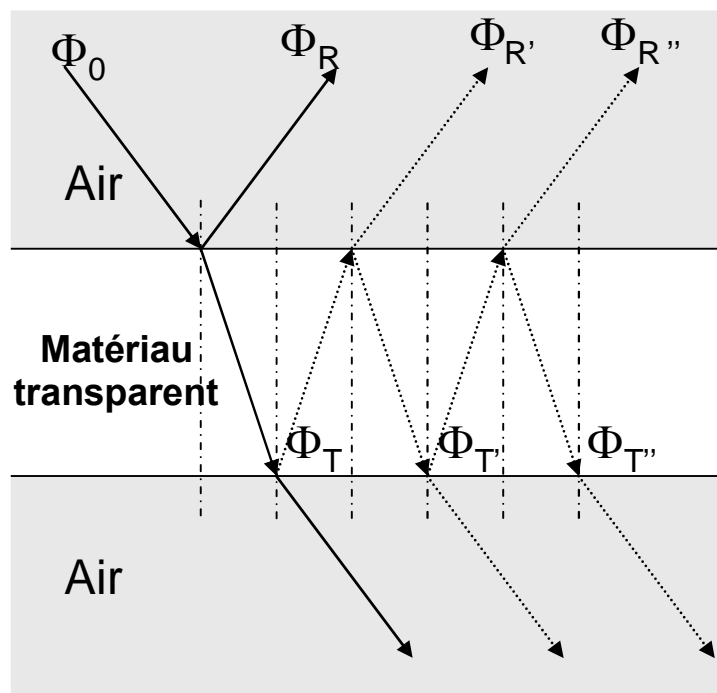


Fig I.8: Réflexions multiples au niveau des surfaces d'une lame mince d'un matériau transparent.

Lorsqu'un faisceau monochromatique est envoyé sur l'ensemble substrat-dépôt sa réponse en transmission (réflexion) correspond à la somme des contributions des faisceaux transmis (réfléchis). Une conséquence directe de ces phénomènes est l'apparition

d'oscillations sur la courbe de transmittance des films minces transparents en fonction de la longueur d'onde (fig I.9).

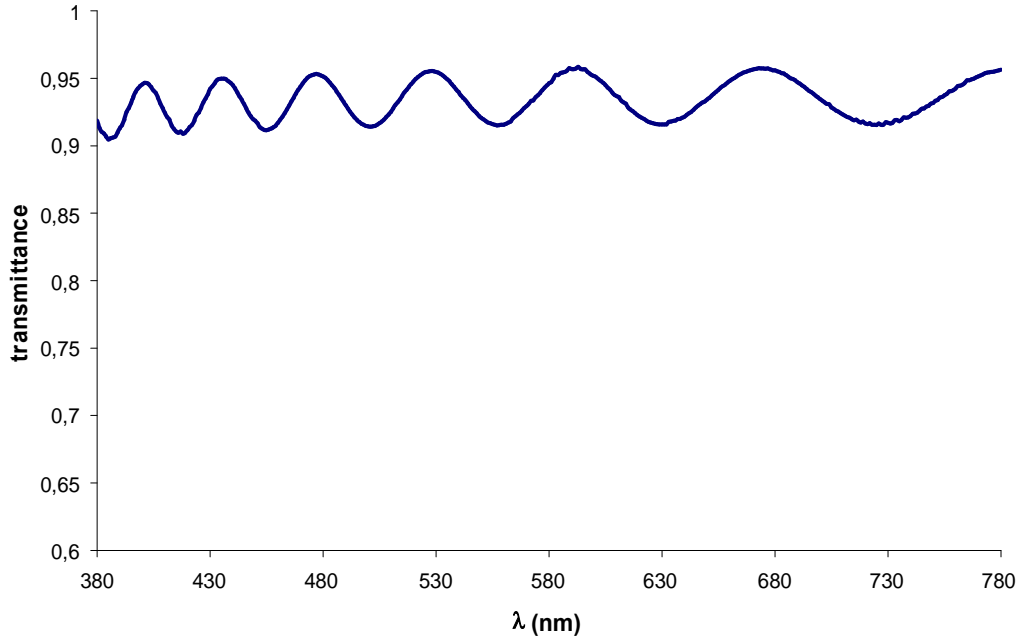


Fig I.9 : Oscillations de la courbe de transmittance optique pour un film mince transparent en fonction de la longueur d'onde.

Ces oscillations peuvent être mises à profit pour obtenir certaines informations relatives au film déposé. En effet, il est possible, par l'intermédiaire de modèles, d'ajuster la courbe expérimentale par une courbe théorique. Frédéric Perry a développé l'un de ces modèles au laboratoire puis l'a perfectionné dans le cadre de son travail avec la société PVDco. Il utilise l'expression de la transmittance d'une couche mince déposée sur un substrat transparent [12] :

$$T = \frac{n_2}{n_0} \frac{[(1+g_1)^2 + h_2^2][(1+g_2)^2 + h_2^2]}{e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + C \cos 2\gamma_1 + D \sin 2\gamma_1} \quad (\text{I.5})$$

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (\text{I.6}) \quad g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (\text{I.7}) \quad \alpha_1 = \frac{2\pi k_1 d_1}{\lambda} \quad (\text{I.8})$$

$$h_1 = \frac{2n_0 k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (\text{I.9}) \quad h_2 = \frac{2(n_1 k_2 - n_2 k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (\text{I.10}) \quad \gamma_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda} \quad (\text{I.11})$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement. Les termes n , k et d sont respectivement les indices de réfraction, les coefficients d'extinction et l'épaisseur du film. Les indices 0,1 et 2 correspondent respectivement à l'air, au film et au substrat.

Le principe s'appuie sur un programme d'itérations développé sous Matlab® utilisant la méthode du simplex de Nelder-Mead [13]. Pour ce travail, il a été nécessaire de caractériser indifféremment des films transparents sur tout le domaine visible (380-780 nm) ou absorbants pour les faibles longueurs d'onde du visible. Pour satisfaire cette liberté, il a été nécessaire d'adapter les expressions de n_1 et k_1 comme suit :

$$k_1 = B_0 + B_1 e\left(\frac{B_2}{\lambda}\right) \quad (\text{I.12}) \quad n_1 = A_0 + \frac{A_1}{\lambda} + \frac{A_2}{\lambda^2} + \frac{A_3}{\lambda^3} \quad (\text{I.13})$$

A_0, A_1, A_2, A_3 et B_0, B_1, B_2 sont des coefficients déterminés par itérations.

Nous obtenons, après vérification de leur validité physique, l'évolution de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k du film sur l'ensemble du visible (fig I.10) ainsi que la valeur de l'épaisseur d_1 du revêtement.

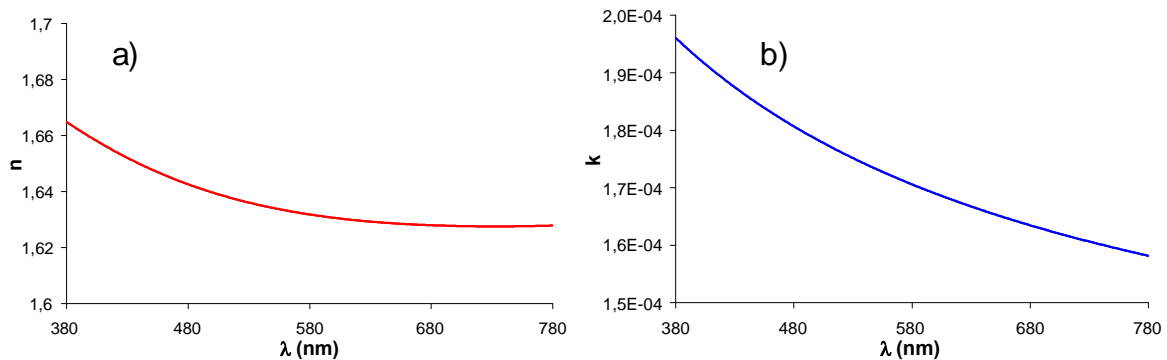


Fig I.10 : Evolutions sur le domaine spectral visible de l'indice de réfraction n (a) et du coefficient d'extinction k (b) calculés par le modèle à partir d'une courbe de transmittance expérimentale. Cas d'un film mince de NASICON amorphe (NASIGLAS).

Les quantités n et k sont les éléments de l'indice de réfraction complexe \bar{n} caractéristique des matériaux absorbants avec :

$$\bar{n} = n - ik \quad (\text{I.14})$$

Le coefficient d'extinction k caractérise le niveau d'absorption de la lumière par le matériau pour une longueur d'onde donnée. L'indice n définit le changement de direction d'un faisceau monochromatique (fig I.11) lors d'un changement de milieu air (vide) / matériau. Puisque l'indice de réfraction du vide (air) est égal à 1, le changement de direction est donné par la relation [12]:

$$n = \frac{\sin(i_1)}{\sin(i_2)} \quad (\text{I.15})$$

L'indice de réfraction renseigne également sur la vitesse de propagation des ondes lumineuses dans le matériau par le biais de l'expression :

$$\frac{V_m}{V_v} = \frac{1}{n} \quad (\text{I.16})$$

Avec V_m et V_v les vitesses de propagation respectivement dans le vide et dans le matériau.

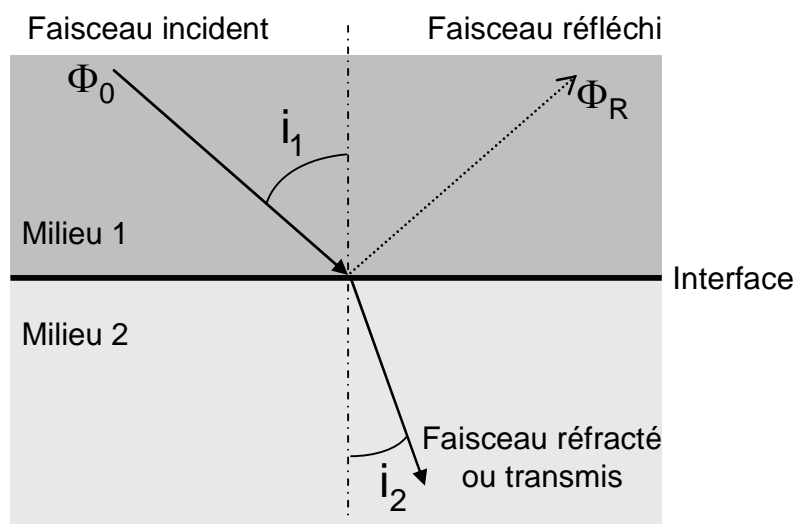


Fig I.11 : Modification de la trajectoire d'un faisceau lumineux à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents.

II) Caractérisation des propriétés électrochromes.

Pour étudier de façon simple le comportement électrochrome des empilements réalisés, il est nécessaire de connaître l'évolution dans le temps d'une propriété optique (transmittance ou réflectance) avec la polarisation. De façon à faciliter et à automatiser les mesures, un programme a été développé, à l'aide du logiciel Testpoint ®, par Pierre Simonnaud dans le cadre d'un stage de BTS d'optique. Ce programme permet de suivre l'évolution de la transmission optique et la tension d'un échantillon polarisé ; les tensions (haute et basse) et temps de polarisation ainsi que le nombre de cycles sont ajustables. Le schéma de fonctionnement de l'ensemble du dispositif est donné par la figure I. 12.

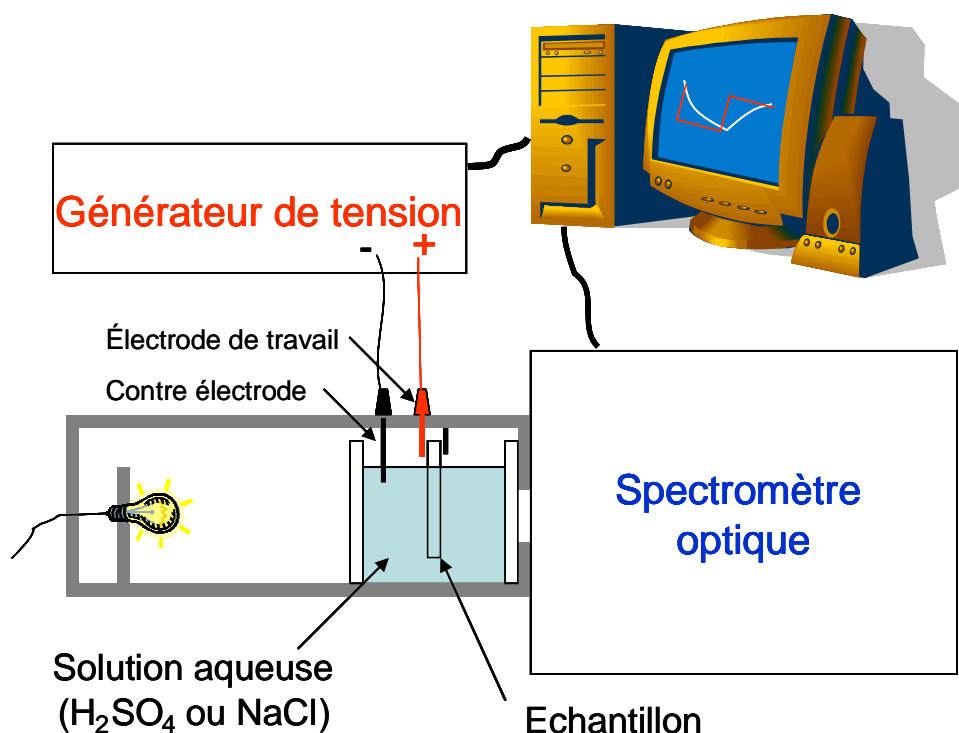


Figure I.12 : dispositif automatisé de suivi d'opacification. Configuration permettant de tester des empilements incomplets.

Les courbes de la figure I.13 représentent les résultats d'une portion de cycle. Il est possible, à partir de ces données, de déterminer le pourcentage d'opacification pour un temps de polarisation négative donné ainsi que le temps de décoloration. Cette technique donne accès au comportement d'empilements plus ou moins aboutis. Il est effectivement possible de tester la couche électrochrome déposée sur une électrode, des demi-empilements (électrode + électrochrome + conducteur ionique) dans des solutions aqueuses chargées d'ions colorants (H⁺ ou Na⁺) ou des empilements complets (fig I.14) à l'air.

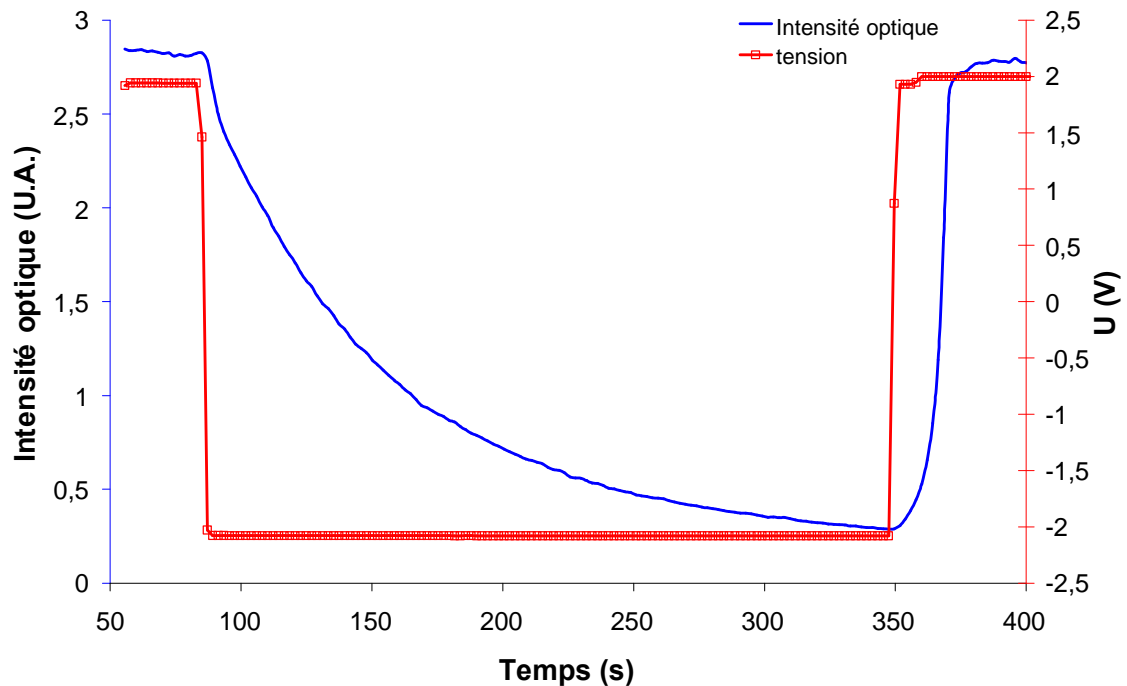


Fig I.13 : Evolution de l'intensité lumineuse transmise à travers un empilement au cours d'un changement de polarisation. La longueur d'onde du rayonnement utilisé est de 550 nm.

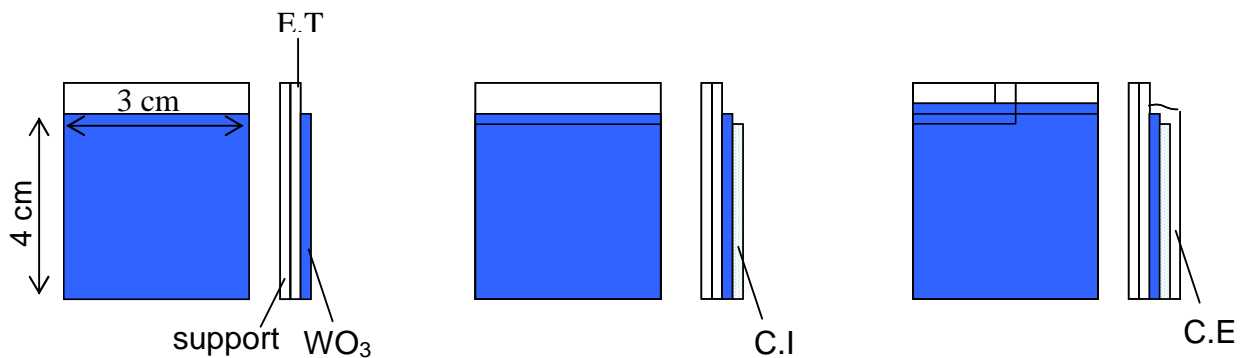


Fig I.14 : vues de face et de profil des diverses configurations d'empilements permettant de déterminer les propriétés (de gauche à droite) de la couche électrochrome (WO_3) seule, du couple WO_3 + conducteur ionique (C.I), d'un système complet. E.T : électrode de travail, C.E : contre électrode.

III) Détermination de la conductivité électronique.

Nous avons utilisé la méthode des "4 pointes" [14] pour déterminer les valeurs de la conductivité électronique des films de $\text{ZnO} : \text{Al}$ choisis pour remplir la fonction d'électrodes transparentes. Cette méthode est utilisable sur un échantillon massif ou pour une couche

CHAPITRE I : Techniques d'élaboration et de caractérisation

déposée sur un substrat isolant, ou isolé par jonction. Le principe consiste à mettre en contact avec la surface de l'échantillon quatre points métalliques alignées, à appliquer un courant entre les deux pointes externes et à mesurer la tension résultante avec les deux pointes internes (fig I.15).

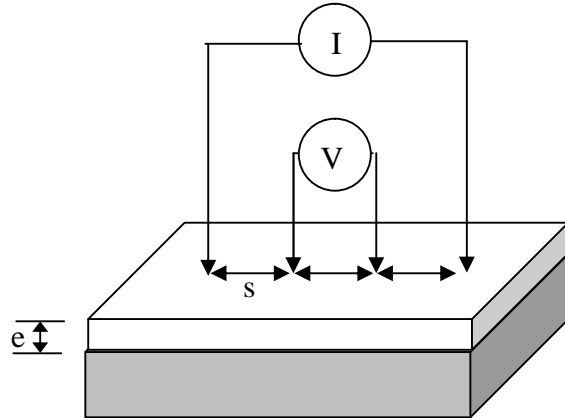


Fig I.15 : schéma de principe de la mesure de résistivité 4 pointes.

La mesure permet de déterminer le rapport $\frac{|\Delta V|}{I}$ relié à la résistivité (ρ en Ω/cm) du matériau selon l'équation :

$$\rho = \frac{V}{I} \times 2 \times \pi \times s \times F \quad (\text{I.17})$$

- Avec :
- s : distance entre deux pointes (cm).
 - ΔV : différence de potentiel relevée par les pointes (V).
 - I : Intensité du courant appliqué aux deux pointes (A).
 - F : Facteur de forme

Pour les couches minces déposées sur substrat isolant et lorsque la dimension de l'échantillon est très grande par rapport à s , l'expression se simplifie :

$$\rho = 4.532 \times e \times \frac{V}{I} \quad (\text{I.18})$$

Où e est l'épaisseur du film exprimée en cm.

IV) Mesures de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance.

La nature des porteurs de charge dans les conducteurs ioniques rend difficile l'obtention de leur conductivité par une méthode de mesure classique telle que la technique 4 pointes décrite précédemment. En effet, la polarisation d'un conducteur ionique provoque bien une migration des ions dans la direction du champ électrique mais, ceux-ci restent bloqués à l'interface matériau électrode.

IV-1) Principe de la méthode.

Actuellement, la méthode la plus utilisée pour déterminer la conductivité ionique d'électrolytes solides est la spectroscopie d'impédance. Au lieu d'appliquer un champ électrique constant dans le temps, il s'agit ici de polariser l'échantillon de façon sinusoïdale et de faire varier la fréquence du signal. Les ions soumis à la perturbation répondent en oscillant autour de leur position moyenne avec un retard plus ou moins prononcé en fonction de la fréquence. Ceci conduit aux expressions du potentiel et de l'intensité (pour une fréquence précise) :

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad (\text{I.19})$$

$$I = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad \text{où } \varphi \text{ est l'angle de déphasage (rad)} \quad (\text{I.20})$$

L'impédance du système peut alors être connue :

$$Z = Z' + iZ'' = \frac{E}{I} \quad (\text{I.21})$$

A chacune des fréquences sondées sont associées une valeur de Z' et une valeur de Z'' . Le report des données obtenues, durant le balayage en fréquences, dans un diagramme de Niquyst $-Z'' = f(Z')$ donne accès au type de spectre de la figure I.16.

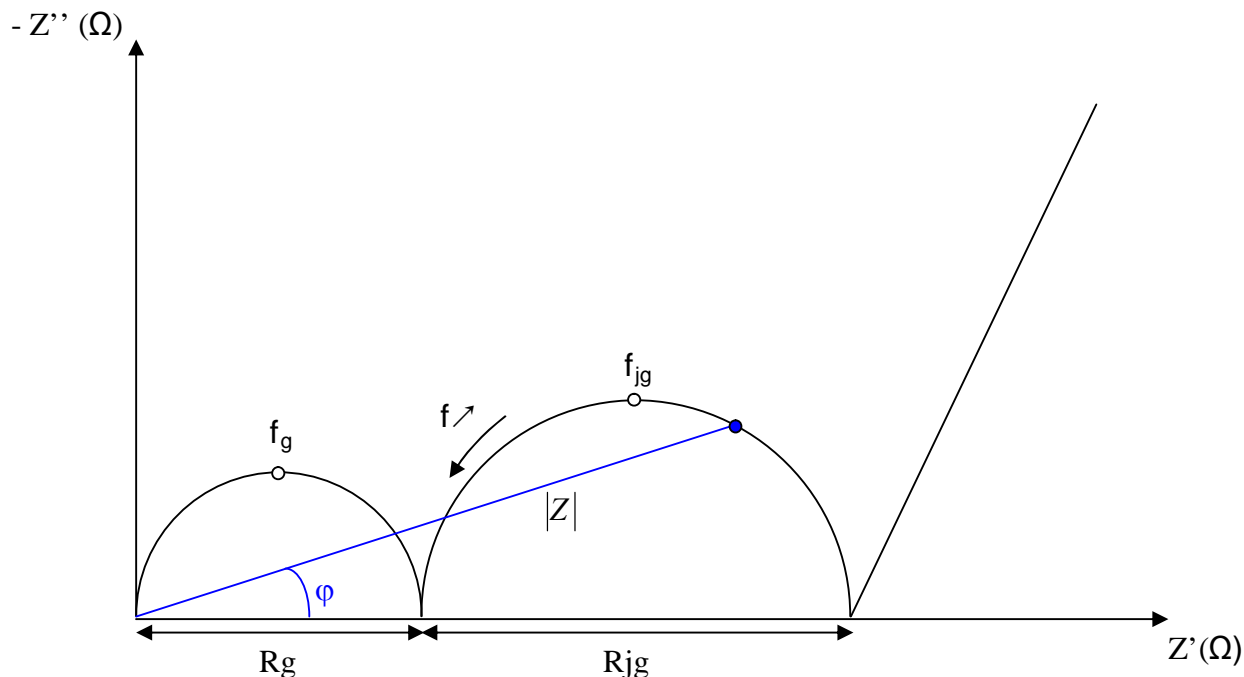


Fig I.16 : Diagramme de Nyquist caractéristique du comportement d'un électrolyte polycristallin massif.

Ce type de spectre correspond au comportement typique d'un électrolyte solide. Les points d'intersection avec l'axe des abscisses correspondent à une valeur nulle de l'angle φ , il n'y a donc pas de déphasage entre la tension appliquée et le courant mesuré :

$$Z = Z' = \frac{E_0}{I_0} \quad (\text{I.22})$$

Il apparaît clairement que l'écart entre deux points d'intersection est équivalent à une résistance. L'arc de cercle situé vers les hautes fréquences est généralement attribué au comportement des ions dans les grains et donne lieu à la résistance intragranulaire (R_g). L'arc "basses fréquences" est assimilé au comportement des ions à travers les joints de grains avec sa résistance associée (R_{jg}). La résistance totale de l'électrolyte est la somme des différentes contributions. La portion de droite observée aux très basses fréquences (proches de 1 Hz) correspond au comportement des électrodes.

Le déphasage passe par un maximum au niveau des sommets des arcs de cercles. Les fréquences f_g et f_{jg} sont qualifiées de fréquence de relaxation des phénomènes respectifs de conduction dans les grains et à travers les joints de grains.

Nous avons réalisé nos mesures à l'aide d'un spectromètre d'impédance SOLARTRON 1260 piloté par les programmes Z PLOT (mesures à température ambiante) et SMART (mesures en cyclage thermique). La figure I.17 donne le schéma de principe du dispositif.

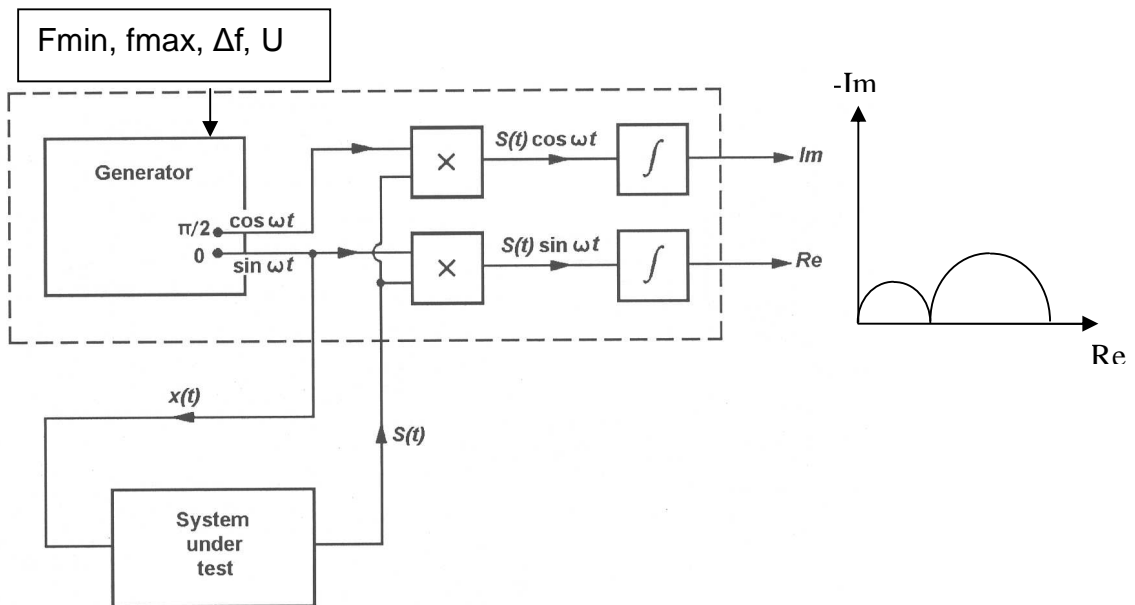


Fig I.17 : schéma de principe d'un système de mesure d'impédance de type SOLARTRON 1260, d'après [14].

IV-2) Configuration planaire.

Pour l'analyse de matériaux massifs, il est habituel d'utiliser une configuration sandwich. Il s'agit d'intercaler l'échantillon entre deux électrodes et de procéder à la mesure (fig I.18 a). Pour les couches minces très conductrices, la probabilité de court circuit est importante. D'autre part la résistance résultante est suffisamment faible pour que le comportement de la couche soit caché par le comportement des câbles. Il s'est avéré préférable d'utiliser une technologie coplanaire dont le schéma de principe est donné sur la figure I.18 b.

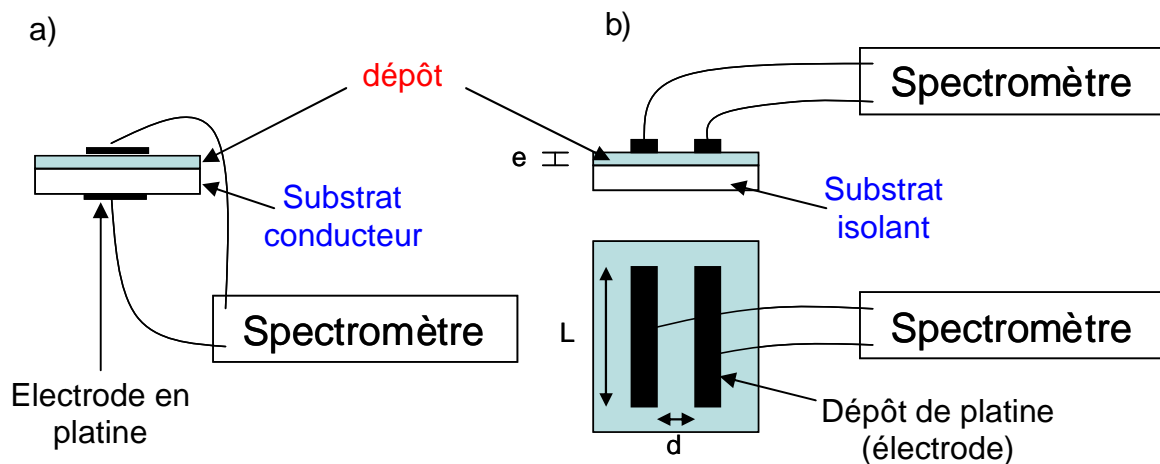


Fig I.18 : méthode transverse (a) et coplanaire (b) de mesure de conductivité ionique.

Dans un souci de simplification des mesures la relation $R = \frac{\rho \times l}{S}$ est supposée applicable avec : la longueur de conducteur (l) correspondant à l'espace interélectrodes (d) et la section de conducteur S égale à L.e.

Ainsi, la conductivité peut être déduite de la mesure de résistance et des paramètres géométriques par l'intermédiaire de l'expression :

$$\sigma = \frac{d}{R \times L \times e} \quad (I.23)$$

De manière à étudier l'évolution thermique des propriétés de conduction, les échantillons sont placés dans un four contrôlé en température. Le système d'origine comporte une tête adaptée aux mesures en configuration sandwich. Une nouvelle tête a donc été fabriquée pour les analyses en mode coplanaire.

V) Analyse structurale par diffraction des rayons X.

La structure des films est analysée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Inel. Le rayonnement monochromatique utilisé correspond à la radiation $K\alpha$ du Cobalt (0,1789 nm). Son incidence est rasante, avec un angle fixe de 4° par rapport à la

CHAPITRE I : Techniques d'élaboration et de caractérisation

surface de l'échantillon. Un détecteur courbe angulaire permet de collecter les rayonnements diffractés par l'échantillon et donne un accès direct au spectre de diffraction du film. L'intérêt de l'incidence rasante est de minimiser la pénétration du rayonnement dans le substrat ; elle se prête par conséquent très bien à l'analyse des films minces.

Références bibliographiques du chapitre I

[1] J.A. Thornton

High rate thick film growth

Annual review of materials science 7, (1977) 239-260

[2] T.Yamazaki, K. Matsuda, H.Nakatami

Effect of Angular Distribution of Ejected Atoms from a Target on the Uniformity of Thickness and Composition of MoSi_x Sputtering Films

Jpn. J. Appl. Phys. 29, (1990) 1304-1309

[3] H.Windishmann

Intrinsic stress in sputter-deposited thin films

Crit.Rev.Sol.State Mat. Sci 17 (6), (1992) 547-596

[4] D.Merces

Effet de la température de la cible ou d'une modulation à basse fréquence de l'intensité de la décharge sur l'instabilité du processus de pulvérisation réactive du titane ou du zirconium par un plasma Ar/N₂ ou Ar/O₂

Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (2001)

[5] S. Kadlec, J. Musil, J. Vyskocil

Influence of the pumping speed on the hysteresis effect in the reactive sputtering of thin films

Vacuum, 37 (10) (1987), 729

[6] N.Martin, C.Rousselot, C.Savall, F.Palmino

Characterizations of titanium oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering

Thin Solid Films 287, (1996) 154-163

[7] A.Billard, F.Perry, C.Frantz

Stable and unstable conditions of the sputtering mode by modulating at low frequency the current of a magnetron discharge

Surf. Coat. Technol., 94-95, (1997) 345-351

[8] F.Lapostolle, Tran Huu Loi, A.Billard, C.Frantz.

Enhanced deposition rate of d.c. reactively sputtered TiO₂ films by means of low-frequency modulation of the discharge current

Surf. Coat. Technol. 97, (1997) 574-581

[9] F.Perry, A.Billard, C.Frantz.

An investigation of the pulse characteristics on deposition rate of reactively sputtered titanium dioxide films synthesised with a low-frequency modulation of the discharge current

Surf. Coat. Technol., 94-95, (1997) 339-344

[10] D.Mercs, F.Lapostolle, F.Perry, A.Billard, C.Frantz.

Enhanced deposition rate of high quality ceramic compounds deposited at low pressure

Surf. Coating. Technol., 116-119, (1999) 916-921

[11] P.Sigmund.

Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets

Physical Review, 184 (2), (1969) 383-416

[12] O.S.Heavens

Optical properties of thin solid films, Butterworths Scientific Publications, London 1955.

[13] J.C.Lagarias, J.A.Reeds, M.H.Wright, P.E.Wright

Convergence properties of the Nelder-Mead simplex algorithm in low dimensions

SIAM Journal of Optimization 9, (1998) 112-147

[14] L.B. Valdes

Resistivity Measurements on Germanium for Transistors

Proceedings of the I.R.E (1954)

[15] Claude Gabrielli

identification of electrochemical processes by frequency response analysis, rapport technique

Solartron analytical n° 004/83.

Chapitre 2...

Introduction

L'intérêt pour les conducteurs ioniques minéraux est actuellement en pleine expansion. Ceci provient en partie de l'énorme potentiel d'applications qu'offre l'électrochimie en phase solide dans un contexte de prise de conscience et d'intérêt croissants pour l'environnement. Les piles à combustibles [1], les capteurs de gaz [2], les catalyseurs électrochimiques [3], les systèmes électrochromes, ... autant d'éléments essentiels de la mini révolution industrielle qui accompagne cette prise de conscience, mettent tous en jeu l'utilisation de conducteurs ioniques. Ceci n'est pas sans conséquence sur l'évolution des connaissances des matériaux existants et représente un moteur pour la découverte de techniques appropriées à leur synthèse, l'amélioration de leurs propriétés et la découverte de nouveaux composés. Cette étude s'inscrit pleinement dans ce contexte en proposant l'intégration d'un film mince inorganique comme électrolyte d'un système électrochrome et une nouvelle technique qui permet sa synthèse. Nous allons, dans un premier temps, donner les raisons qui ont motivé le choix d'un conducteur ionique NASICON (Sodium (NA) SuperIonic CONductor) et présenterons ses principales caractéristiques. Ensuite, nous nous intéresserons à la démarche expérimentale pour synthétiser ce composé sous forme de films minces. Finalement, nous présenterons et commenterons les principaux résultats des diverses investigations entreprises pour caractériser les revêtements obtenus.

Partie A

Choix et propriétés du conducteur ioniques

I) Choix du conducteur ionique.

Le choix du conducteur ionique dépend de plusieurs facteurs. Il doit être transparent, inorganique, stable chimiquement et mécaniquement, se prêter à la synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et être bon conducteur d'un ion permettant la coloration de WO_3 en s'insérant dans sa structure, soit H^+ , Li^+ , Na^+ ou K^+ . La conductivité électronique doit, en outre, être négligeable devant la conductivité ionique.

Le matériau typique pour la conduction du proton à basse température est l'oxyde de tantale hydraté $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{H}$. La plupart des brevets existant sur les systèmes électrochromes utilisant un électrolyte minéral sont basés sur l'utilisation de ce composé [4-6]. Son principal inconvénient est de présenter de fortes variations de conductivité ionique avec le degré d'hydratation : $3 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 3,92 \text{ H}_2\text{O}$ [7], $4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$ [8]. Ce dernier doit être contrôlé de façon très précise pendant la phase d'élaboration. Cette difficulté limite l'industrialisation de dispositifs à électrolyte $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{H}$.

La coloration de WO_3 dépendant de l'insertion d'un ion dans sa maille cristalline, la cinétique de coloration est liée à la taille de l'ion en insertion. Même si l'ion K^+ est mentionné comme élément de coloration nous n'avons trouvé aucune étude concernant son efficacité. Il semble néanmoins logique que cette cinétique soit faible étant donnée la taille importante de cet ion (rat $\text{K} = 0,235 \text{ nm} > \text{rat Na} = 0,19 \text{ nm} > \text{rat Li} = 0,155 \text{ nm}$). De plus, nos recherches bibliographiques n'ont pas permis de mettre en évidence de composés conducteurs d'ions K^+ de conductivité suffisante ($> \text{à } 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$).

Les électrolytes assurant la conduction du lithium ont été écartés malgré l'existence de composés très conducteurs (LiTaO_3 , Li_3N ...) au sein de ce groupe. Ce choix est notamment lié au fait qu'il est très difficile de mettre en évidence le lien entre les conditions de synthèse et la nature de ces composés puisque peu de techniques d'analyse permettent de doser le lithium. En outre, à cause de sa faible masse, le lithium possède une loi d'émission étroite (Chapitre I-A : § II-1) en pulvérisation cathodique. Il est ainsi très difficile d'obtenir des dépôts de teneur stable en lithium sur de larges surfaces.

Les meilleures céramiques conductrices par l'ion sodium sont l'alumine- β ($\sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) et le NASICON ($\sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). L'alumine- β est connue pour être un conducteur

mixte, son utilisation est, par conséquent, proscrite. Elle possède d'autre part l'inconvénient de présenter une conductivité anisotrope. La recherche bibliographique entreprise au cours de ce travail nous a naturellement orientés vers un composé de type NASICON. L'ensemble de ses propriétés en font le meilleur candidat pour notre étude. Ses caractéristiques sont présentées dans le paragraphe suivant.

II) Propriétés du conducteur ionique NASICON.

Les composés NASICONs sont des oxydes de sodium, zirconium, silicium et phosphore de stoechiométries d'équilibre $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ $0 < x < 3$ dont les très bonnes propriétés de conduction ont été découvertes en 1976 par Hong, Goodenough et Kafalas [9-10] pour les compositions $0,4 < x < 2,8$. Ils sont essentiellement synthétisés sous forme massive par frittage de poudres obtenues par synthèse sol-gel. Les pièces réalisées sont généralement des pastilles d'une dizaine de millimètres de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur ; il est très difficile d'obtenir des objets de grande taille. Par cette voie, une cristallisation bien définie est observée pour des températures de recuit supérieures à 950°C [11-12].

Hormis une lente déstabilisation au contact du sodium fondu, la stabilité chimique des NASICONs est très bonne [13]. Ceci constitue un nouvel avantage par rapport à certains bons conducteurs d'ions lithium (Li_3N , $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$) qui se dégradent lors de l'insertion de lithium. Peu de données sont disponibles sur le comportement mécanique des NASICONs. Néanmoins, il apparaît qu'ils possèdent un faible module d'élasticité ($E=55$ GPa et $\sigma_r=75$ MPa, pour $x=2$ avec 3% de porosités ouvertes) [14]. Ceci préfigure un bon comportement en flexion, intéressant pour la réalisation d'un dispositif sur support souple.

II-1) Un conducteur ionique structural.

A l'encontre de la plupart des électrolytes minéraux, le mouvement ionique dans les NASICONs est indépendant de la quantité de lacunes injectées par dopage aliovalent [15]. L'origine de cette propriété réside dans une organisation structurale particulière. En effet, les unités structurales de base $2 \text{ZrO}_6-3 (\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$ (fig II.1 a) [16] s'assemblent pour former un réseau tridimensionnel rhomboédrique (R-3c ; $a=0,9077\text{nm}$, $c=2,3065\text{nm}$ pour $x=2$ à 500°C [18]) [19] parcouru d'un réseau tridimensionnel de canaux interconnectés. Ces canaux

accueillent les ions Na^+ (fig II.1 b) au niveau des sites interstitiels. Quelles que soient les valeurs de x , il existe toujours des sites vacants permettant le saut des ions.

D'autre part, la mobilité du sodium sous champ électrique est très élevée du fait de sa faible énergie de liaison avec l'oxygène impliqué dans le squelette rigide et de la taille bien adaptée de l'ion vis-à-vis des goulots d'étranglement de la structure [20-22].

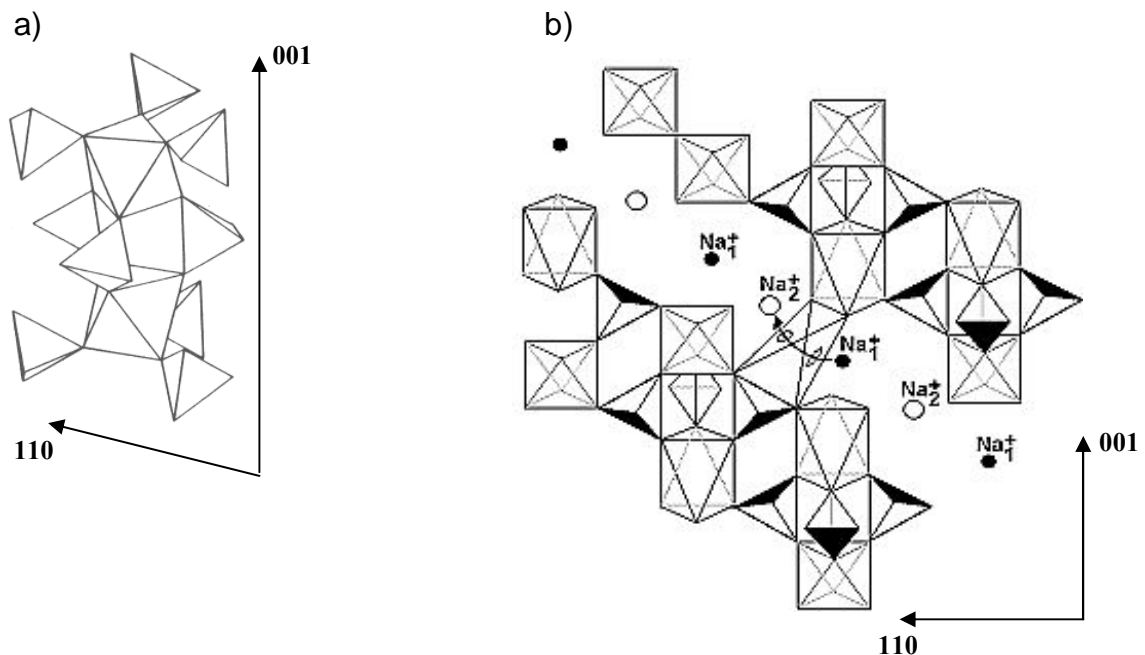


Fig II.1 : unité structurale de base [16] (a) et structure rhomboédrique (b) des composés NASICONs $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ $0 < x < 3$.

Ce lien fort entre structure et mobilité crée une dépendance des propriétés de transport vis-à-vis des déformations structurales, elles même influencées par la composition chimique. En effet, la conductivité évolue avec la composition chimique, même si une bonne stabilité est observée pour le domaine $1,8 < x < 2,4$ (fig II.2 a), représentatif d'un comportement optimal. Cette stabilité offre une latitude intéressante de variation des paramètres de synthèse dans l'optique d'une application industrielle. La conductivité atteint un maximum de $2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante pour $x=2$.

À température ambiante, pour $1,8 < x < 2,2$, une distorsion monoclinique [23] de la structure est observée. Elle peut être utilisée comme la signature d'une bonne conductivité puisque son domaine d'existence correspond quasiment au domaine de stabilité électrique mentionné précédemment. Elle disparaît par une transition du second ordre à basse température (423 K pour $x=1,9$ à 375 K pour $x=2,3$ [24]). La courbe de conductivité (fig II.2 b) est ainsi caractérisée par trois portions, d'énergies d'activation différentes, correspondant

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

aux réponses successives de la phase monoclinique, de la transition monoclinique - rhomboédrique et de la phase rhomboédrique lorsque la température augmente.

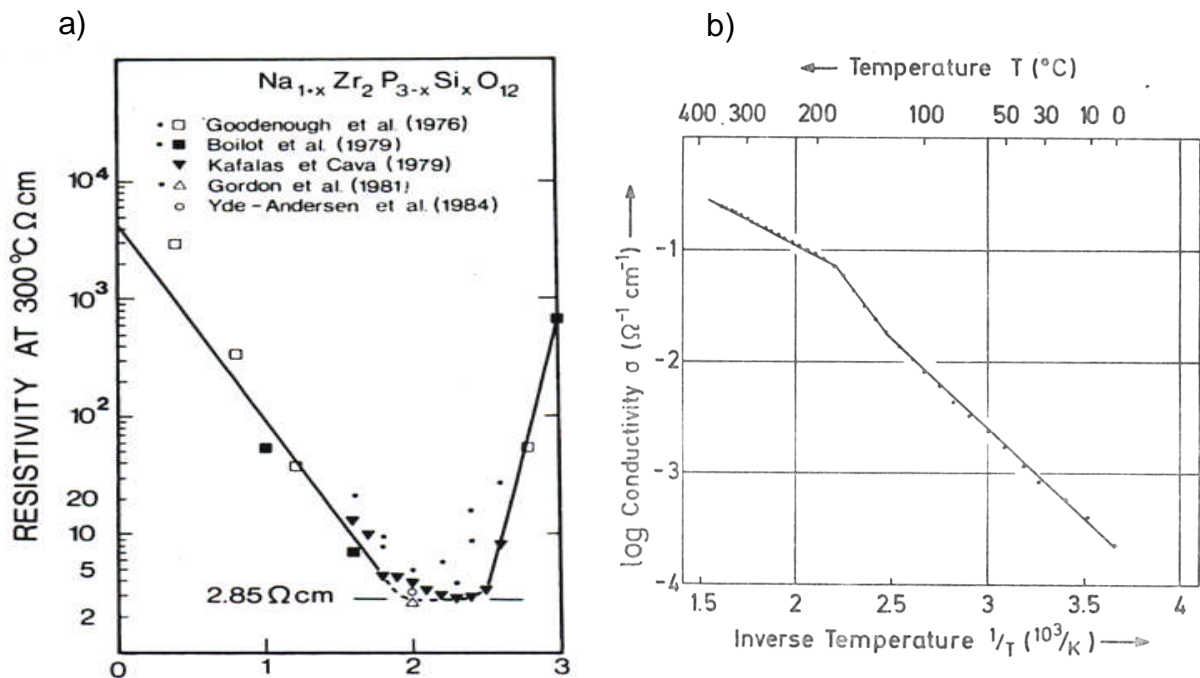


Fig II.2 : Influence de la valeur de x sur la conductivité ionique à 300°C (a) [17]. Evolution thermique de la conductivité ionique pour $x=2$ (b) [25].

Certains auteurs minimisent l'effet structural en attribuant l'évolution de la conductivité ionique avec la composition à une modification des interactions coulombiennes entre les ions mobiles, un décalage de leur position au repos par rapport au centre des sites interstitiels et une évolution du nombre de sites vacants [26].

II-2) Quid de l'état amorphe ?

La complexité chimique des NASICONs rend leur amorphisation facile. Divers degrés de désorganisation peuvent être rencontrés. Le tableau II.1 [19] présente l'évolution de la structure et des propriétés électriques avec la température de recuit au cours d'une synthèse par procédé sol/gel pour $x=2$. La cristallisation intervient à partir de 900°C avec un fort désordre qui s'atténue à partir de 1200°C. En dessous de 900°C le matériau est vitreux avec une augmentation du degré d'organisation et de la conductivité ionique entre 600°C (température minimale pour dépasser l'état de gel) et 900°C. Les amorphes les mieux

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

organisés offrent des valeurs de conductivité ionique légèrement plus faibles que celle de leur homologue cristallisé. Une évolution progressive existe depuis le verre le plus désorganisé jusqu'au cristal à faible désordre. Le désordre, même faible, subsiste toujours. Ainsi, certains auteurs qualifient ce type de matériaux de cristal vitreux (glassy crystal) [19]. Il est important de noter que la composition optimale du point de vue de la réponse électrique est située à proximité de $x=2$ quel que soit l'état structural [27] de ces matériaux.

	"Glass"	High static disorder			Low static disorder	
Sintering temp. (°C)	600	900	950	1050	1200	1250
$T > 430K$		0.26	0.23	0.24	0.15	0.13
E_A	0.65					
$T < 430K$		0.30	0.42	0.38	0.37	0.32
$\sigma_{573K} (\Omega cm)^{-1}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$8.8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$

Tableau II.1 : état structural et propriétés de conduction des composés NASICON ($x=2$) selon la température d'élaboration par synthèse sol-gel [19].

De la même façon que certains auteurs [28,29] nous qualifierons la forme amorphe des NASICON de NASIGLAS.

Partie B

Synthèse de revêtements NASICON

Les NASICONs, sous leur forme massive, ont été très étudiés depuis la découverte de leurs propriétés de transport peu communes. Malgré la proportion de plus en plus importante des applications des films minces et le développement des technologies associées, la littérature relative aux films minces de NASICONs est très limitée. La majeure partie des études concerne les couches épaisses (plusieurs dizaines de microns) par la technologie de "dip coating" : une adaptation de la synthèse sol-gel pour les revêtements. Les tentatives entreprises dans le sens de la réalisation de couches minces par cette technique ont donné lieu à des films pauvres en sodium et présentant de nombreux trous et fissures [30]. L'ablation laser et la pulvérisation cathodique radiofréquence de cibles céramiques sont connues pour permettre la synthèse de films denses, la première ne pouvant pas être appliquée, à l'heure actuelle, sur de grandes surfaces. Toutes deux mènent à des revêtements de stoechiométrie éloignée de la composition visée et notamment à un manque significatif de sodium [31]. Nous présentons dans cette partie la démarche expérimentale qui nous a conduits à la découverte d'une nouvelle technique de réalisation de films NASICONs de stoechiométrie souhaitée. Le composé de stoechiométrie $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ avec $x=2$ est le plus étudié, il représente la composition chimique que nous avons cherché à atteindre.

I) Limitations des cibles de structure NASICON.

I-1) Instabilités de la cible.

La première étape de ce travail a été de réaliser, malgré les résultats peu encourageants de la littérature, des dépôts à partir d'une cible NASICON pulvérisée en radiofréquence. Le réacteur était encore dans une configuration à une cible avec un porte-substrats fixe. La cible de diamètre 50 mm, synthétisée par voie sol-gel, a été fournie par E.SIEBERT du laboratoire LEPMI de Grenoble. Le spectre de diffraction des rayons X de la figure II.3 (haut) correspond à la signature structurale de la cible après la série de dépôts. Les positions des pics de la cible avant dépôt sont proches (décalage de l'ordre de 0,2 degré) de celles données par la fiche JCPDS 35-412 caractéristique de la structure monoclinique du composé $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$.

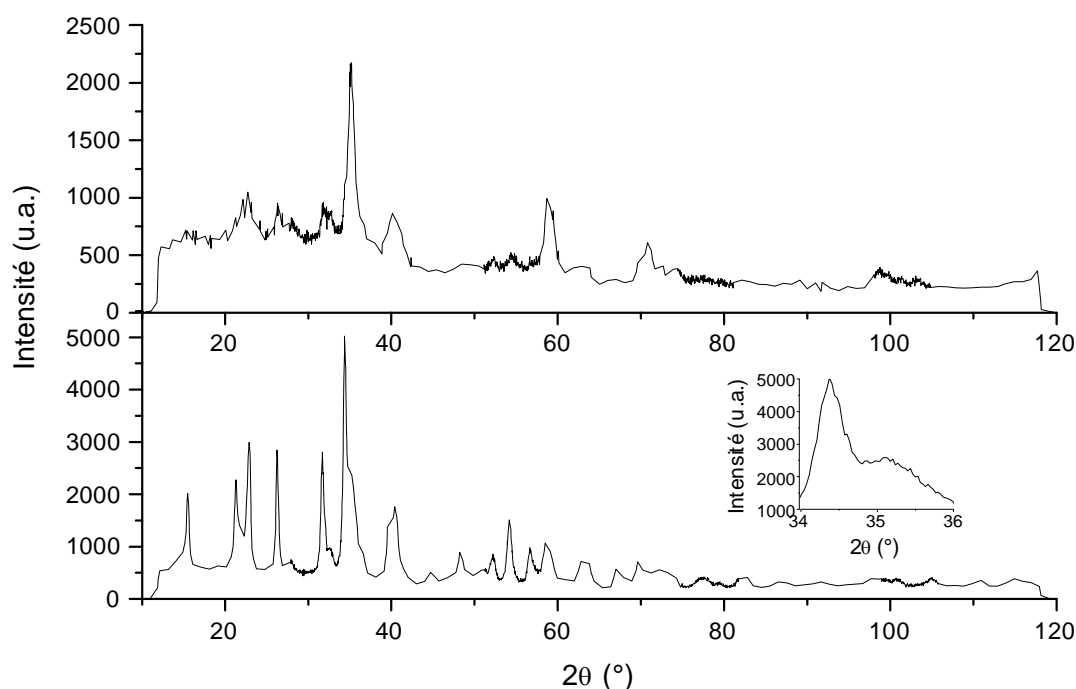


Fig II.3 : spectres de diffraction d'une cible NASICON avant (bas) et après la série d'expériences répertoriées dans le tableau II.2 (haut).

De façon à compenser la perte éventuelle d'oxygène résultant du transfert des éléments constitutifs de la cible vers les substrats et à éviter la formation de films oxydés de manière incomplète nous avons travaillé en atmosphère réactive avec un débit d'oxygène de 5 sccm (standard cubic centimetre per minute). Nous avons fait varier Dcs, Dam et le débit d'argon (DAr) dans le but d'étudier l'influence de ces paramètres sur les caractéristiques des couches obtenues. Les paramètres de synthèse et les compositions chimiques correspondantes, mesurées par analyse EDS, sont donnés dans le tableau II.2.

n° dépôt	Dcs (mm)	Dam (mm)	DAr (sccm)	DO ₂ (sccm)	composition	n° dépôt	Dcs (mm)	Dam (mm)	DAr (sccm)	DO ₂ (sccm)	composition
1	110	45	15	5	Na _{3,1} Zr _{1,4} Si _{2,6} P _{1,4} O _{11,3}	5a	95	0	15	5	Na _{4,4} Zr _{1,5} Si _{3,5} P _{2,6} O _{10,9}
1 cont	110	45	15	5	Na _{1,2} Zr _{1,4} Si _{3,5} P _{2,8} O ₁₁	5b	95	30	15	5	Na _{1,3} Zr _{1,6} Si _{3,5} P _{2,3} O ₁₁
2a	110	0	15	5	Na _{1,8} Zr _{1,8} Si _{3,4} P _{1,8} O _{11,6}	6a	70	0	10	5	Na _{1,7} Zr _{2,1} Si _{3,3} P _{1,2} O _{11,6}
2b	110	30	15	5	Na _{1,9} Zr _{1,6} Si _{3,2} P _{2,1} O _{11,1}	6b	70	30	10	5	Na _{1,2} Zr ₂ Si _{3,2} P _{1,9} O _{11,7}
3a	80	0	15	5	Na _{1,8} Zr _{1,8} Si _{3,5} P _{1,8} O _{11,1}	7a	110	0	15	5	Na _{1,4} Zr _{1,5} Si _{3,4} P _{2,4} O _{11,3}
3b	80	30	15	5	Na _{1,6} Zr _{1,6} Si _{3,1} P _{1,6} O _{11,5}	7b	110	30	15	5	Na _{1,5} Zr _{1,6} Si _{2,9} P _{2,4} O _{11,1}
4a	70	0	15	5	Na _{1,4} Zr _{1,5} Si _{3,5} P _{2,6} O _{10,9}	8a	80	0	10	5	Na _{1,3} Zr _{1,5} Si _{3,4} P _{2,8} O ₁₁
4b	70	30	15	5	Na _{1,3} Zr _{1,5} Si _{3,2} P _{2,4} O _{11,4}	8b	80	30	10	5	Na _{1,5} Zr _{1,5} Si _{2,9} P ₃ O _{11,5}

Tableau II.2 : Paramètres de synthèse et composition de films déposés à partir d'une cible NASICON. Substrat : acier inoxydable.

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

L'ordre chronologique des expériences suit la numérotation hormis pour le dépôt noté *I cont*. Il est remarquable que seul le premier revêtement présente une teneur en sodium proche de la valeur visée. L'expérience de contrôle, notée *I cont*, a été réalisée à la fin de la série d'expériences et présente une différence marquée de composition avec le dépôt 1 malgré des conditions expérimentales identiques. Une telle évolution provient, a priori, d'une évolution significative de la composition chimique de la cible. En effet, une analyse chimique comparative montre que la teneur en sodium est nettement plus faible au niveau de la zone habituelle de forte érosion de la cible (zone 2 : zone de confinement de la décharge) qu'au niveau de l'extérieur de la cible (zone 1), très peu perturbée par le phénomène de pulvérisation (fig II.4 b). Cette anomalie est associée à un gonflement inhabituel dans la zone 2 (de l'ordre de 1 mm pour une épaisseur de cible de 3 mm). D'autre part, une fragmentation de la cible a engendré le décollement partiel de son support. Ces différents phénomènes semblant être interdépendants, nous allons tenter de mettre en évidence les liens existants.

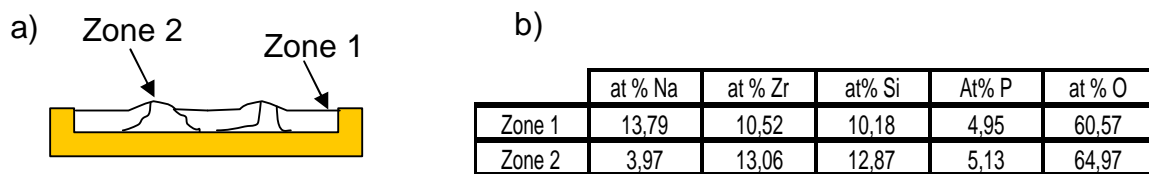


Fig II.4 : représentation schématique de la déstabilisation d'une cible NASICON (a) et analyses chimiques EDS au niveau de la zone 2 très perturbée et de la zone 1 peu perturbée (b).

Les spectres de diffraction de la fig II.3 sont caractéristiques de la structure de la cible avant pulvérisation (bas) et de la zone de confinement de la décharge après la série d'expériences (haut). La différence de structure est manifeste. La proximité de la position des pics pour les formes monoclinique [23] et rhomboédrique [17] rend difficile la différenciation de ces deux structures. Toutefois la phase monoclinique est la seule à posséder plusieurs raies caractéristiques intenses dans la zone angulaire $2\theta = 35^\circ$. Cette particularité est identifiable sur le diffractogramme de la cible neuve. Ceci tend à mettre en évidence sa structure monoclinique même si le décalage en position de certaines raies vers les faibles angles est significatif d'une distorsion de la maille par rapport à la maille théorique. Le spectre de la zone de confinement de la décharge est, quant à lui, conforme à la signature de la structure rhomboédrique. Cette différence de structure montre clairement qu'un changement structural

s'est opéré pendant le processus de pulvérisation. Il est vraisemblable que le bombardement ionique, plus intense dans la zone 2 (fig II.4), y a provoqué un échauffement plus important. Le couplage de la dilatation thermique différentielle et de la dilatation imputable au changement de phase implique l'établissement de contraintes de compression. Il est probable que la zone la plus chaude de la cible (zone de confinement de la décharge) ait relaxé ces contraintes par le biais du gonflement. Néanmoins la fissuration n'a pu être évitée et le décollement de la cible de son support a réduit l'efficacité du refroidissement. Si ces hypothèses sont valables le processus d'échauffement s'est emballé jusqu'à l'évaporation du sodium. Nous avons effectivement observé un rougeoiement de la zone de forte érosion et la transition vers un plasma orange vif (caractéristique du sodium) en cours de pulvérisation.

I-2) Un comportement inhabituel.

Une comparaison des compositions chimiques des revêtements 2a à 8b (voir Tableau II.2) suggère une seconde remarque. Il apparaît que les dépôts ayant pour origine la même expérience, obtenus pour des valeurs de Dcs identiques mais des distances par rapport à l'axe du magnétron (Dam) différentes (exemples : 2a et 2b ou 3a et 3b), possèdent des compositions assez proches. Ceci est en contradiction avec l'évolution classique de la composition constatée lorsque des éléments de masses atomiques très différentes sont pulvérisés simultanément (Chapitre I-A : § II-1).

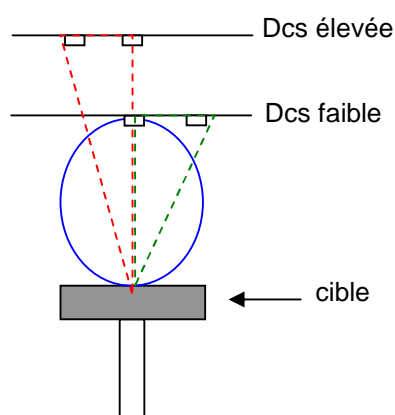


Fig II.5: Secteur angulaire de la loi d'émission d'un élément correspondant à une même surface de porte-substrats pour deux distances Dcs différentes.

Il serait effectivement logique d'observer une chute importante de la teneur en éléments légers (Na, P, Si) avec l'augmentation de Dam. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce comportement :

- Dcs est suffisamment élevée et Dam suffisamment faible pour que l'angle solide couvert par les échantillons représente un domaine angulaire restreint de la loi d'émission (fig II.5).

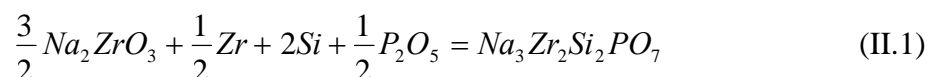
- Les éléments légers sont repulvérisés préférentiellement des dépôts dans une proportion d'autant plus importante que Dam est faible. Ceci peut provoquer une compensation de la tendance naturelle à enrichir le dépôt en éléments légers face au centre de la cible.

II) Cibles composites.

Le paragraphe précédent a montré que le changement de phase à basse température dans les cibles NASICON est une origine possible de leur décohésion et de l'instabilité chimique qui en découle. A partir de cette hypothèse, il semble intéressant de disposer d'une cible de composition chimique moyenne identique à celle du NASICON mais de structure différente.

II-1) Utopie de la cible conductrice.

Afin d'éviter les inconvénients de la pulvérisation en mode radiofréquence (Chapitre I : § III-1), il est avantageux de disposer d'une cible conductrice. Dans cette optique des mélanges de poudres d'oxydes (Na_2ZrO_3 , P_2O_5) et d'éléments (Zr, Si) ont été réalisés selon les proportions suivantes :



De cette façon la stoechiométrie moyenne, hors oxygène, est conservée par rapport à celle du NASICON. En pratique le mélange doit être effectué sous boîte à gants afin d'éviter l'hydratation de l'oxyde de phosphore. Une limitation importante se présente du fait de la forte avidité du zirconium vis-à-vis de l'oxygène. En effet, le mélange produit une réaction

fortement exothermique et l'oxydation du zirconium. Le caractère conducteur est alors perdu. Le mélange a toutefois été fritté à 750 °C sous une pression de 250 bars. Il n'a pas été possible de fabriquer une cible manipulable.

Au regard de cette expérience et de la forte réactivité de la plupart des éléments (Na, Zr, P, O) entrant dans la composition visée, il paraît peu réaliste d'espérer parvenir à la confection d'une cible métallique de bonne composition (hors oxygène). Nos réflexions se sont donc limitées aux moyens de réaliser une cible à partir d'un mélange d'oxydes.

II-2) Mélange d'oxydes.

II-2-a) Confection de la cible.

L'équipe de Th. Lang, qui s'est intéressée à la synthèse de NASICON par pulvérisation cathodique, décrit une technique de synthèse de cibles différentes de la synthèse sol-gel [32]. La cible est réalisée par frittage à 750°C pendant 6 heures d'un mélange de phosphate de sodium hydraté ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de silicate de zirconium (ZrSiO_4 , zircon) sous une pression de 500 bars. Nos moyens matériels ont permis de confectionner une cible dans des conditions assez proches (6 heures à 700°C sous une pression de 370 bars) avec le mélange de poudres suivant :



Une analyse par diffraction des rayons X permet de montrer l'évolution structurale induite par l'étape de frittage. Le diffractogramme du mélange de poudres (fig II.6 bas) est presque exclusivement composé de la signature de la structure quadratique centrée relative à ZrSiO_4 [33]. La structure de la cible (fig II.6 haut) ne peut être identifiée à aucune phase représentative des composés NASICON. En effet, malgré un léger décalage vers les faibles angles de la position des pics et une modification des intensités relatives, le spectre de la cible diffère peu de celui du mélange de poudres. Il s'avère donc que les conditions de température et de pression sont insuffisantes pour mener à la formation d'une structure NASICON. Toutefois le décalage de la position des pics, significatif d'une augmentation du volume de la maille de zircon, ainsi que le dédoublement des pics suggèrent un début de réaction chimique. En conséquence, la pastille obtenue est suffisamment liée pour être manipulée sans difficulté.

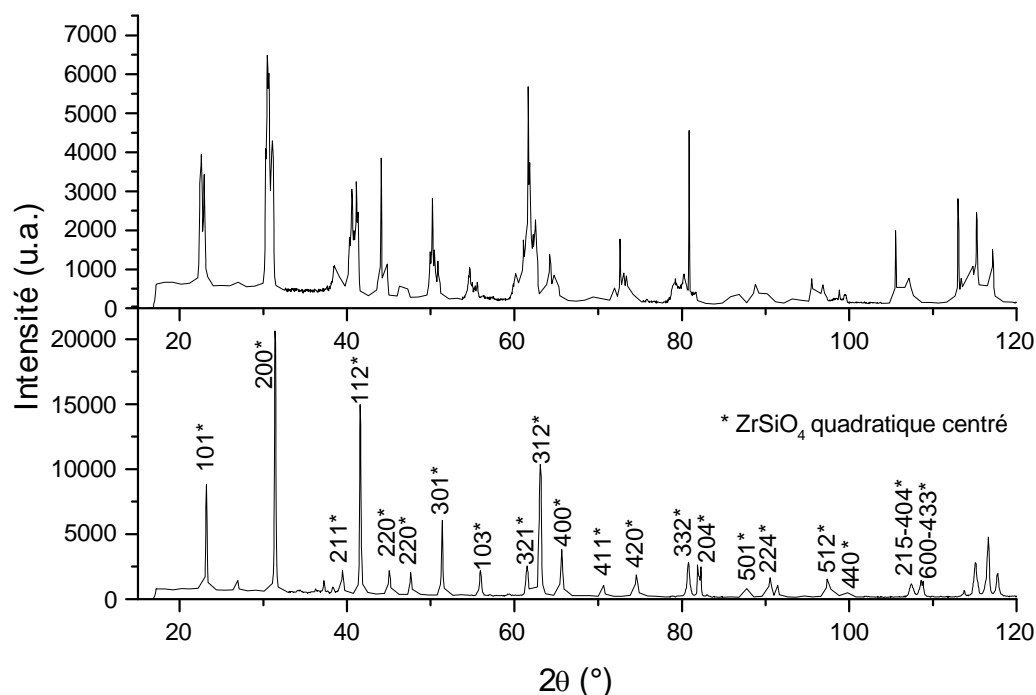


Fig II.6 : spectres de diffraction d'un mélange de poudres Na₃PO₄-ZrSiO₄ (bas) et d'une cible réalisée à partir du mélange (haut).

Nous présentons dans le paragraphe suivant les analyses chimiques des revêtements synthétisés à partir de la cible obtenue ainsi qu'une étude de la morphologie des couches au regard de la nature du substrat et de la position des échantillons.

II-2-b) Composition chimique des films.

De façon à limiter l'échauffement de la cible, nous avons utilisé une faible puissance de pulvérisation (10W) en mode radiofréquence. Le tableau II.3 présente les compositions chimiques, mesurées par EDS, des films synthétisés sous diverses conditions expérimentales. Une évolution sensible de la composition chimique avec Dam et Dcs est observée. Il apparaît que les échantillons placés à proximité de l'axe du magnétron présentent une très faible teneur en sodium. Ce phénomène est très marqué pour les échantillons 1 et 2 et apparaît dans une moindre mesure pour les échantillons 8, 9 et 10. Ceci semble indiquer qu'un phénomène de repulvérisation préférentielle du sodium intervient pour les faibles valeurs de Dam, de façon d'autant plus marquée que la distance cible-substrats (Dcs) est faible. Ce résultat tend à confirmer l'hypothèse émise quant à la faible variation de composition des éléments légers

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

avec Dam dans le cas des films synthétisés avec la cible du LEPMI (§ I.2). Le même phénomène existe dans une moindre mesure pour le silicium puisqu'il n'est significatif que lorsque Dam est très faible (échantillon 1). Aux valeurs élevées de Dam nous observons une nouvelle diminution de la teneur en sodium. Ceci est caractéristique d'un comportement classique de diffusion des éléments légers par les particules de gaz lors de l'éloignement des échantillons de l'axe du magnétron (échantillons 6-7 et 11-16) combiné à une émission préférentiellement dans l'axe de la cible de ces mêmes éléments [34]. L'association de ces différents phénomènes rend possible la synthèse de films proches de la composition visée (échantillon n°4 et 5) pour un domaine très restreint de conditions expérimentales, tant du point de vue de la configuration géométrique que de celui de la pression de travail. En effet, la composition de l'échantillon 14, pourtant placé à des valeurs de Dam et Dcs identiques à celles de l'échantillon n° 5, est éloignée de la valeur cible. Ce point met en évidence l'effet de l'augmentation de la pression sur la diffusion des espèces et plus particulièrement sur le sodium, constituant le plus léger des éléments du composé formé.

ech	Dcs	Dam (mm)	DAr (sccm)	DO ₂ (sccm)	pression (Pa)	composition (at%)
1	40	5	8	5	0,16	Na _{0,1} Zr _{4,6} Si _{1,2} P ₂ O ₁₁₋₁₃
2	40	15	8	5	0,16	Na _{0,5} Zr _{2,6} Si _{3,1} P _{1,7} O ₁₁₋₁₃
3	50	20	8	5	0,16	Na _{1,9} Zr _{2,3} Si _{3,2} P _{0,6} O ₁₁₋₁₃
4	50	30	8	5	0,16	Na _{2,9} Zr _{1,8} Si _{2,3} P _{1,1} O ₁₁₋₁₃
5	50	35	8	5	0,16	Na _{2,7} Zr _{1,9} Si _{2,3} PO ₁₁₋₁₃
6	50	40	8	5	0,16	Na _{1,8} Zr _{2,4} Si _{2,6} P _{1,2} O ₁₁₋₁₃
7	50	45	8	5	0,16	Na _{1,7} Zr _{2,2} Si _{2,4} P _{1,6} O ₁₁₋₁₃
8	70	15	8	5	0,16	Na _{1,5} Zr _{2,4} Si _{3,4} P _{0,7} O ₁₁₋₁₃
9	70	20	8	5	0,16	Na _{1,6} Zr _{2,3} Si _{3,1} PO ₁₁₋₁₃
10	70	25	8	5	0,16	Na _{1,7} Zr _{2,3} Si _{2,8} PO ₁₁₋₁₃
11	70	40	8	5	0,16	Na _{1,8} Zr _{2,3} Si _{2,8} P _{1,1} O ₁₁₋₁₃
12	70	45	8	5	0,16	Na _{1,8} Zr _{2,3} Si _{2,7} P _{1,2} O ₁₁₋₁₃
13	70	50	8	5	0,16	Na _{1,5} Zr _{2,5} Si _{2,6} P _{1,6} O ₁₁₋₁₃
14	50	35	15	5	0,29	Na _{2,2} Zr ₂ Si _{2,3} P _{1,4} O ₁₁₋₁₃
15	50	40	15	5	0,29	Na _{1,9} Zr _{2,1} Si _{2,6} P _{1,5} O ₁₁₋₁₃
16	50	45	15	5	0,29	Na _{1,9} Zr ₂ Si _{2,5} P _{1,6} O ₁₁₋₁₃

Tableau II.3 : Analyse chimique (EDS) des revêtements en fonction des paramètres de dépôt (analyse moyenne sur 1mm²). Substrat :acier inoxydable.

II-2-c) Influence de la nature du substrat.

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

Les dépôts réalisés sur verre sont bien adhérents et quasiment exempts de défauts alors que l'aspect de surface des revêtements réalisés sur acier inoxydable dépend de leur position. En effet, à proximité de l'axe du magnétron, les dépôts sont adhérents et présentent une bonne qualité physique. A contrario, lorsque Dam augmente au-delà de la frontière 1 (fig II.7), ils deviennent peu adhérents, présentent une grande quantité de défauts de croissance et un aspect ondulé (fig II.7). Ce phénomène, bien que nous ne l'ayons pas mentionné plus haut, se manifeste également pour les dépôts réalisés avec la cible NASICON fournie par le LEPMI. Des analyses EDS des défauts de croissance montrent qu'ils sont principalement constitués d'oxyde de sodium (Na_2O) alors que leur environnement direct présente un manque de sodium par rapport à la composition moyenne. Ces défauts semblent avoir agi comme des "pompes" à sodium durant leur croissance.

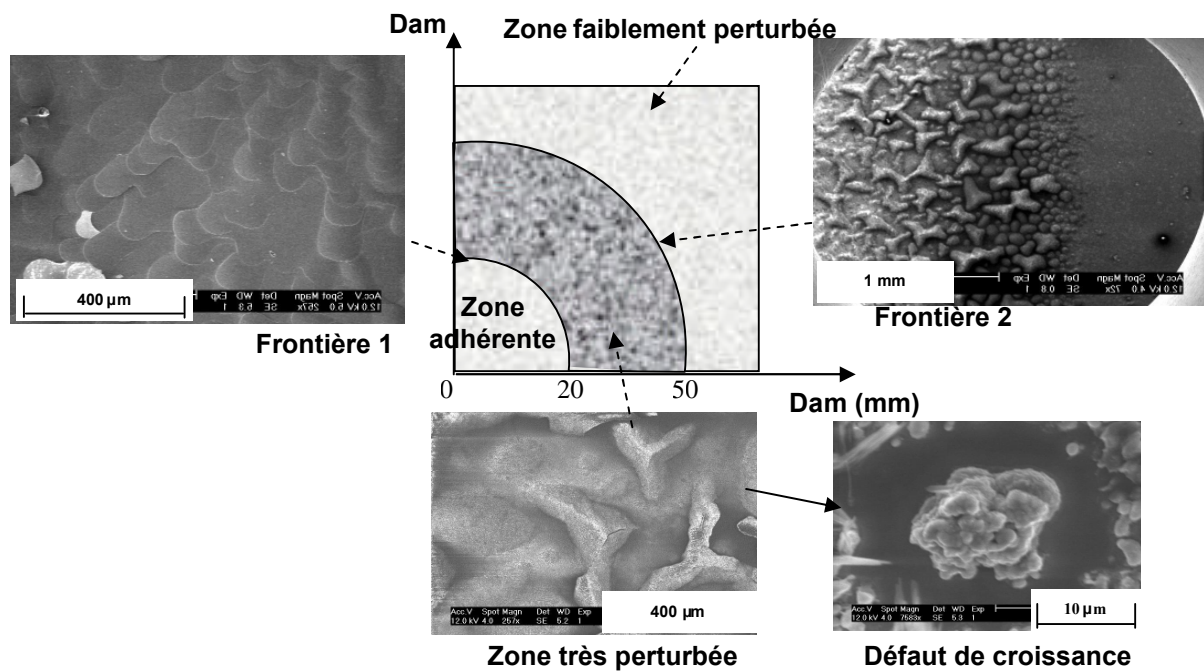


Fig II.7 : Evolution schématique de la morphologie des films déposés sur acier inoxydable AISI 430 et micrographies associées.

Cette organisation suggère que le sodium, très mobile dans ce type de matériau, a tendance à diffuser (ou migrer) vers l'extérieur de la couche pour rencontrer l'oxygène dont il est très avide. Lorsque Dam devient suffisamment grand pour que la frontière 2 soit dépassée, la densité de défauts diminue fortement et le caractère ondulé disparaît. Il est néanmoins possible que l'épaisseur des couches, qui diminue lorsque Dam augmente, devienne insuffisante au-delà de la frontière 2 pour permettre une décohésion significative. L'adhérence

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

de la zone centrale (Dam faible) peut être expliquée par la prééminence des contraintes de compression susceptibles de bloquer le mouvement des lacunes et la migration du sodium. Au niveau de la frontière 1, un réseau d'écailles se chevauchant est visible.

Un chauffage à 255°C du porte-substrats placé à $D_{cs} = 50$ mm a permis la synthèse, sous des débits $D_{Ar} = 8$ sccm et $D_{O_2} = 5$ sccm, d'un film cohérent sur une plaque en acier inoxydable AISI 430. Le dépôt est adhérent et présente peu de défauts sur toute la surface de la plaque, c'est-à-dire pour des distances D_{am} allant de 0 à 65 mm. Meunier et al. [35] indiquent que la diffusion du sodium dans des substrats en verre est bonne, et ce, même à température ambiante. Un phénomène de diffusion du sodium depuis le dépôt vers le substrat favorise probablement l'établissement d'une couche de transfert et l'adhérence du revêtement sur les substrats en verre. Le chauffage des substrats en acier inoxydable favorise la diffusion du sodium dans le substrat et peut, par conséquent, expliquer la meilleure adhérence obtenue.

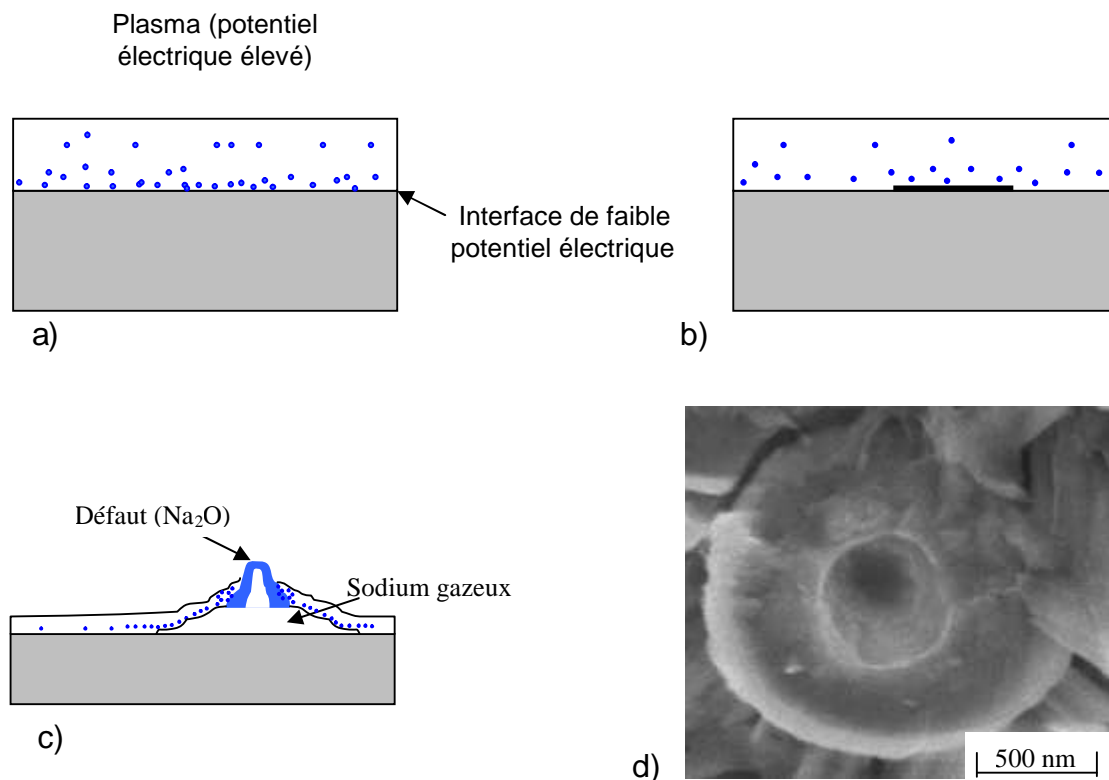


Fig II.8 : Modèle de formation des défauts : accumulation de charges Na^+ à l'interface film-substrat (a), décohésion de l'interface (b), remontée du sodium et formation de Na_2O (c). Micrographie MEB d'un défaut (d).

À partir de ces éléments il est possible de proposer un modèle expliquant la décohésion et la formation des défauts. Le sodium, présent dans le film sous forme ionique,

est influencé par les potentiels électriques du substrat et du plasma. Ainsi, si sa mobilité est suffisante, il peut migrer dans le film en formation vers l'interface de potentiel le plus faible. Si sa mobilité dans le substrat est faible (acier inoxydable à température ambiante) il est alors susceptible d'être bloqué à l'interface substrat- dépôt, de s'y accumuler (fig II.8 a). A la pression atmosphérique une pression partielle de $0,158 \cdot 10^{-5}$ Pa de sodium gazeux (Na) est prévue par la thermodynamique à 227°C au dessus de la surface du sodium liquide [36].

La faible pression de travail de l'enceinte (voir tableau II.3) doit permettre de minimiser la température de dégazage. Le sodium est alors susceptible de se retrouver piégé sous forme gazeuse à l'interface substrat-dépôt et d'entraîner la décohésion du film (fig II.8 b). La différence de pression par rapport au plasma peut pousser une partie du sodium à remonter vers la surface du film en formation pour rencontrer l'oxygène de l'atmosphère réactive et former l'oxyde de sodium Na_2O (fig II.8 c). Les boursouflures observées dans la zone de forte densité de défauts (fig II.7) appuient l'hypothèse de l'apparition d'une phase gazeuse. L'observation MEB de la base d'un défaut montre l'existence d'un canal en son centre ayant pu contenir le sodium gazeux (fig II.8 d).

III) Nouvelle méthode de synthèse.

Les techniques d'élaboration décrites précédemment s'avèrent peu efficaces. En effet, il n'a pas été possible d'obtenir la composition visée sur de larges surfaces et les revêtements formés à basse température présentent de nombreux défauts. Il est manifeste que les limites des techniques classiques de pulvérisation cathodique sont atteintes. Dans ce contexte, il est nécessaire de rechercher de nouvelles solutions en rupture technologique avec l'état des connaissances. Nous présentons ici un moyen de surmonter les difficultés rencontrées.

III-1) Description de la méthode.

III-1-a) Apport des éléments par co-pulvérisation réactive.

L'obtention de films NASICON ($x=2$) sur de larges surfaces nécessite une gestion des flux relatifs des différents éléments, mais également de minimiser l'effet des différences de lois d'émission sur l'inhomogénéité chimique. Le moyen d'y parvenir consiste à employer un montage à plusieurs cibles excentrées avec mise en rotation du porte-substrats (Chapitre I : §

II.2). La répartition des éléments est fonction de leur nature et du nombre de dispositifs magnétron disponibles dans le montage (2 pour notre système). La réactivité du sodium (Na) et du phosphore (P) vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité exclut de façon presque absolue leur pulvérisation sous forme native. Le phosphate de sodium (Na_3PO_4) présente l'avantage de réunir ces deux éléments, sous forme oxydée, dans le même rapport stoechiométrique qu'au sein du NASICON ($x=2$, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$). Il a donc été décidé de mettre à profit l'un des deux systèmes magnétron en utilisant une cible Na_3PO_4 . La deuxième cible doit, par conséquent, apporter les éléments Zr et Si. Pour profiter des avantages de la pulvérisation DC nous l'avons souhaitée conductrice. Elle est ainsi constituée d'un alliage Zr-Si. Il est alors nécessaire de travailler en atmosphère réactive Ar- O_2 pour oxyder complètement les films.

III-1-b) Fabrication des cibles.

La fabrication de cibles métalliques est basée sur le frittage sous flux d'argon de poudres de silicium et de zirconium (société CERAC, granulométrie -325 mesh). Le mélange de poudres, placé entre deux pistons en graphite dans une matrice en graphite, est pressé sous 5 tonnes à des températures supérieures à 1000°C .

Les cibles en phosphate trisodique sont obtenues par pressage à froid sous une pression élevée de $2,54 \cdot 10^8$ Pa (2540 bars), dans un support en cuivre, de poudres de faible granulométrie. Des essais de frittage à 750°C et 800°C ont été réalisés et n'ont pas permis d'obtenir de pastilles propres à la pulvérisation. Certains paramètres doivent être respectés pour permettre une bonne durée de vie des cibles :

- Assurer une granulométrie inférieure à $60 \mu\text{m}$.
- Créer une accroche mécanique par un usinage grossier de la surface du support.
- Procéder à une pré-pulvérisation pendant quelques heures sous faible puissance (0,5

A à 150 V pendant 5 h puis montée progressive en puissance pour une cible de 50 mm de diamètre).

De cette façon, il est possible de pulvériser une cible pendant plusieurs centaines d'heures contre moins de dix heures sans suivre cette démarche. Nous supposons que cette amélioration provient d'une densification par frittage de la surface de la cible du fait de l'échauffement consécutif à la pré-pulvérisation.

III-1-c) Modes de pulvérisation.

La cible métallique est pulvérisée de façon classique en mode DC pulsé sous une fréquence de 20 kHz (générateur Pinnacle DC couplé à un pulseur de type Sparcle® Advanced Energy). La courbe de la figure II.9, qui représente l'évolution de la tension avec le débit d'oxygène, indique que les conditions de pulvérisation sont stables. Afin d'assurer la transparence et une reproductibilité de la vitesse de pulvérisation il est important de se placer dans le domaine de débit de gaz réactif correspondant à un régime de pulvérisation de composé de la cible. Par mesure de sécurité nous utilisons toujours des débits d'oxygène supérieurs ou égaux à 5 sccm.

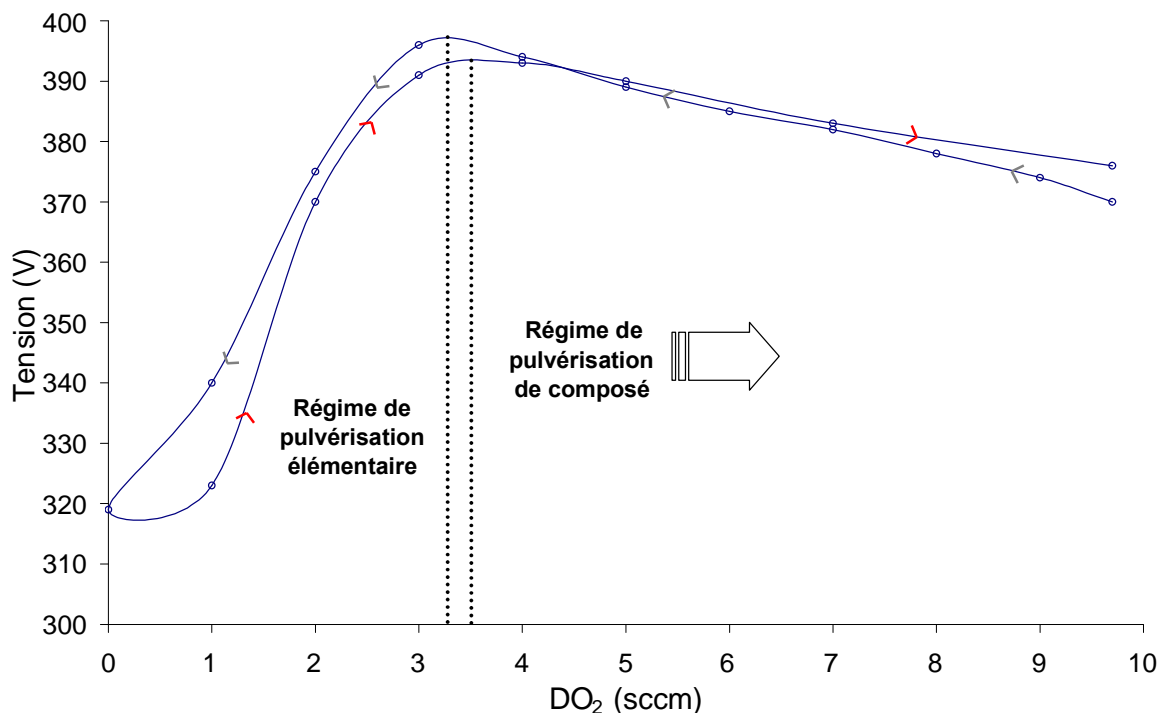


Fig II.9: Courbe caractéristique d'une cible $Zr_{0,52}Si_{0,48}$ avec $D_{cs} = 5$ cm, $D_{Ar} = 20$ sccm. Le porte-substrats est mu en rotation.

L'originalité de la méthode présentée ici réside dans le mode de pulvérisation de la cible Na_3PO_4 . Nous proposons une alternative à la pulvérisation radiofréquence des céramiques (Chapitre I). Le générateur utilisé, de type Pinnacle + ® de la société Advanced Energy, initialement dédié à la polarisation de substrats, permet de travailler en courant continu pulsé dans un large domaine de fréquences : du continu pur jusqu'au continu pulsé à

350 kHz par incréments de 5 kHz. En comparaison, les générateurs pulsés classiques permettent rarement de dépasser des fréquences de pulsation supérieures à 50 kHz. L'utilisation de fréquences élevées crée un comportement de pulvérisation intermédiaire entre les modes de pulvérisation DC pulsé classique et RF. En effet, la pulvérisation à haute fréquence induit un parasitage des appareils de mesures de la même façon qu'en mode RF. Ce petit inconvénient est largement compensé par la qualité de pulvérisation. La pulvérisation de la cible Na_3PO_4 en mode RF provoque très rapidement sa déstabilisation et une évaporation importante du sodium identifiable par l'apparition de la couleur orange vif du plasma. L'emploi du courant DC pulsé " haute fréquence " permet une pulvérisation prolongée lorsque les conditions de stabilité relatives à la cible Na_3PO_4 sont respectées.

III-1-d) Interdépendance des paramètres électriques.

Afin de maintenir un flux donné d'espèces chargées à la surface de la cible il est commode de réguler l'intensité de la décharge. Dans ces conditions les paramètres électriques ajustables sont l'intensité, la fréquence et le temps de cycle pendant lequel la décharge est éteinte (T_{off}). La tension s'adapte, selon la configuration de l'expérience (pression de travail, matériau pulvérisé, géométrie du réacteur), de façon à garantir les valeurs d'entrée de ces paramètres. Lorsque l'intensité instantanée augmente, la tension doit logiquement augmenter pour assurer une augmentation proportionnelle de la vitesse linéaire des ions Ar^+ arrivant sur la cible. Ainsi, lorsque le courant est pulsé avec une intensité moyenne (I_{moy}) donnée, l'intensité instantanée (I_{ins}) est déduite de l'expression :

$$I_{\text{ins}} = \frac{I_{\text{moy}} \times Tc}{T_{\text{on}}} = \frac{I_{\text{moy}}}{1 - FT_{\text{off}}} \quad (\text{II.3})$$

avec :

- Tc : période du cycle (s),
- T_{on} : temps élémentaire de pulvérisation,
- T_{off} : temps élémentaire de coupure du générateur,
- F : fréquence de pulsation.

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

La valeur de la tension peut être déduite de celle de l'intensité par l'intermédiaire de la relation courant-tension pour une décharge magnétron [37] :

$$U = kI^{1/n} \quad (II.4)$$

Où k est une constante et $5 < n < 15$.

La valeur instantanée de la tension ($U_{pulsé}$) est alors donnée par:

$$U_{pulsé} = k \times \left(\frac{I_{moy}}{1 - FT_{off}} \right)^{1/n} \quad (5)$$

Il est alors possible de déterminer l'évolution théorique de la tension de décharge à partir de l'équation II-5 lorsque F ou (et) Toff évoluent d'une valeur indicée 1 à une valeur indicée 2 :

$$Upulsé_2 = Upulsé_1 \times \left(\frac{1 - F_1 T_{1off}}{1 - F_2 T_{2off}} \right)^{1/n} \quad (6)$$

Le graphique de la figure II.10 montre l'évolution de la tension de décharge avec la valeur de Toff pour différentes intensités et fréquences de pulvérisation de la cible Na_3PO_4 . Il est surprenant de constater que cette évolution diffère fortement du comportement attendu. Une oscillation rapide de la réponse en tension est décrite lorsque Toff varie et la valeur moyenne de la tension diminue avec Toff. Ainsi, de faibles modifications des conditions expérimentales peuvent induire une variation importante de la tension de décharge, donc de l'énergie du bombardement ionique. La pulvérisation d'une cible conductrice Zr-Si est associée à un comportement similaire d'un point de vue qualitatif mais avec une amplitude plus faible des oscillations. Ainsi, les effets observés sont au premier ordre imputables au générateur et sont, a priori, influencés par la résistance de la cible pulvérisée. Il est ainsi nécessaire de procéder à un ajustement de la tension par la fréquence et Toff au cours des premiers instants de l'expérience. Ce comportement, quoique gênant s'il n'est pas contrôlé, devient un avantage dans le cas contraire. En effet il est possible, pour une valeur de courant donnée, de régler la valeur de la tension de pulvérisation en utilisant la fréquence et Toff comme paramètres d'ajustement. L'évolution de la tension avec la fréquence (Toff fixe) est également singulière puisqu'une décroissance marquée avec de légères oscillations est observée (fig II.11).

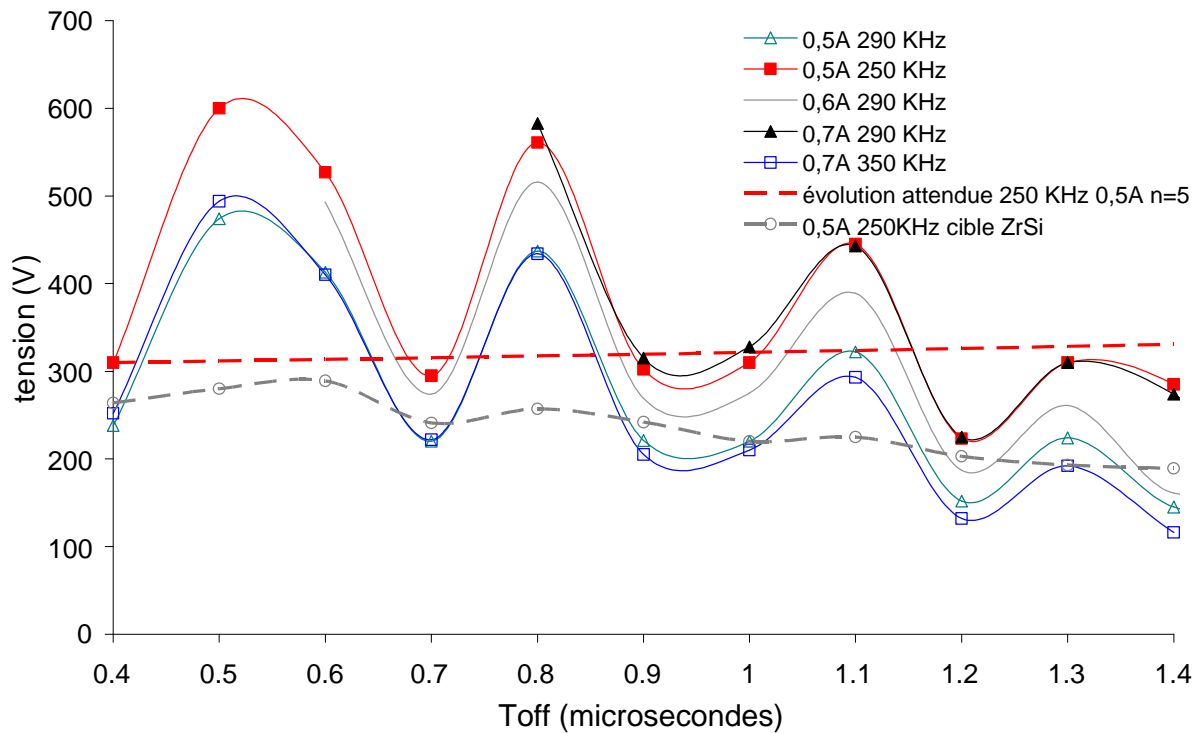


Fig II.10 : Evolution de la tension de décharge avec la valeur de Toff lors de la pulvérisation d'une cible Na_3PO_4 avec un générateur PINNACLE+ (advanced energy), $I = 0,7\text{A}$. Comparaison avec l'évolution théorique (à 250 kHz) et avec le comportement d'une cible métallique (Zr-Si à 250 kHz).

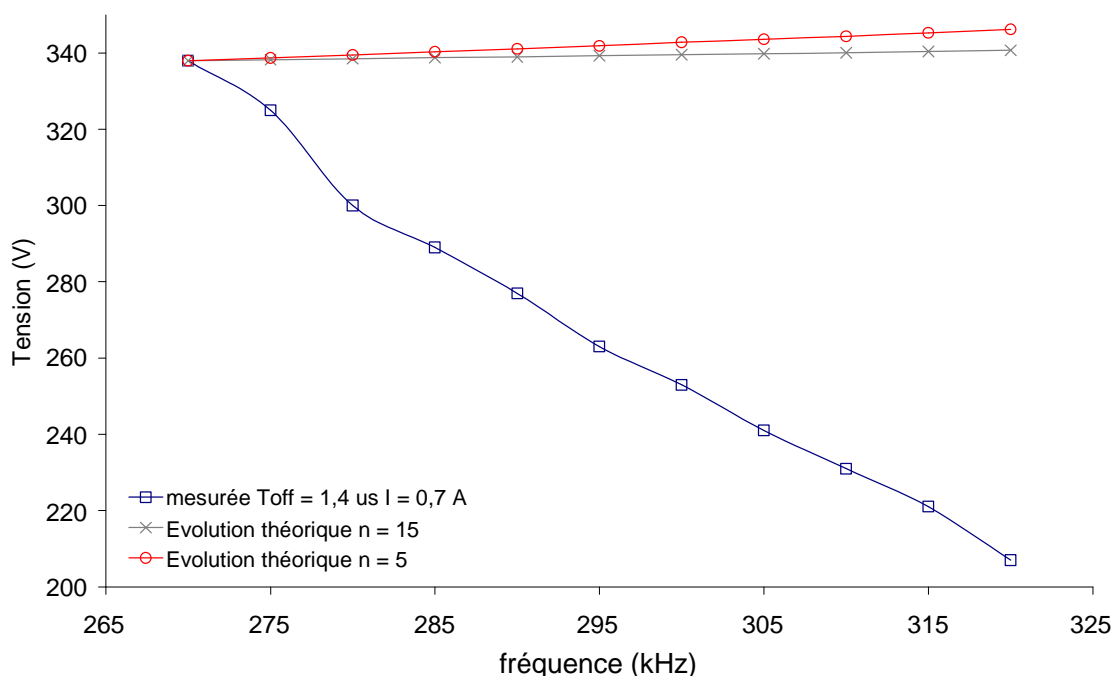


Fig II.11 : Evolutions expérimentale et théoriques de la tension avec la fréquence (Toff = 1,4 μs , $I = 0,7\text{ A}$, Dcs = 50 mm).

III-1-e) Ajustement initial.

Les extrema des oscillations caractéristiques de la pulvérisation d'une cible Na_3PO_4 peuvent évoluer lors du changement de cible ou d'une expérience à l'autre. Cette différence s'observe aisément en comparant les tensions initiales pour des conditions de pulvérisations identiques ($F = 300 \text{ kHz}$ et $T_{\text{off}} = 1,4 \text{ us}$) de deux cibles réalisées dans des conditions équivalentes (fig II.12 a et b). Ainsi, une variation imperceptible des conditions initiales (degré d'hydratation, épaisseur de la cible) pourrait être à l'origine de l'influence notée quant au comportement électrique de la cible Na_3PO_4 .

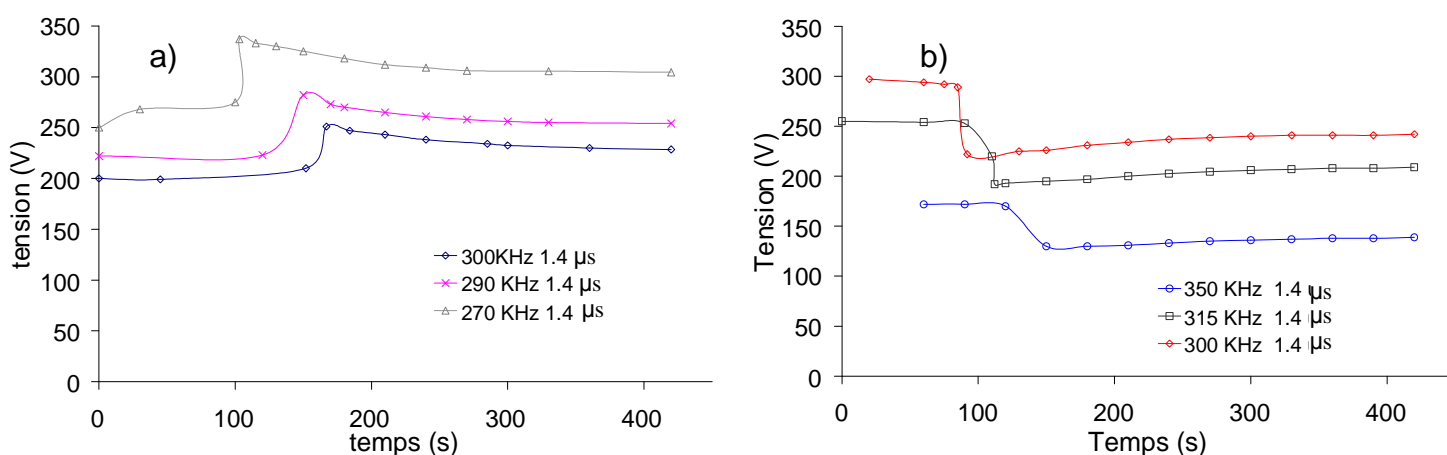


Fig II.12 : Evolution de la tension de décharge pendant les premiers instants de la pulvérisation de deux cibles Na_3PO_4 fabriquées dans des conditions identiques ($I=0,7\text{A}$).

De plus la tension présente une évolution singulière dans les premières minutes de pulvérisation. Un saut de tension se manifeste systématiquement, quelle que soit la tension de départ. Il intervient d'autant plus tôt que la valeur initiale de la tension est forte. L'interruption d'une expérience pendant quelques secondes ne permet pas de reproduire ce phénomène alors qu'une coupure plus longue offre cette possibilité. De fait, cette caractéristique doit être reliée à une modification du comportement de la cible elle-même. Na_3PO_4 présente une transition allotropique d'une structure quadratique vers une structure cubique à 330°C [38]. La forme haute température conduit relativement bien les ions Na^+ ($\sigma = 1 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 370°C) [39]. Il peut être supposé que l'échauffement consécutif à la

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

pulvérisation offre une mobilité suffisamment importante aux ions pour qu'ils puissent migrer sous l'effet de la polarisation de la cible et modifier l'état de charge de sa surface. Toutefois, cette hypothèse n'explique pas pourquoi il est possible d'observer une diminution ou une augmentation de la tension de polarisation au moment du saut.

Les premiers instants d'une expérience demandent une attention particulière et un ajustement de la valeur de la tension à l'aide de la fréquence et de T_{off} . En effet, la tension de pulvérisation jouant un rôle déterminant sur la vitesse de dépôt (fig II.13) il est important de pouvoir fixer sa valeur, surtout dans le cas d'une expérience de courte durée. A basse tension (< 200 V) la vitesse de dépôt est très faible. Elle augmente de façon brusque à plus haute tension pour se stabiliser à partir de 250 V. Une augmentation trop importante de la tension (> 350 V) induit une dégradation de la cible par décohésion locale de son support.

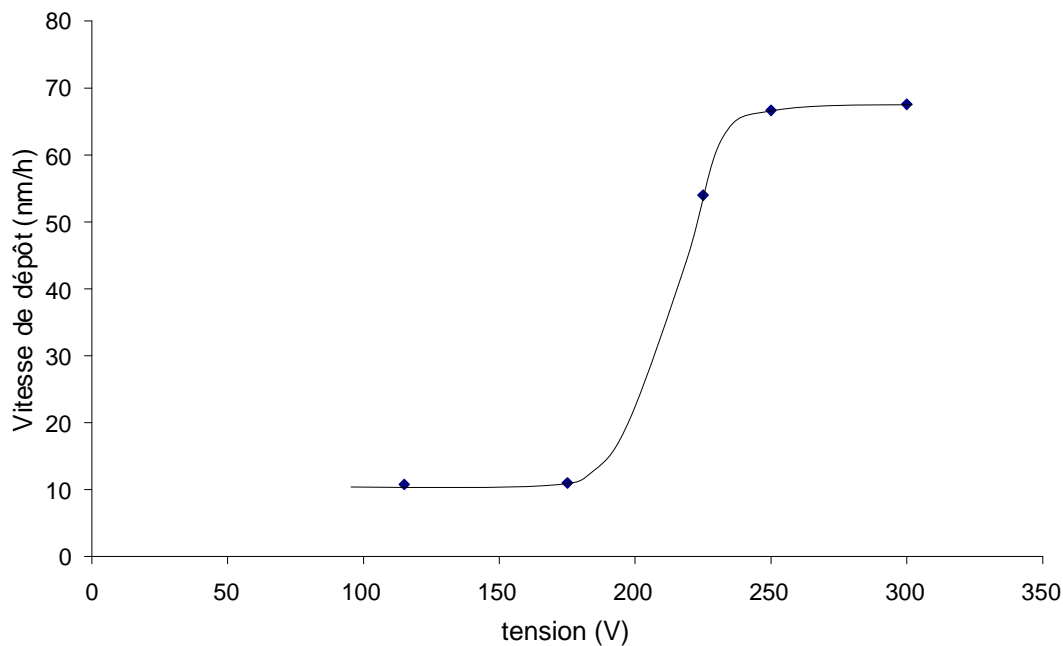


Fig II.13 : Evolution de la vitesse de dépôt équivalente (épaisseur mesurée après un maintien d'une journée à l'air) en fonction de la tension de décharge pour une cible Na_3PO_4 ($I=0,7\text{A}$, $D_{cs}=5\text{cm}$).

Partie C Caractéristiques des films

Pour bien remplir sa fonction au sein de l'empilement électrochrome, l'électrolyte doit être dense, conducteur et transparent. En admettant qu'il ne soit pas nécessaire d'utiliser une contre électrode comme réserve d'ions, une quantité suffisante de sodium doit pouvoir être extraite de l'électrolyte. Il nous paraît important de mettre en évidence ces différents points à l'aide de caractérisations morphologiques, chimiques, optiques et électriques des revêtements de NASICON. Les résultats obtenus sont, dans la mesure du possible, analysés en relation avec les conditions d'élaboration. Pour les besoins de l'étude ou les nécessités du dispositif envisagé, des solutions sont proposées pour contrer les effets susceptibles de parasiter les analyses ou des conséquences néfastes propres à la particularité de la méthode de synthèse. D'autre part, nous étudions l'évolution des propriétés sondées en fonction de la température de recuit. Ceci permet de proposer des liens entre ces propriétés et en relation avec l'évolution structurale des films.

I) Influence des paramètres d'élaboration.

Le tableau II.4 décrit les paramètres expérimentaux d'une première série d'expériences.

dépôt	Dcs ZrSi (mm)	Dcs Na ₃ PO ₄ (mm)	DAr (sccm)	DO ₂ (sccm)	I ZrSi (A)	I Na ₃ PO ₄ (A)	U ZrSi (V)	U Na ₃ PO ₄ (V)
N1	146	46	30	5	0,4	0,7	270	320
N2	87	46	30	5	0,4	0,7	270	320
N3	50	46	30	5	0,4	0,7	279	315
N4	50	46	30	5	0,6	0,7	385	317
N5	90	46	30	5	0,7	0,7	407	317

Tableau II.4 : Paramètres d'élaboration de films synthétisés par co-pulvérisation simultanée d'une cible Na₃PO₄ et d'une cible Zr-Si.

Les dépôts sont réalisés en pulvérisation simultanée d'une cible Zr-55 at % Si frittée à 1000°C et d'une cible Na₃PO₄. Les paramètres géométriques et électriques ont été maintenus

constants au niveau de la cible céramique, les paramètres variables étant Dcs et l'intensité dissipée sur la cible métallique.

I-1) Morphologie des films.

Les revêtements réalisés ne présentent pas de défauts visibles à l'œil nu. Une micrographie au MEB confirme qu'ils sont denses et ne présentent pas de problème de décohésion (fig II.15) sur toute la surface du porte-échantillons. Seuls quelques défauts de croissance peuvent être observés.

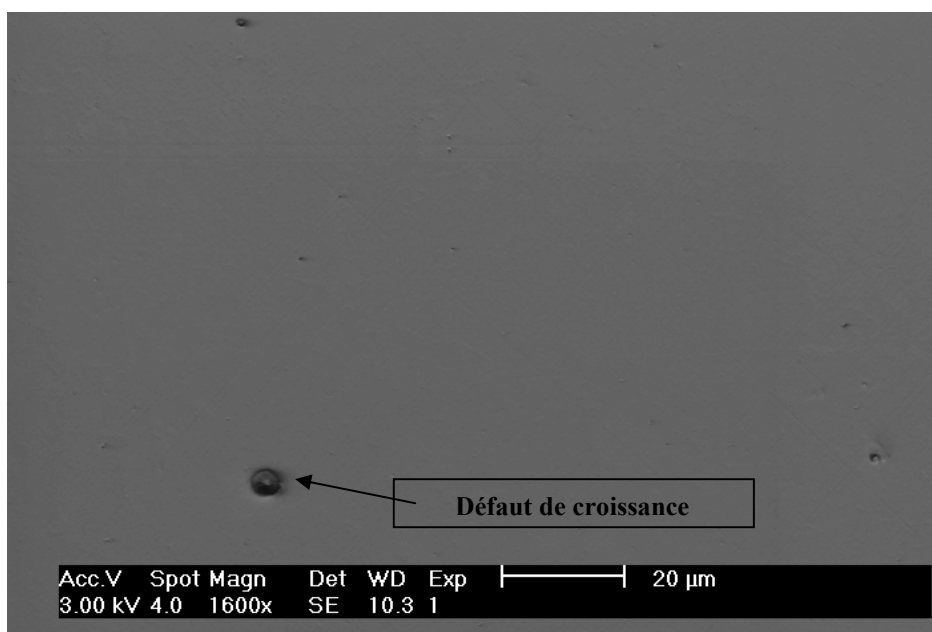


Fig II.15 : Micrographie électronique de la surface d'un film synthétisé par co-pulvérisation (N3).

La technique de synthèse proposée permet donc d'éviter les problèmes de croissance relevés dans le cas de la pulvérisation radiofréquence (Chapitre II-B : § II-2). Il peut ainsi être supposé qu'ils trouvent leur origine dans le mode de pulvérisation radiofréquence et notamment dans le fait que les ondes radiofréquence et leur énergie associée sont localisées à la surface des matériaux. D'autre part, un échauffement de la cible peut provenir du flux d'électrons puisque la cible est polarisée positivement pendant une fraction significative du cycle de pulvérisation.

I-2) Homogénéité surfacique.

I-2-a) Vitesse de dépôt et épaisseur.

La différence marquée de masse atomique entre les éléments légers (Na, Si, P) et l'élément lourd (Zr) qui entrent dans la composition du NASICON pose la question de l'homogénéité surfacique des films synthésés.

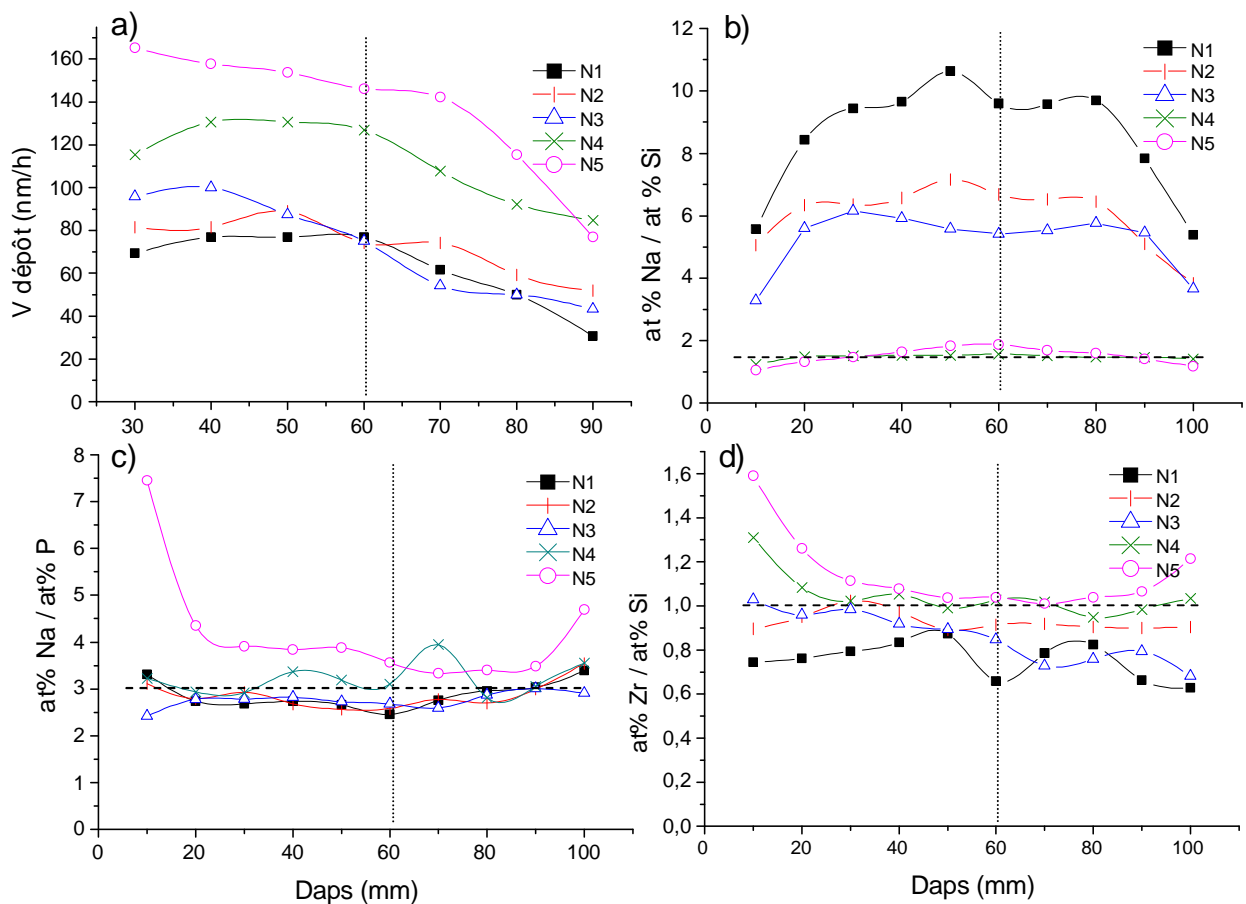


Fig II.16 : Evolution de la vitesse de dépôt (a), des rapports de concentrations Na/Si (b), Na/P (c) et Zr/Si (d) avec la distance par rapport à l'axe du porte-substrats (Daps) pour différentes conditions d'élaboration. Substrat : acier inoxydable (composition), verre (épaisseur).

Les formes des lois d'émission, influencées par la masse molaire (Chapitre I-A : § II-1), sont nécessairement très différentes pour ces deux catégories d'éléments et susceptibles de provoquer des inhomogénéités de composition et d'épaisseur importantes. Il est donc

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

nécessaire de vérifier que la configuration d'expérience utilisée minimise suffisamment ces effets et que l'homogénéité est suffisante. La variation de vitesse de dépôt avec Daps et pour les différentes conditions est caractérisée par la figure II.16 a. La comparaison des courbes montre le rôle prépondérant de l'intensité dissipée sur la cible métallique. Ainsi, la valeur moyenne est proche de 70-80 nm.h⁻¹ pour 0,4 A (N1, N2, N3), augmente à 120-130 nm.h⁻¹ pour 0,6 A (N4) et atteint environ 150 nm.h⁻¹ pour 0,7 A (N5).

Une analyse plus précise met également en évidence l'influence de la distance entre la cible Zr-Si et le porte-substrats : diminuer cette distance provoque une augmentation de la vitesse de dépôt vers l'axe du porte-substrats. Néanmoins, la variation relative d'épaisseur pour le domaine 30-80 mm des valeurs de Dam est de 30-35% pour la plupart des films et devient inférieure à 20% entre 30 et 70 mm. Cette variation est tout à fait acceptable compte tenue de la faible taille des cibles utilisées (diamètre = 50 mm).

I-2-b) Composition.

Les analyses chimiques réalisées par EDS sont reportées sur les figures II.16 b, c, d selon trois ratios caractéristiques des valeurs relatives à la stoechiométrie Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ :

- Na/P, représentatif du transfert chimique à partir de la cible Na₃PO₄. Sa valeur idéale est 3.
- Zr/Si, représentatif du transfert chimique à partir de la cible Zr-55at.%Si. Sa valeur idéale est 1.
- Na/Si, représentatif du transfert relatif des deux cibles. Sa valeur idéale est 1,5.

Conformément à la figure II.16 b, la teneur en silicium dans les films augmente (Na/Si diminue) lorsque Dcs pour la cible Zr-Si passe de 146 mm (N1) à 50 mm (N3). Une forte variation est constatée vers le centre et l'extérieur du porte-substrats. Ceci est attribué à la directivité assez faible des vapeurs de Si (Zr) pulvérisées. Une augmentation du courant dissipé sur la cible métallique de 0,4 A (N1, N2, N3) à 0,6 A (N4) permet d'obtenir un ratio Na/Si proche de la valeur 1.5 visée. D'autre part, l'homogénéité en composition est meilleure. Ceci peut s'expliquer par la distribution plus étroite de Si à 0,6 A du fait de l'augmentation de tension de 270 V à 385 V (voir tableau II.4).

L'évolution de Zr/Si représentée sur la figure II.16 d pour les différents revêtements confirme l'influence de la tension de décharge sur la distribution relative des atomes de

numéros atomiques différents, tels que Zr et Si. Ainsi, alors que Zr/Si varie peu sur une large plage de Dam pour les films pulvérisés sous 0,4 A (N1, N2, N3), les films déposés avec des intensités de 0,6 A (N4) et 0,7 A (N5) montrent une augmentation significative de la teneur en Zr pour les faibles et fortes valeurs de Dam. Ceci est en accord avec une distribution plus étroite de la vapeur de Si par rapport à Zr. Toutefois le ratio reste proche de la valeur visée 1.

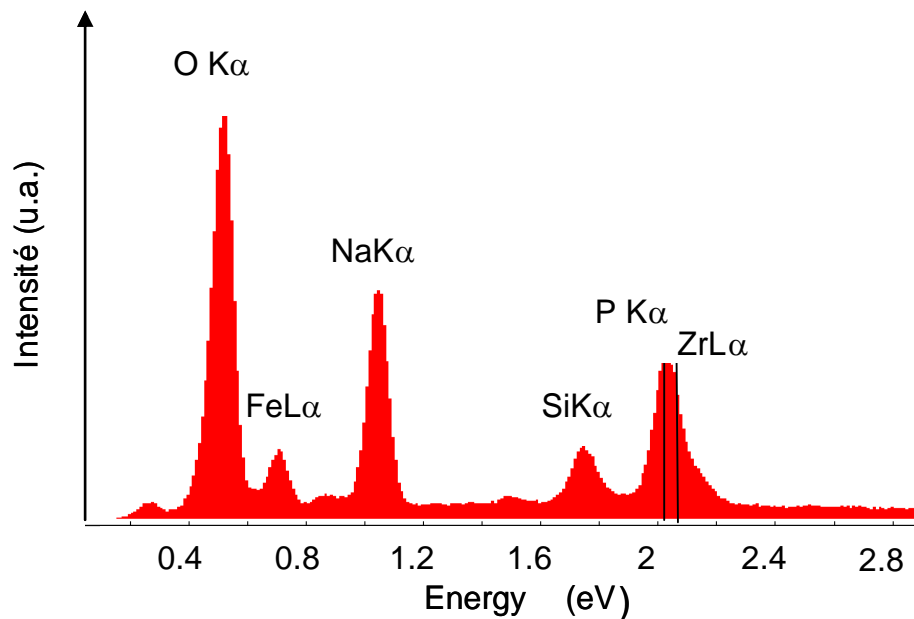


Fig II.17 : spectre EDS caractéristique d'un film du système $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ déposé sur acier inoxydable AISI 430.

Des variations du ratio Na/P sont observées (fig II.16 c) alors que les conditions de pulvérisation sur la cible céramiques sont maintenues identiques pour tous les films synthétisés. Le ratio reste proche de la valeur théorique 3. La dispersion relativement importante mesurée pour les intensités de 0,6 A et 0,7 A sur la cible métallique sont supposées provenir d'une imprécision de la mesure EDS. En effet une convolution des pics Zr ($\text{L}\alpha$) et P ($\text{K}\alpha$) est susceptible de provoquer une erreur importante du dosage de P lorsque la teneur en Zr est élevée (fig II.17).

II) Evolution structurale.

Le revêtement réalisé dans les conditions N4 (voir tableau II.4) est, selon les résultats des analyses EDS, très proche de la stoechiométrie visée puisque les trois ratios de composition (voir fig II.16 b, c, d) correspondent aux valeurs idéales. Il est par conséquent intéressant d'étudier son évolution structurale avec la température de recuit. Le film déposé sur substrat de silicium monocristallin est amorphe dans l'état brut d'élaboration. Il reste dans l'état vitreux (à l'échelle de l'analyse par diffraction des rayons X) même après recuit à 550°C (fig II.18 a). Un recuit à 700°C permet une cristallisation bien définie. L'analyse du spectre obtenu permet d'identifier la signature principale à la structure monoclinique du NASICON [23], caractéristique d'une stoechiométrie $1,8 < x < 2,2$ (fig II.18 b). L'analyse structurale tend ici à confirmer les résultats de l'analyse chimique. Nous relevons la présence de traces de zircone quadratique. Cette caractéristique est également observée au cours de la synthèse sol-gel [11].

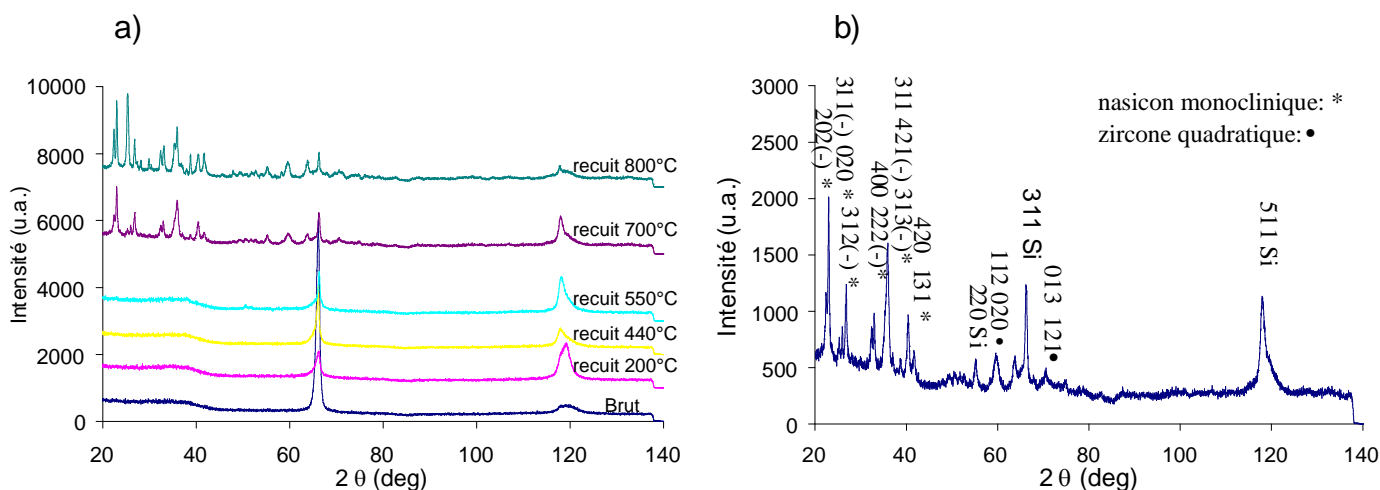


Fig II.18 : Evolution structurale (diffraction des rayons X) de l'échantillon N4 avec la température de recuit (1h) (a). Détails du spectre réalisé après recuit à 700°C (b). Substrat : Si.

Une différence majeure est néanmoins constatée par rapport au procédé sol-gel. En effet, le seuil de cristallisation dans la structure monoclinique, de 700°C pour la présente étude, est beaucoup plus faible que celui observé en synthèse sol-gel de NASICONs massifs pour lesquels la cristallisation débute à 950°C par la structure rhomboédrique avant d'évoluer vers la structure monoclinique autour de 1100°C [11].

III) Effets indésirables.

La technique proposée semble intéressante pour la synthèse de films minces NASICON, mais des effets non désirables dégradent leurs propriétés optiques et perturbent les analyses.

III-1) Contamination des films

La transparence optique des films réalisés dans les conditions décrites précédemment est imparfaite ; une coloration brunâtre est souvent observée. Du fait de la diffusion de la lumière par les fines particules qui les constituent, les pastilles de NASICON fritté sont blanches. Ceci laisse présager de la transparence naturelle des cristaux et films minces de ce matériau. Il peut donc être supposé que la coloration des films trouve son origine dans une contamination.

III-1-a) Solution de protection.

Les fréquences utilisées pour pulvériser la cible Na_3PO_4 permettent à des plasmas parasites de s'établir sur l'écran supprimeur et sur le tube d'amenée de courant (fig II.19 a). Des protections adéquates contrent ces effets (fig II.19 b).

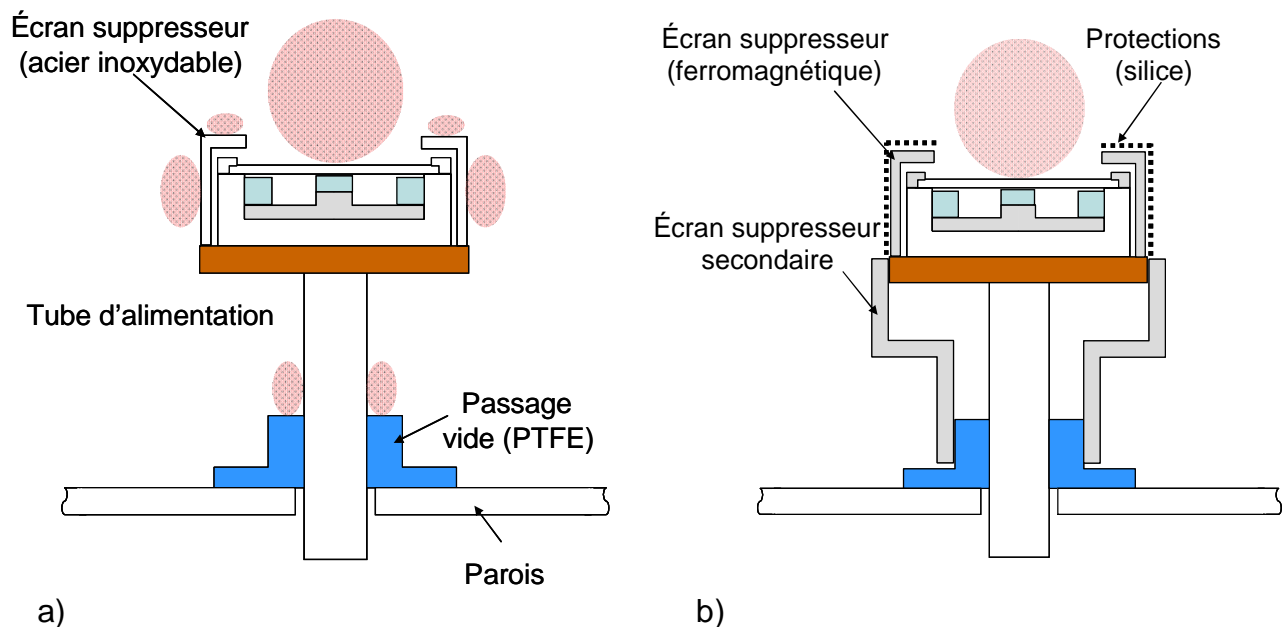


Fig II.19 : Localisation des plasmas parasites lors de la pulvérisation d'une cible Na_3PO_4 sous courant pulsé à haute fréquence (a). Solution de protection contre les effets néfastes des plasmas parasites (b).

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

Il s'agit de remplacer l'écran suppresseur en acier inoxydable par un alliage ferromagnétique (fer doux par exemple), d'ajouter un écran suppresseur secondaire autour du tube d'alimentation et de disposer des protections en silice (nappe et lames) sur l'écran suppresseur. L'écran ferromagnétique limite l'établissement de plasmas parasites à sa surface en bloquant les lignes de champ magnétique. L'écran secondaire annule ou confine les éventuels plasmas susceptibles de s'initier autour du tube d'alimentation. Les protections disposées sur l'écran sont choisies dans un matériau dont les éléments entrent dans la composition du NASICON. Alors que la configuration de base provoque des contaminations en fluor (passage de vide en PTFE) et en fer (écran suppresseur), les solutions proposées permettent d'éliminer ces éléments. Toutefois, la pollution en fer pourrait être mise à profit pour d'autres applications. En effet, une conductivité électronique associée à la conductivité ionique habituellement présente dans les composés NASICON a été relevée pour des films de stoechiométrie $\text{Na}_{2+x+y}\text{Zr}_{1-y}\text{Fe}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x+y}(\text{PO}_4)_3$ [40]. De plus elle pourrait s'avérer intéressante pour réaliser une étude structurale par spectroscopie Mossbauer.

III-1-b) Influence sur les propriétés optiques.

Les compositions chimiques de revêtements réalisés avec (F1-3) et sans (P1-4) protection contre les plasmas parasites sont répertoriées dans le tableau II.5 et placées sur le diagramme simplifié du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ de la figure II.20 a.

	éléments constitutifs (hors oxygène)				contaminants	
	at%Na	at%Zr	at%Si	at%P	at%F (•)	at%Fe (•)
Nasicon x=2	37.5	25	25	12.5	/	/
F1	38.7	29.5	27.5	4.3	0.8	/
F2	39.1	29.4	26.5	5.0	/	/
F3	43.5	26.7	22.7	7.1	/	/
P1	23.5	37.1	34.7	4.7	4.8	2.2
P2	33.2	28.4	28.8	9.6	3.9	3.1
P3	38.5	28.4	27.9	5.1	5.8	2.1
P4	49.1	21.9	23.2	5.8	4.7	0.1

Tableau II.5 : composition chimique de films déposés avec et sans protections. Substrat :acier inoxydable.

- Teneurs en contaminants.

Une comparaison des courbes de transmittance d'un film pollué et d'un film non contaminé (fig II.20 b) donne une idée claire de l'influence qualitative de l'effet de la contamination. En effet, une diminution de la transmittance est relevée sur l'ensemble du visible et le bord d'absorption est décalé vers les fortes longueurs d'onde.

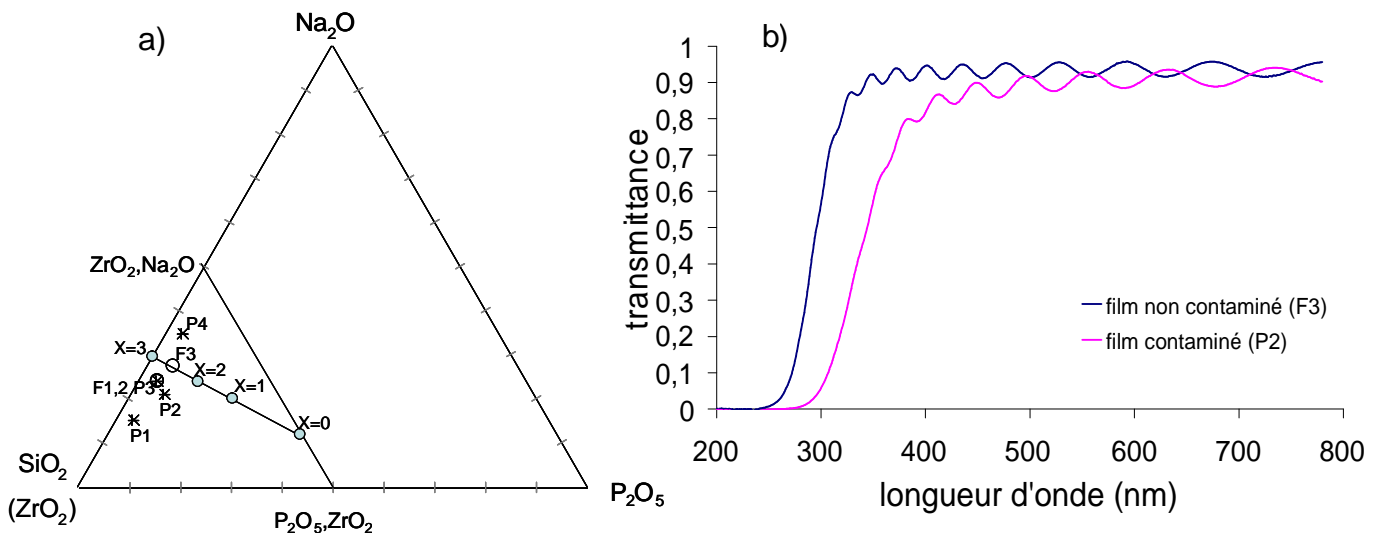


Fig II.20 : Représentation des compositions des films synthétisés dans le diagramme du système Na_2O - ZrO_2 - SiO_2 - P_2O_5 (a). Courbes de transmittance optique d'un film pollué par du fer et du fluor et d'un film non pollué (b).

Il est possible d'entreprendre une étude plus fine en mettant à profit l'outil d'ajustement des propriétés optiques des revêtements développé par ailleurs [41], puis adapté pour ce travail (Chapitre I-B : § I).

Les variations de composition ont peu d'influence sur l'indice de réfraction (fig II.21) et sur le coefficient d'extinction optique (fig II.22) lorsque les films ne sont pas contaminés (F2, F3). Le coefficient d'extinction est alors très faible sur l'ensemble du visible (de l'ordre de 10^{-4}) ; ceci caractérise une très bonne transparence dans ce domaine spectral. La pollution en fluor affecte légèrement la transparence et de façon presque indépendante du taux de contamination (F1 et P4). Cependant, une augmentation d'indice de réfraction et un décalage du bord d'absorption interviennent de façon d'autant plus prononcée que la teneur en fluor est élevée (F1, P4). L'effet des contaminations associées par le fer et le fluor est nettement plus préjudiciable pour la transparence. Une absorption significative se manifeste sur tout le

visible, notamment au niveau des faibles longueurs d'onde avec un bord d'absorption très prononcé.

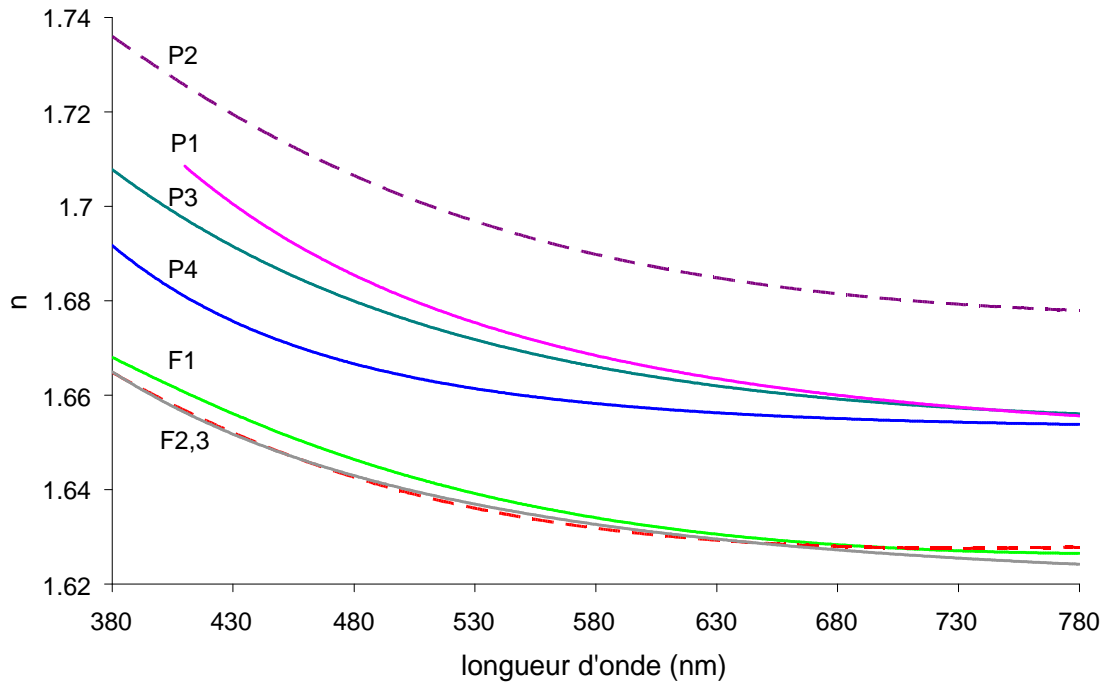


Fig II.21 : courbes de dispersion sur le visible de l'indice de réfraction pour les films synthétisés (tableau II.5). Substrat : verre.

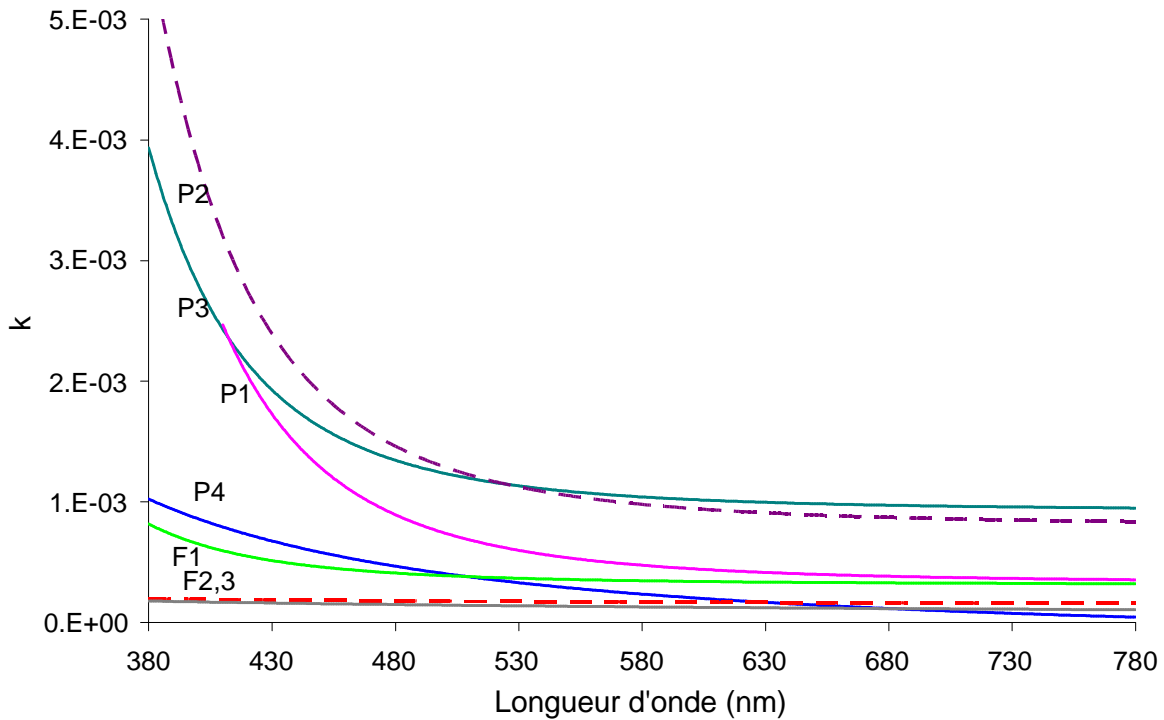


Fig II.22 : courbes d'évolution du coefficient d'extinction k sur le visible pour les films synthétisés (tableau II.5). Substrat : verre.

Effectivement, lorsque le taux de contamination en fer est suffisant (P1, P2, P3), le coefficient d'absorption augmente de façon significative. Puisqu'un seuil de contamination en fer est nécessaire pour affecter de façon importante la transparence en présence de fluor, il semble que le fer soit la principale source de coloration. Le fait que le film le plus absorbant soit P2 tend à confirmer cette hypothèse. Le point essentiel à retenir en pratique est l'efficacité des protections mises en place. Les plasmas parasites et les contaminations qui en découlent sont bien à l'origine des problèmes de transparence.

III-2) Extraction du sodium.

Nous recherchons à obtenir une conduction suffisante du sodium par l'électrolyte NASICON. Cette propriété pose un problème lorsque l'évolution thermique des propriétés doit être étudiée. En effet, une extraction du sodium intervient en cours de recuit (fig II.23).

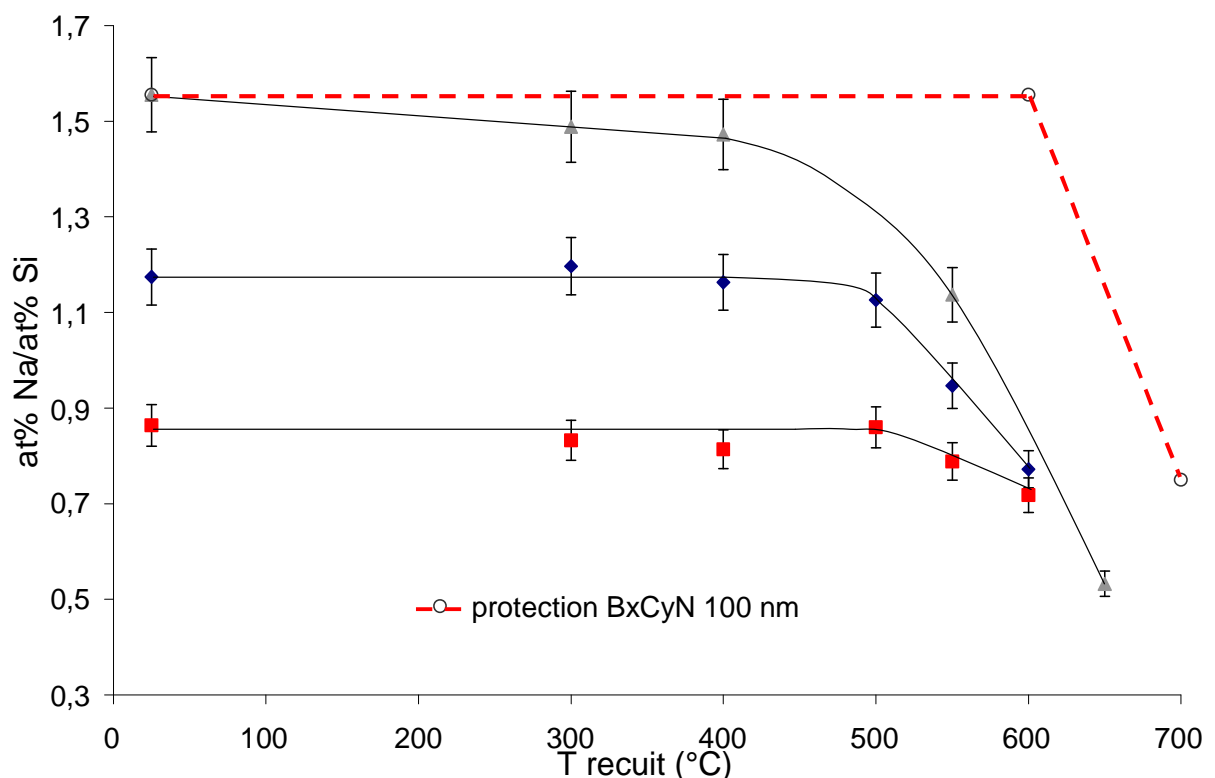


Fig II.23 : Evolution de la teneur en sodium (du ratio at.%Na/at.%Si), mesurée par EDS, avec la température de recuit (maintient pendant 1 heure) pour différentes teneurs initiales en sodium.

Ce paramètre est préjudiciable car il est difficile de quantifier son influence sur les propriétés sondées. Lorsque la teneur de départ en sodium est faible, la chute se produit à partir d'un seuil de température proche de 500°C. Pour un film de stoechiométrie proche de celle du NASICON $x=2$ la décroissance intervient même à basse température (200°C) et s'amplifie ensuite ; la décroissance suit deux régimes d'activation en fonction de la température. Il n'est toutefois pas possible d'affirmer l'existence du premier régime compte tenu de la précision des mesures. Ce comportement pourrait cependant être interprété comme la conséquence d'une migration ionique dans le premier régime et d'un couplage de migration ionique et de diffusion pour le second.

Pour pallier ce problème, une barrière de diffusion peut être déposée au niveau de la (des) face(s) perméable(s) de l'électrolyte. Divers matériaux ont été testés parmi lesquels un alliage B_xC_yN s'est avéré le plus efficace. Un film dense est déposé par pulvérisation cathodique d'une cible B_4C en présence d'une atmosphère Ar + N_2 sous faible pression de travail (0,2 Pa). Il permet d'éviter l'extraction pour des températures inférieures à 600°C ; au delà il perd de son efficacité lors de recuits longs. Il est néanmoins possible de réaliser des incursions jusqu'à 900°C sans modification notable de la composition de l'électrolyte.

IV) Relations entre les évolutions des propriétés structurales, électriques et optiques.

IV-1) Evolution structurale.

De façon à étudier leur évolution structurale, les films dont la composition est donnée dans le tableau II.5 ont été déposés sur un substrat en silicium entre deux couches barrière B_xC_yN .

IV-1-a) Dans l'état amorphe.

L'évolution thermo-structurale dans l'état vitreux a été caractérisée par spectroscopie Raman (fig II.24) et par diffusion des rayons X (fig II.25). Les analyses Raman font apparaître deux points importants. La position de la contribution des liaisons Si-O-Si (550-600 cm^{-1}) se déplace et l'aile de diffusion, caractéristique du désordre de l'arrangement

atomique, diminue lorsque la température de recuit croît. Les évolutions sont plus marquées entre 300°C et 500°C qu'entre l'ambiante et 300°C. Elles sont significatives d'une modification de l'organisation de la matière dans l'état amorphe.

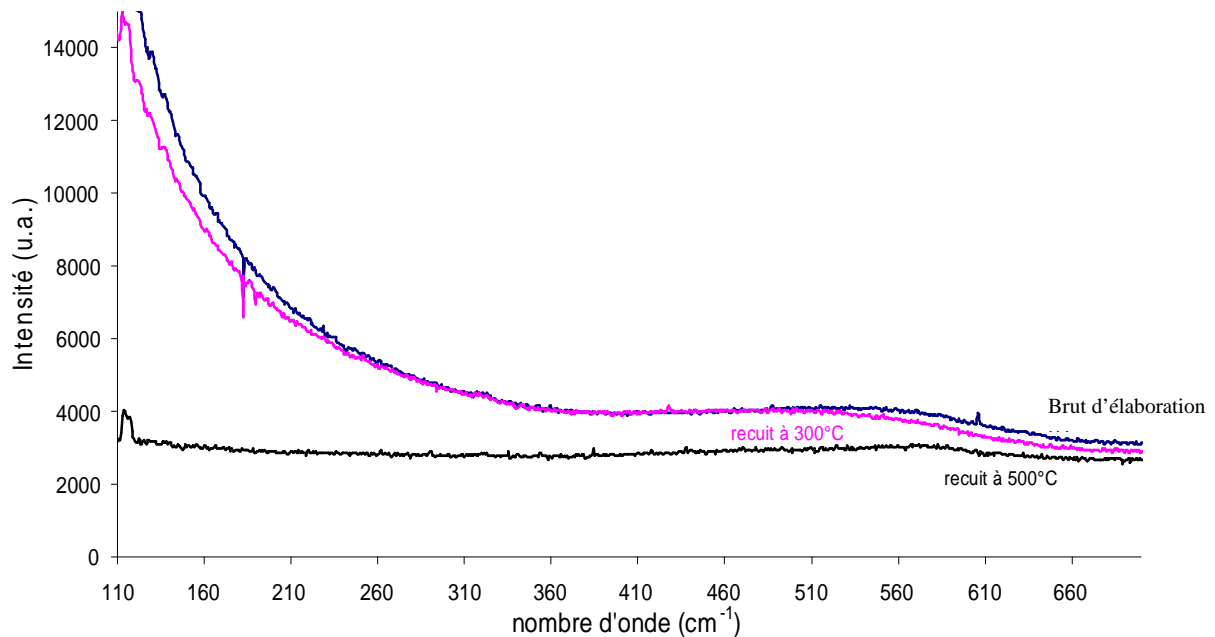


Fig II.24 : spectres Raman aux faibles nombres d'onde de l'échantillon F1 brut d'élaboration et recuit à 300 et à 500°C. L'échantillon est excité avec un rayonnement laser vert ($\lambda = 514.53$ nm). Substrat : Si ; protections en $B_xC_yN_z$.

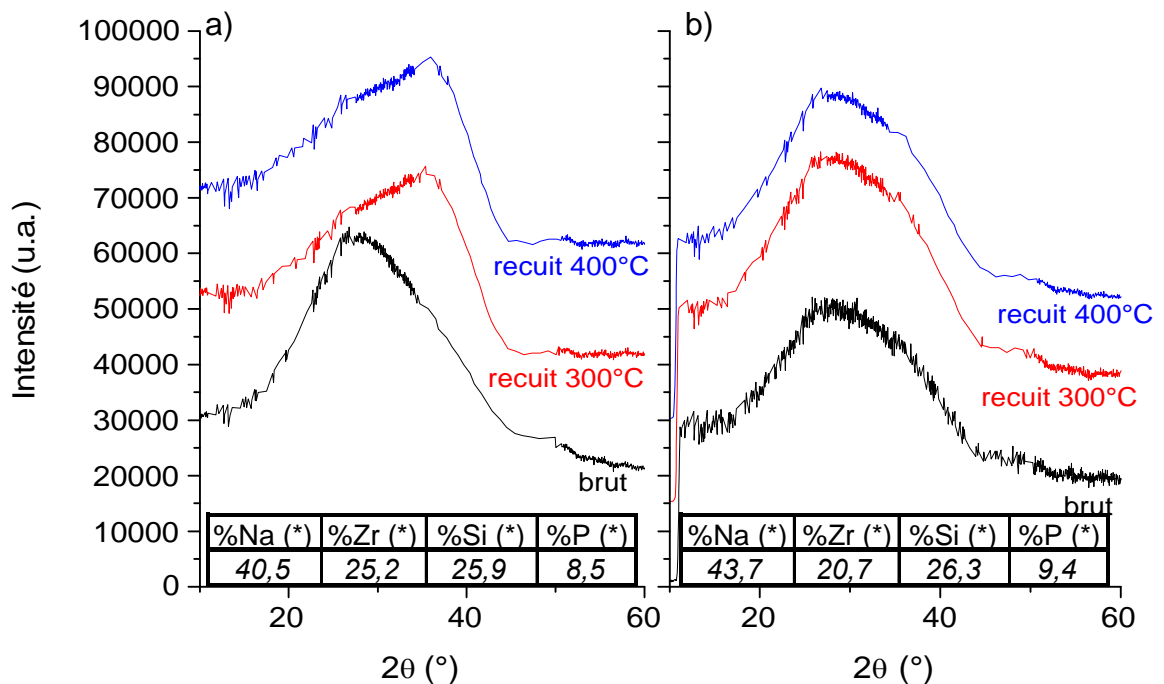


Fig II.25 : Evolution avec la température de recuit (1 h) de la signature en diffraction des rayons X dans l'état amorphe de deux films de compositions différentes. Substrat : verre.

* : concentration atomique (EDS) sans prise en compte de l'oxygène.

La composition chimique joue un rôle sur l'évolution dans l'état amorphe. En effet, une évolution de la position du sommet de la modulation du fond continu relatif à la phase amorphe est observée en diffraction des rayons X (fig II.25 a) pour un film dont les teneurs en Zr et Si sont proches, alors qu'elle n'existe pas lorsque ces teneurs sont éloignées (fig II.25 b).

IV-1-b) Cristallisation.

La barrière de diffusion utilisée permet de procéder à des recuits courts (15 min) sans perte significative de sodium. Il est important de vérifier que les échantillons réalisés cristallisent dans une structure NASICON.

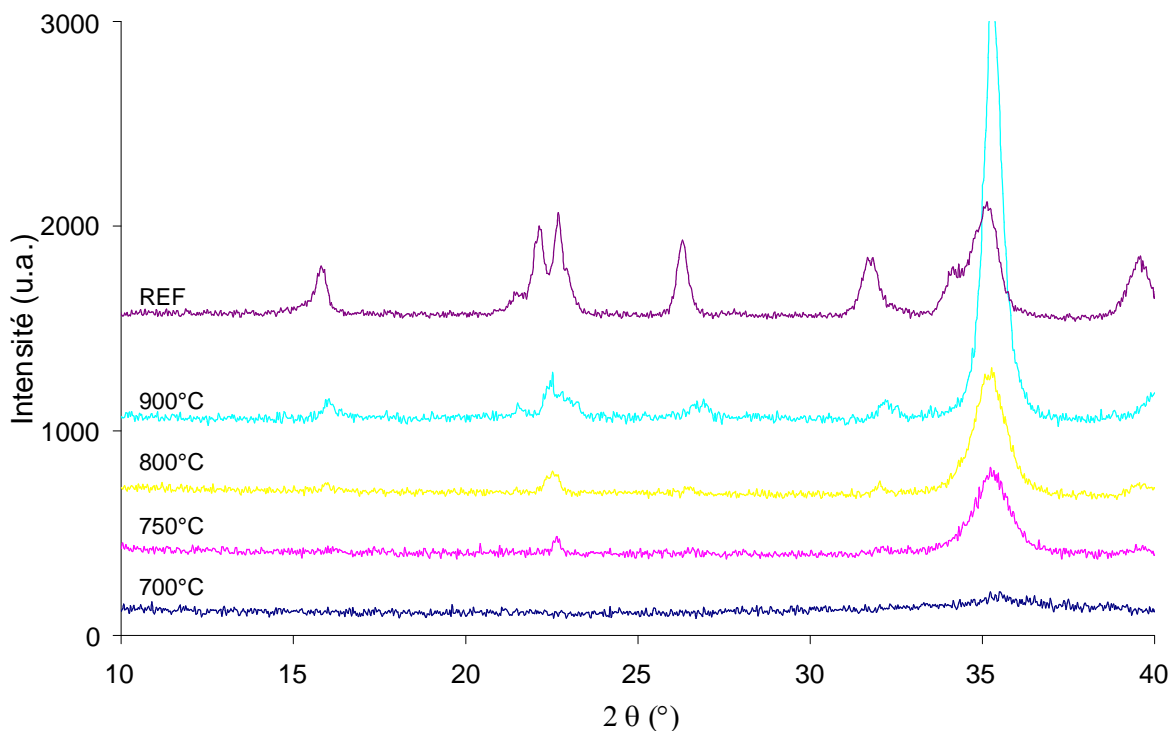


Fig II.26 : Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon P1 après recuits courts (15 min) à différentes températures, comparés à celui d'un NASICON massif de référence. Substrat : Si ; protections en B_xC_yN .

Les spectres de la figure II.26 montrent que les échantillons évoluent d'une organisation amorphe ou mal cristallisée vers une structure cristalline lorsque la température

augmente au-delà de 700°C. Un large pic est observable dès 750°C malgré les conditions de recuit démontrant une nouvelle fois que les couches minces cristallisent plus aisément que les verres massifs de NASICON. La comparaison des spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon P1 avec celui de la référence (NASICON massif) montre la proximité des structures. Néanmoins, il n'est pas possible ici de déterminer la nature précise de la phase NASICON (monoclinique ou rhomboédrique).

Tous les films relatifs aux compositions décrites dans le tableau II.5 présentent le même type de spectre X après recuit rapide à 900°C (fig II.27). Ceci montre que les structures de type NASICON peuvent être obtenues en dehors de la ligne stoechiométrique habituellement explorée (fig II.20 a). Des traces de silicate de sodium sont remarquables sur la plupart des dépôts.

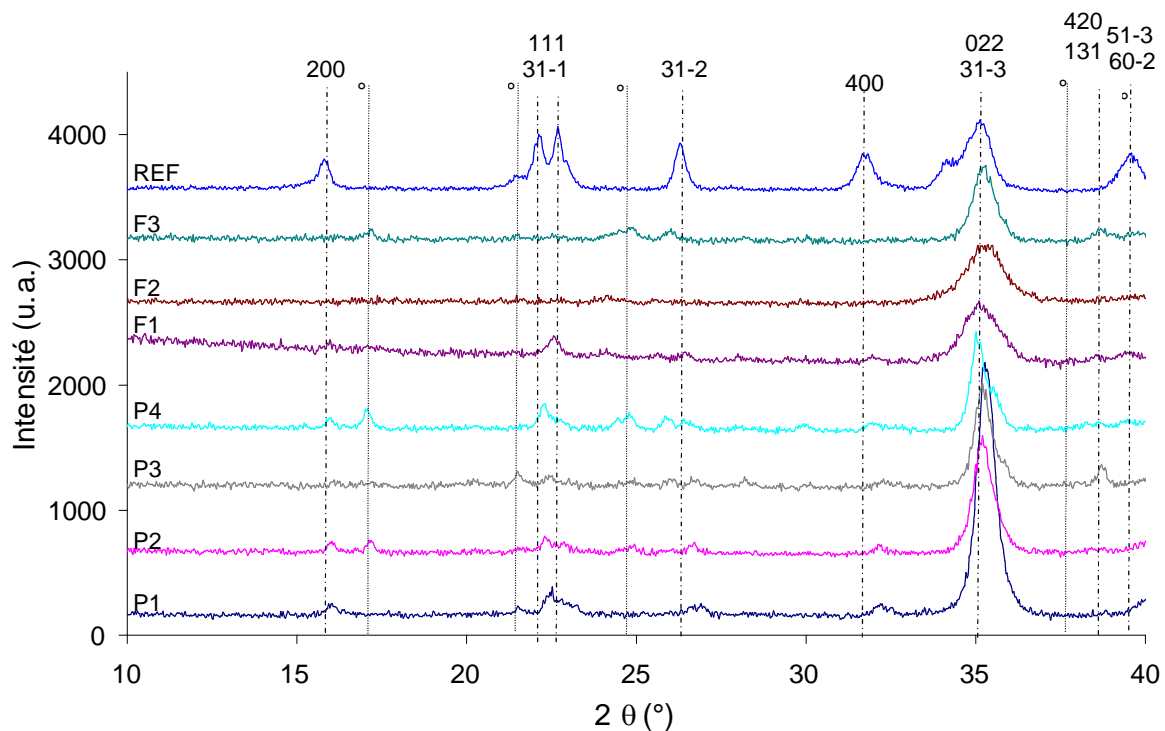


Fig II.27 : spectres de diffraction des rayons X réalisés après recuit court à 900°C à partir des dépôts de compositions rassemblées dans le tableau II.5. Substrat : Si ; protections en $B_xC_yN_z$. ° : Na_2SiO_4 .

IV-2) Evolution optique.

Puisque le comportement optique des matériaux est dépendant de leur organisation structurale, il devrait être possible de relier l'évolution structurale constatée dans l'état amorphe à une modification des propriétés optiques. L'indice de réfraction n est effectivement influencé par le recuit (fig II.28); une augmentation importante est systématiquement observée à partir de 400°C. Elle pourrait être reliée à la réorganisation structurale de l'état vitreux ou au début de l'extraction du sodium. Il n'est malheureusement pas possible, avec nos moyens d'analyse optique, de déterminer l'évolution de n avec une couche de protection contre l'extraction du sodium. L'utilisation de cette configuration nécessiterait de réaliser des analyses par ellipsométrie. Par conséquent nous ne sommes pas en mesure de conclure sur le lien entre les évolutions thermiques des propriétés structurales et optiques.

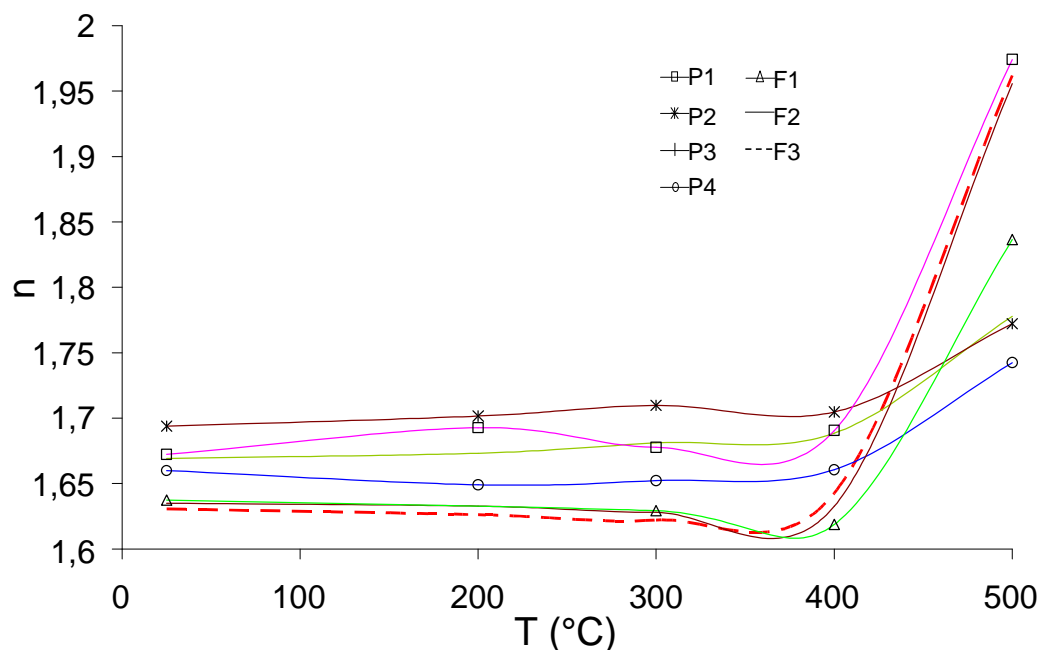


Fig II.28 : Evolution de l'indice de réfraction avec la température de recuit des films dont les compositions sont rassemblées dans le tableau II.5. Les films sont déposés sur des lames de verre.

IV-3) Evolution de la conductivité ionique.

Dans le cadre de cette étude, la propriété la plus importante à déterminer est la conductivité ionique des couches synthétisées. Les diagrammes d'impédance obtenus à température ambiante à l'aide de l'analyse spectroscopique en mode coplanaire (Chapitre I-B : § IV) présentent l'allure de la courbe de la figure II.29. Plusieurs contributions sont

observées. Ceci n'a, à notre connaissance, jamais été relevé dans le cas des conducteurs ioniques amorphes. En effet, ils sont dépourvus de joints de grains et sont, par conséquent, sensés donner lieu à l'apparition d'une seule contribution sur le diagramme de Nyquist. Nous supposons que l'analyse coplanaire, en dilatant l'échelle d'observation des phénomènes, permet de mettre en évidence des contributions qui ne sont pas relevées habituellement. Afin de déterminer les valeurs de conductivité ionique, les résistances associées aux diverses contributions ont été estimées en ajustant les portions de courbes par des arcs de cercle à l'aide du logiciel Z View ®.

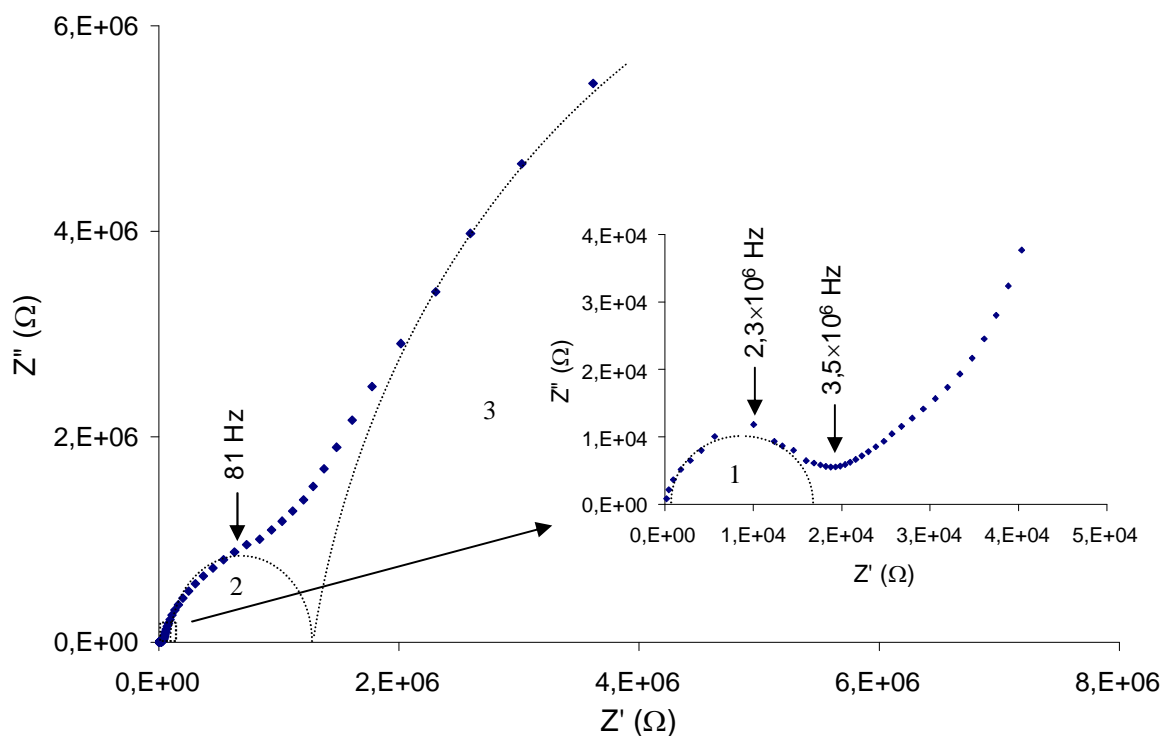


Fig II.29 : Diagramme d'impédance de Nyquist de l'échantillon F3. La mesure est réalisée à 388 °C et permet de distinguer trois contributions. Substrat :Si ; protections en B_xC_yN .

IV-3-a) Comportement en température.

Un suivi des valeurs de conductivité ionique en fonction de la température a été réalisé sur l'échantillon F2 (voir tableau II.5), les résultats obtenus sont reportés sur la figure II.30. Cinq contributions distinctes ont été observées avec des fréquences de relaxation évoluant

avec la température. Elles disparaissent et apparaissent indépendamment les unes des autres selon la température considérée. Les contributions hautes fréquences deviennent non mesurables à partir d'une certaine température du fait des limites fréquentielles du spectromètre d'impédance. Les contributions basse fréquence offrant des valeurs sur une plage de températures suffisamment importante ($10\text{-}10^5$ Hz et 0-1 Hz) présentent une marche dans la courbe de conductivité. Les courbes de conductivité ne présentant pas ici de segments pour des domaines de températures suffisamment étendus, il serait hasardeux de calculer des énergies d'activation. Le type de comportement associé aux contributions basse fréquence a déjà été relevé dans les NASICON massifs polycristallins pour lesquels une contribution est attribuée à la phase amorphe présente aux joints de grains (fig II.31) [42]. Il est observé dans ce cas après déconvolution du demi cercle haute fréquence d'un spectre d'admittance.

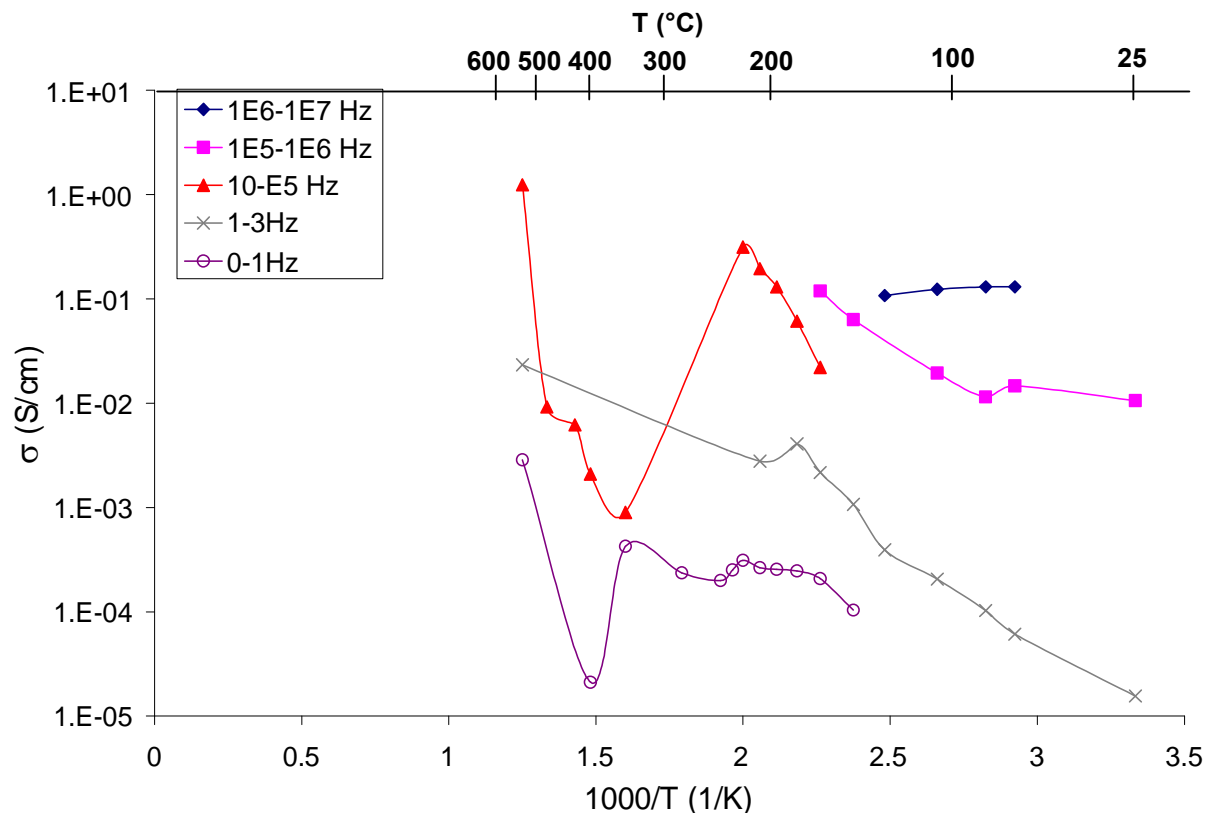


Fig II.30 : Evolution avec la température des conductivités ioniques associées aux différentes contributions relevées pour l'échantillon F2. Substrat : Si ; protections en B_xC_yN .

Il est connu que la représentation en admittance amplifie le comportement à haute fréquence en comparaison de la représentation en impédance [15]. L'accès à ce type de comportement demande donc une amplification du signal d'impédance. La configuration de

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

mesure coplanaire permet, par le biais d'une longueur importante de conducteur en comparaison de sa section, de dilater le spectre d'impédance par rapport à une configuration transverse ou "sandwich". Certaines des différentes contributions que nous observons pourraient, ainsi, correspondre à des éléments du comportement global de la phase amorphe observé par Bogusz et al [42]. Néanmoins, ils n'attribuent pas de contribution de basse fréquence à la phase amorphe. De fait, il n'est pas possible d'assimiler de façon certaine les phénomènes observés pour la phase amorphe d'un échantillon polycristallin massif à ceux de nos films minces amorphes.

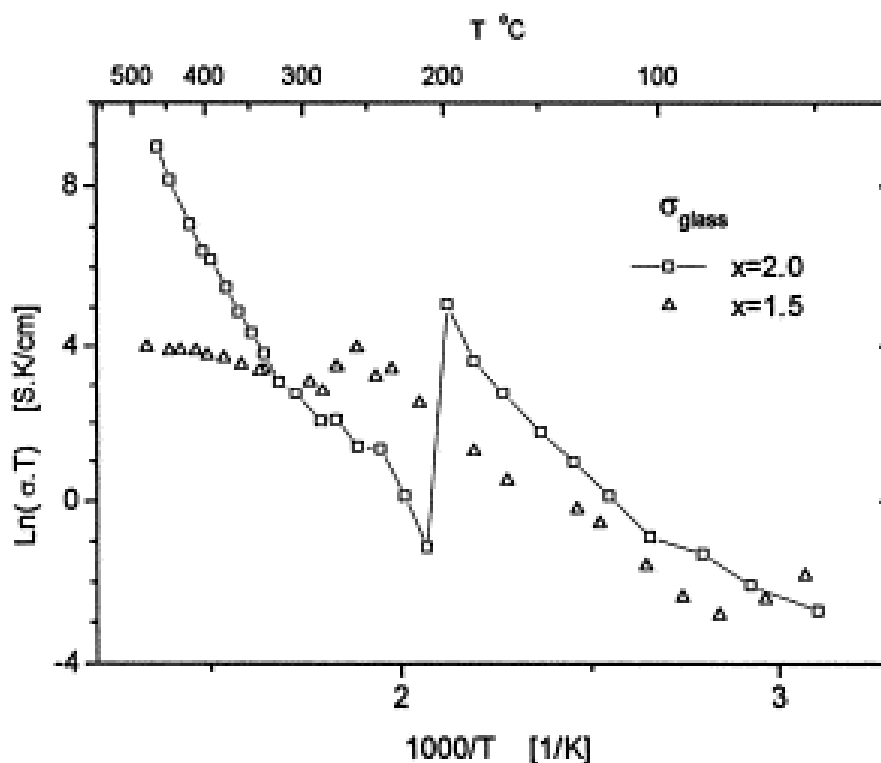


Fig II.31 : saut de conductivité de la contribution haute fréquence (spectre d'admittance) attribuée à la phase amorphe d'un NASICON polycristallin [42].

Il est remarquable que le saut de propriétés de conduction se manifeste dans un domaine de température proche de celui pour lequel des modifications optiques et électriques ont été observées. Bogusz et al [42] attribuent ce saut de propriétés électriques à des contraintes de dilatation induites par la transition structurale monoclinique – rhomboédrique de la partie cristalline de leurs échantillons. La présente analyse va à l'encontre de cette hypothèse puisqu'aucune trace de NASICON cristallisé n'a été détectée et n'est supposée se

former dans nos échantillons bruts d'élaboration. Cet effet semble donc bien imputable, dans notre cas, à une réorganisation structurale de la phase amorphe à basse température. Il est par conséquent intéressant d'observer l'évolution de la conductivité du sodium lors d'un cyclage thermique puisqu'une montée à une température suffisamment élevée doit induire des phénomènes structuraux irréversibles.

IV-3-b) Comportement en cours de cyclage thermique.

Afin d'étudier le comportement en cyclage thermique, la contribution de moyenne fréquence (notée 2 sur la fig II.29) de l'échantillon F3 a été sélectionnée du fait de sa présence sur une large gamme de température (fig II.32).

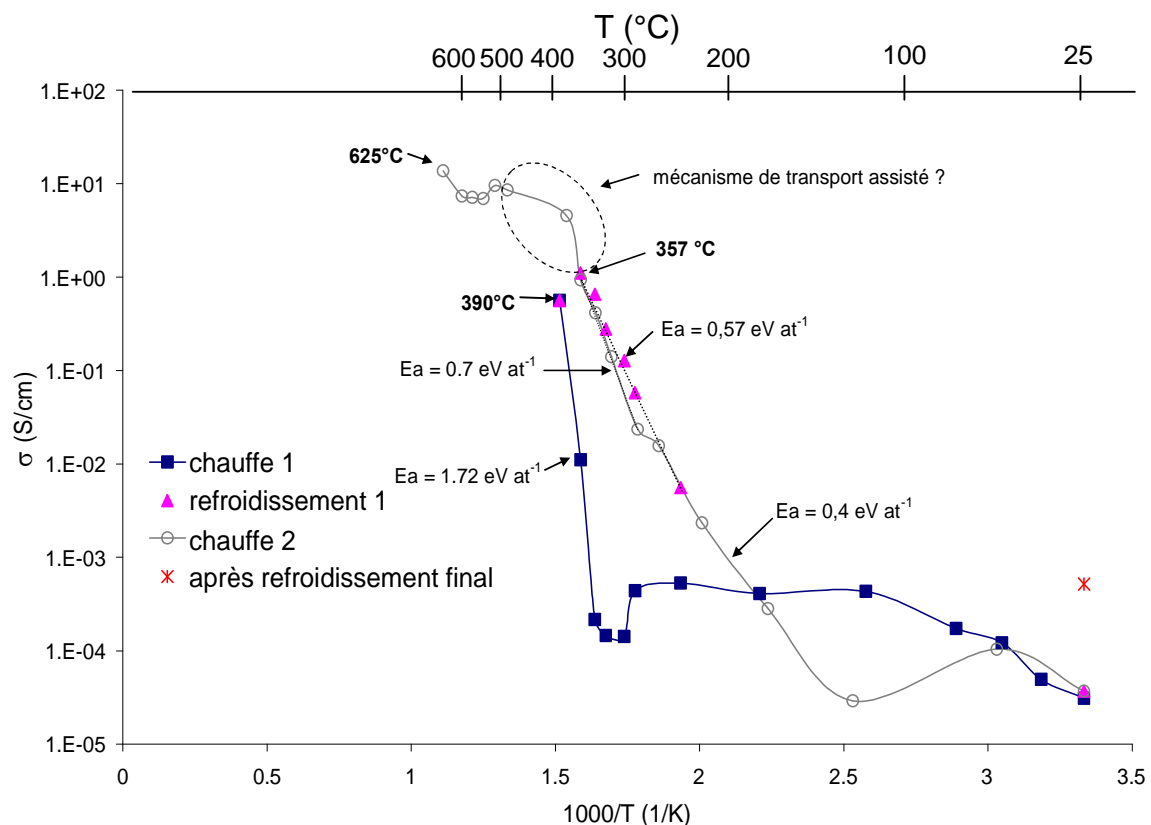


Fig II.32 : Evolution de la conductivité ionique (contribution moyenne fréquence) de l'échantillon F3 lors d'un cyclage thermique. Substrat : Si ; protection en B_xC_yN .

La première montée en température jusqu'à 390°C est caractérisée par une marche au voisinage de 300°C avec une faible énergie d'activation (non quantifiable précisément) pour les températures inférieures et une très forte énergie d'activation au-delà de cette température (1.72 eV at⁻¹). La présence des barrières de diffusion de part et d'autre du revêtement

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

permettent d'affirmer que cet effet ne trouve pas son origine dans l'extraction du sodium. Le refroidissement qui suit mène à une valeur de la conductivité à température ambiante très proche de la valeur initiale de $3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Cependant le chemin emprunté lors du refroidissement est différent du chemin au chauffage. Le fait que la courbe correspondant au deuxième chauffage se superpose avec les points mesurés pour ce premier refroidissement montre qu'une transformation irréversible s'est produite. L'énergie d'activation au niveau des portions linéaires des courbes de refroidissement et de seconde chauffe est relativement faible ($0,4 < E_a < 0,7 \text{ eV at}^{-1}$) et se rapproche de celle d'un NASICON massif cristallisé ($E_a = 0,24 \text{ eV at}^{-1}$). De plus la "transition" relative au comportement électrique du deuxième chauffage est déplacée vers les basses températures. La température de 390°C est proche des températures d'augmentation de l'indice de réfraction (fig II.28) et de début d'extraction importante du sodium en absence de protection (fig II.23). Ceci laisse supposer qu'un phénomène de réorganisation du "réseau" des ions Na^+ s'opère en dessous de 390°C pour cet échantillon. La partie curviligne de la courbe de chauffe finale pourrait correspondre à un changement de mécanisme de conduction d'un mode de transport activé vers un mode assisté [11]. Ce type de comportement se rencontre dans les conducteurs amorphes polymères au dessus de T_g . Ceci suggère une température de transition vitreuse proche de 350°C pour l'échantillon F3. Cette remarque doit être prise avec précaution car ce type de comportement nécessite un passage à l'état liquide visqueux partiel (fusion d'un sous réseau par exemple) ou total du film. Pour les verres minéraux ce comportement n'a été rencontré que dans le cas du composé $0,7 \text{ AgI}-0,3 \text{ Ag}_2\text{MoO}_4$ [15]. Il est néanmoins possible qu'il constitue une étape préalable à la cristallisation du film.

A température ambiante et après le chauffage à 625°C , seules les deux contributions "haute" et "moyenne" fréquences subsistent (notées 1 et 2 sur la figure II.29). La conductivité calculée sur la base de la contribution moyenne fréquence à fortement augmentée puisqu'elle atteint $5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette valeur est légèrement inférieure à celle d'un NASICON massif cristallin ($x=2$). Ainsi, un chauffage à 625°C permet une évolution importante de la phase amorphe et éventuellement une micro cristallisation indétectable par diffraction des rayons X.

Conclusion.

Les réseaux hôtes de type NASICON $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($1,6 < x < 2,4$) présentent toutes les propriétés requises pour une utilisation comme électrolyte pour la migration des ions Na^+ dans les systèmes électrochromes. Ils sont intéressants sous une forme cristallisée (NASICON) ou vitreuse (NASIGLAS).

Une exploration des techniques de synthèse classiques de couches minces céramiques par pulvérisation cathodique a montré les limites de ces voies pour l'obtention de films NASICON. La pulvérisation simultanée d'une cible métallique d'alliage Zr-Si en mode DC pulsé (20 KHz) et d'une cible Na_3PO_4 en mode DC pulsé haute fréquence (environ 300 kHz) sous atmosphère Ar- O_2 permet une synthèse reproductible de films de composés NASICON ou NASIGLAS. Cependant une attention particulière doit être portée au contrôle des paramètres électriques de la décharge pour la pulvérisation de la cible céramique. De plus l'obtention de films optiquement transparents requiert l'usage de protections adaptées des éléments polarisés contre les contaminations (Fe et F).

Les films bruts d'élaboration sont tous amorphes et cristallisent dans une structure caractéristique des réseaux hôtes NASICON lors de recuits autour de 700°C. Une réorganisation à basse température de la phase amorphe a été identifiée par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman. Elle semble être à l'origine de modifications significatives des propriétés électriques et optiques observées dans la même gamme de température. Le comportement électrique (conductivité ionique) se caractérise par la présence de plusieurs contributions dans l'état amorphe. Les valeurs mesurées à température ambiante, dans les cas les plus défavorable (contributions basses fréquences), varient de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, dans l'état brut d'élaboration, à $5.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ après recuit à 625°C. Ces données sont en accord avec les valeurs attendues pour ces composés lorsque le degré d'organisation de la phase amorphe augmente.

Références bibliographiques du chapitre II.

[1] **F.Alcaide, P-L.Cabot, E.Brillas**

Fuel cells for chemicals and energy cogeneration

Journal of Power Sources 153 (2006) 47-60.

[2] **A. Hetznecker, H. Kohler, U. Guth**

Enhanced studies on the mechanism of gas selectivity and electronic interactions of SnO₂/Na⁺ ionic conductors

Sensors and Actuators B (2006). SOUS PRESSE.

[3] **S. Bebelis, M. Makri, A. Buekenhoudt, J. Luyten, S. Brosda, P. Petrolekas, C. Pliangas, C.G. Vayenas**

Electrochemical activation of catalytic reactions using anionic, cationic and mixed conductors

Solid State Ionics 129 (2000) 33-46.

[4] **TOKAÏ RICA BREVET EP 0652462.**

[5] **MURAKAMI BREVET EP 1394198.**

[6] **MURAKAMI BREVET EP 1420287 A1.**

[7] **R.C.T. Slade, J. Barker, T.K. Halstead**

Protonic conduction and diffusion in the hydrous oxides V₂O₅·nH₂O, Nb₂O₅·nH₂O, Ta₂O₅·nH₂O and CeO₂·nH₂O

Solid State Ionics 24 (1987) 147-153.

[8] **Kishimoto, Nanda, Kudo**

Spin-coated Ta₂O₅·nH₂O films derived from peroxo poly-tantalate solution

Solid State Ionics 40-41 Part 2 (1990) 903-905

[9] **H.Y.-P. Hong**

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

Crystal structures and crystal chemistry in the system $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$

Mat.Res.Bull.11,173 (1976)

[10] J.B. Goodenough, H.Y.-P. Hong , J.A. Kafalas

Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures

Mat. Res. Bull. 11(1976), 203-220.

[11] Ph. Colomban

Orientational disorder, glass/crystal transition and superionic conductivity in NASICON

Solid State Ionics 21 (1986) 97-115

[12] H. Pertuis, Ph. Colomban

Well densified Nasicon type ceramics elaborated using sol-gel process and sintering at low temperatures

Mat. Res. Bull. 19 (1984), 621-631

[13] K.D. Kreuer, U. Warhus

Nasicon Solid Electrolytes Part IV: Chemical durability

Mat.Res.Bull., Vol.21(1986), 357-363

[14] Ph.Colomban, E. Mouchon

Phase transition in, thermal history and expansion of NASICON, solid solution and lithium derivative ceramics and of SIC (mullite) fibers-NASICON composites

Solid State Ionics 73 (1994), 209-220

[15] C.Déportes, M.Duclot, P.Fabry, J.Fouletier, A.Hammou, M.Kleitz, E.Siebert, J.L.Souquet

Electrochimie des solides, Presses Universitaires de Grenoble, (1994) ISBN 2.7061.0585.1,

51

[16] J.J.Didisheim, E.Prince, B.J.Wuensch

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

Neutron Rietveld analysis of structural changes in NASICON solid solutions $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ at elevated temperatures: $x = 1.6$ and 2.0 at $320^\circ C$

Solid State Ionics 18 & 19 (1986) 944-958.

[17] **J.P. Boilot, G. Collin, Ph. Colomban**

Relation Structure-Fast Ion Conduction in the NASICON Solid Solution

Journal of Solid State Chemistry 73 (1988) 160-171

[18] **Fiche JCPDS 33-1314**

[19] **G.Collin, JP.Boilot**

NASICON MATERIALS dans Superionic Solid and Solid Electrolytes (Recent Trends),

Academic Press, London (1989), 227-263

[20] **H.Kohler, H.Schultz, O.Menilkov**

Composition and conduction mechanism of the NASICON structure. X-Ray diffraction study on two crystals at different temperatures

Mat.Res.Bull. Vol. 18 (1983), 1143-1152

[21] **D.Tran Qui, J.J.Capponi, M.Gondrand, M.Saïb, J.C.Joubert, R.D.Shannon**

Thermal expansion of the framework in Nasicon-type structure and its relation to Na^+ mobility

Solid State Ionics 3/4 (1981), 219-222

[22] **J.R.Dygas, M.E. Brodwin**

Frequency-dependent conductivity of NASICON ceramics in the microwave region

Solid State Ionics 18-19 (1986) 981-986

[23] **Fiche JCPDS 35-412**

[24] **T.Feist, P.K.Davies, E.Vogel**

The energetics of phase transitions in the system $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, $1.9 \leq x \leq 2.5$

Thermochimica Acta, 106 (1986) 57-61

[25] U. von Alpen

Phase transition in NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$)

Mat.Res.Bull. 14 (1979) 1317-1322

[26] S.H.Jacobson, M.A. Ratner, A.Nitzan

Stoichiometry-dependent conductivity in framework ionic conductors

Physical Review B, Volume 23, Number 4, 1580-1583

[27] J.W.Høj, J.Engell

Superconducting glass in the system $Na_2O-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$

Materials Science and Engineering, B14 (1992) 231-234

[28] A.Niyompan, D.Holland

NASIGLAS structure and properties

Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 709-714

[29] G.Ennas, A.Musini, G.Piggaluga, G.Pinna, M.Magini

Short-range order in a NASIGLAS sample by X-ray diffraction

Chemical Physics Letters 141 (1987) 143-148

[30] N.Poignet

Elaboration et caractérisation de couches pour microcapteurs électrochimiques à base de NASICON

Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble (1997)

[31] LM. Cormier, F.Ma, S.T. Bah, S. Guétré, M.Meunier, M. Paleologou et A.Yelon

Sodium Salt-Splitting Performance of a Novel Ceramic-Polymer Composite Cation-Selective Membrane

Journal of The Electrochemical Society, 149 (1) (2002) D21-D26.

[32] Th.Lang, M.Caron, R. Izquierdo, D.Ivanov, J.F. Currie, A. Yelon

CHAPITRE II : Le conducteur ionique

Material characterization of sputtered sodium-ion conductive ceramics for a prototype CO₂ micro-sensor

Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 31, Issues 1-2, February 1996, Pages 9-12.

[33] Fiche JCPDS 01-071-0991

[34] T.Yamazaki, K. Matsuda, H.Nakatami

Effect of Angular Distribution of Ejected Atoms from a Target on the Uniformity of Thickness and Composition of MoSi_x Sputtering Films

Jpn. J. Appl. Phys. 29, (1990) 1304-1309

[35] M.Meunier, R.Izquierdo, L.Hasnaoui, E.Quenneville, D.Ivanov, F.Girard, F.Morin, A.Yelon, M.Paleologou

Pulsed laser deposition of superionic ceramic thin films: deposition and applications in electrochemistry

Applied Surface Science 127-129 (1998) 466-470

[36] O.Knacke, O.Kubaschewski, K. Hesselmann

Thermo-chemical properties of inorganic substances, 2nd edition (1991) (tome II) ISBN 3-540-54014-8

[37] S.M.Rossnagel, H.R.Kaufman

Current-voltage relations in magnetrons

J.Vac.Sci.Technol.A6 (2), (1988) 223-229

[38] J.F.Brice, B.Majidi, H.Kessler

Contribution to the Study of Ionic Conductivity in the Orthophosphate Na₃PO₄

Mat.Res.Bull. 17 (1982) 143-150

[39] A.Ghule, N.Baskaran, R.Murugan, H.Chang

Phase transformation studies of Na₃PO₄ by thermo-Raman and conductivity measurements

Solid State Ionics 161 (2003) 291-299

[40] **O.Tillement, J.Angenault, J.C. Couturier, M.Quarton**

Mixed conductivity of the NASICON phase $Na_{2+x+y}Zr_{1-y}Fe^II_xFe^II_{1-x+y}(PO_4)_3$

Solid State Ionics 44 (1991) 299-303

[41] **F.Perry**

Communication personnelle

[42] **W.Bogusz, F.Krok, W.Piszczałowski**

Particular features of admittance spectra of polycrystalline NASICON samples

Solid State Ionics 119 (1999) 165-171

Chapitre 3...

Introduction

Valider le concept d'un dispositif électrochrome basé sur un électrolyte solide de type NASICON nécessite de tester le comportement d'empilements plus ou moins aboutis. D'autre part, dans l'éventualité d'une industrialisation future, il est nécessaire de maîtriser la synthèse de chacun des éléments du système, à savoir l'électrolyte, mais également les électrodes et le matériau électrochrome. Enfin, il est nécessaire d'obtenir une homogénéité surfacique du comportement. Cette partie vise à étudier ces différents points et tente de répondre à ces attentes.

Dans un premier temps nous nous intéressons aux caractéristiques du matériau d'électrode ZnO : Al puis à l'influence des paramètres de synthèse sur ses propriétés structurales, optiques et électriques. Les évolutions observées sont commentées et interprétées.

Ensuite, nous procédons à une étude succincte de l'influence des paramètres d'élaboration sur le comportement du matériau électrochrome WO₃.

Enfin, nous présentons et commentons les résultats relatifs aux tests d'empilements. De façon à s'affranchir des éventuels problèmes de reproductibilité et d'homogénéité du comportement des électrodes nous avons choisi de réaliser les empilements sur un support commercial en PET revêtu d'ITO de résistivité calibrée. De même, lorsque l'ajout d'une seconde électrode est nécessaire pour réaliser un empilement complet, notre choix se porte sur une couche d'or nanométrique (transparente). Ainsi, les empilements existent selon deux configurations : ITO-WO₃-Nasicon et ITO-WO₃-Nasicon-Or.

PARTIE A

Caractéristiques et synthèse d'électrodes ZnO : Al

I) Caractéristiques de ZnO : Al

ZnO est un matériau important d'un point de vue technologique puisqu'il possède l'un des coefficients de couplage électromécanique les plus importants parmi les composés non ferroélectriques. Il est ainsi largement utilisé comme transducteur dans les dispositifs à onde acoustiques de surface (SAW) [1].

Il suscite également un intérêt important, à l'état dopé, du fait de sa capacité à présenter simultanément une bonne transparence optique dans le domaine du visible et une faible résistivité électrique. En effet, hautement résistif à l'état pur, sa conductivité peut être améliorée en substituant une partie des atomes de zinc par des éléments de valence différente (Si, Ga, Al, ...) qui induisent un comportement semi-conducteur (généralement de type n) [2]. La conductivité peut ainsi atteindre des valeurs proches de 10^4 S.cm^{-1} , comparables à celle des ITO (Indium doped Tin Oxide) et FTO (Fluorine doped Tin Oxide) ; ceci fait des ZnO dopés des candidats intéressants pour une utilisation comme électrodes transparentes au sein des systèmes électro-optiques (écran plats, cellules solaires,...). Ils présentent en effet divers avantages tels qu'un coût relativement faible, une stabilité environnementale à long terme ainsi qu'une faible toxicité.

La synthèse sous forme de films minces de ce type d'électrodes transparentes à partir de la technique de pulvérisation cathodique a été largement étudiée [2-5] ; l'optimisation des conditions expérimentales permet l'obtention simultanée de bonnes propriétés de conduction et de transparence. Cependant, aucune donnée n'est disponible quant à la possibilité de fabriquer ces films avec des propriétés électriques et optiques homogènes sur de larges surfaces malgré la directivité de l'émission des espèces en pulvérisation cathodique. Nous proposons dans ce qui suit une investigation détaillée de cette possibilité ainsi qu'une étude de l'influence des paramètres d'élaboration sur la structure des films.

II) Synthèse d'électrodes ZnO : Al

II-1) Conditions expérimentales

Les films sont synthétisés sous atmosphère réactive Ar-O₂, avec la configuration à deux cibles et porte-substrats rotatif, par co-pulvérisation d'une cible Zn et d'une cible Al. Le débit d'argon est fixé à 20 sccm, le débit d'oxygène est variable. Deux distances de tir de 50 et 60 mm, identiques pour les deux cibles, sont explorées. La cible en Zn est pulvérisée en mode DC avec une intensité de 0,1 A alors que l'aluminium est pulvérisé en mode DC pulsé (50 KHz) avec une intensité de 0,4 A.

La figure III-1 montre l'évolution de la pression partielle d'oxygène et de la tension avec le débit d'oxygène lorsqu'une décharge de 0,1 A est initiée à partir de la cible Zn. L'absence de variation brusque de pression met en évidence la stabilité et la faible réactivité du zinc vis-à-vis de l'oxygène.

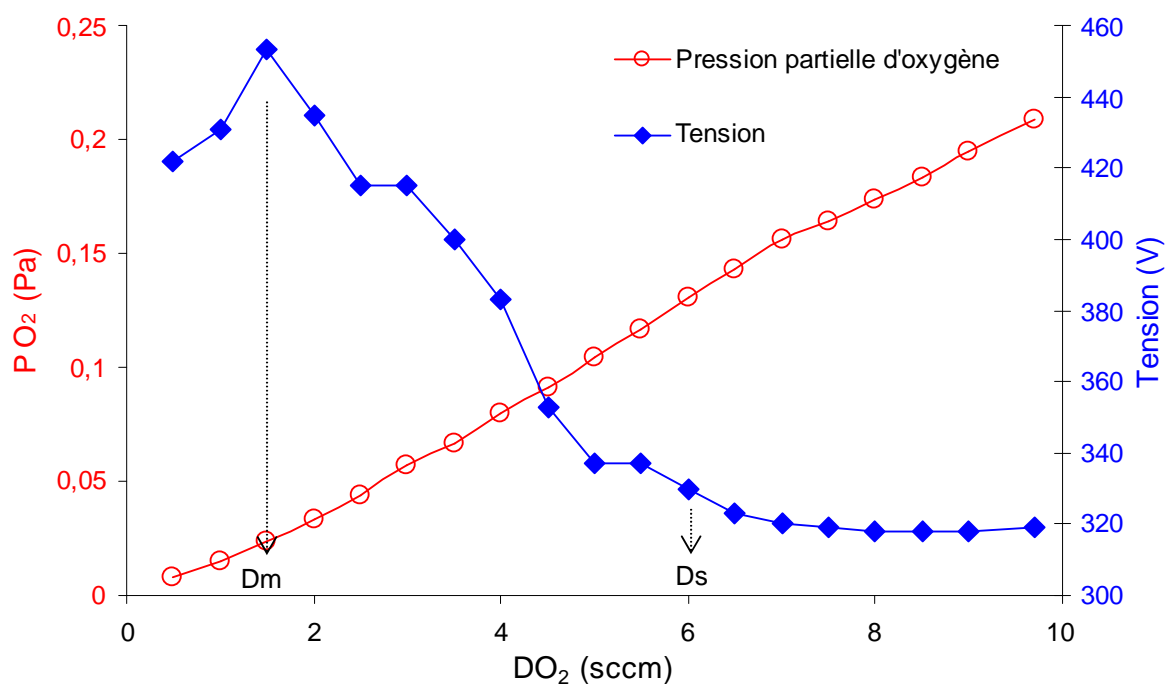


Fig III-1 : Evolution de la tension de décharge et de la pression partielle d'oxygène lors de la pulvérisation d'une cible en zinc. Dm : débit correspondant à une modification significative des propriétés de surface de la cible ; Ds : débit d'empoisonnement total de la cible

Un pic de tension est observé pour une valeur de débit d'oxygène de 1,5 sccm (Dm). Il peut être attribué à une modification significative de l'état physicochimique de la surface de la cible. La tension chute ensuite pour atteindre la stabilisation relative à l'empoisonnement total de la cible lorsque le débit est supérieur à 6,5 sccm O₂ (Ds). Dans le cas de systèmes réactifs, la synthèse du composé d'état d'oxydation d'équilibre s'effectue à proximité du débit

correspondant au pic de tension. Etant donnée la faible réactivité du système les débits à appliquer sont plus élevés et logiquement compris entre D_s et D_m .

La vitesse de dépôt a été mesurée dans la zone de débit intéressante pour l'étude des comportements électrique et optique. Son évolution peut être visualisée sur la figure III-2 pour les deux distances cible-substrats considérées. Les mesures ont été réalisées pour les échantillons placés sur la circonférence du porte-substrats, face à l'axe des magnétons ($D_{aps} = 60$ mm) de façon à minimiser l'influence de D_{cs} sur l'incidence moyenne des espèces.

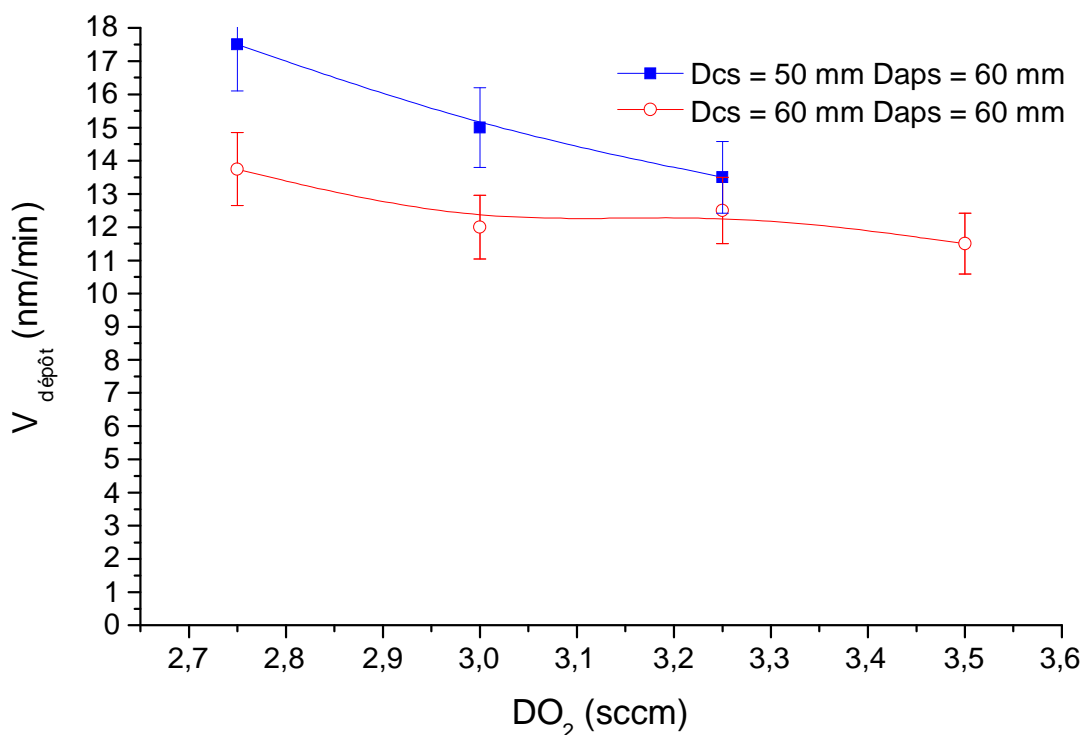


Fig III-2 : Evolution de la vitesse de dépôt avec le débit de gaz réactif lors de la co-pulvérisation réactive d'une cible en zinc ($I_{Zn} = 0,1A$) et d'une cible en aluminium ($I_{Al} = 0,4$ A).

Il est logique d'observer une vitesse de dépôt plus faible lorsque D_{cs} augmente puisque le flux d'espèces au niveau des substrats et en provenance de la cible est d'autant plus élevé que D_{cs} est faible.

II-2) Propriétés des films bruts d'élaboration

II-2 a) Comportements électriques et optiques

Afin de mettre en évidence le comportement et l'homogénéité électriques, des mesures de conductivité électronique ont été effectuées en faisant varier Daps pour les différentes valeurs de débit explorées et les deux distances de tir considérées (fig III-3 a et c).

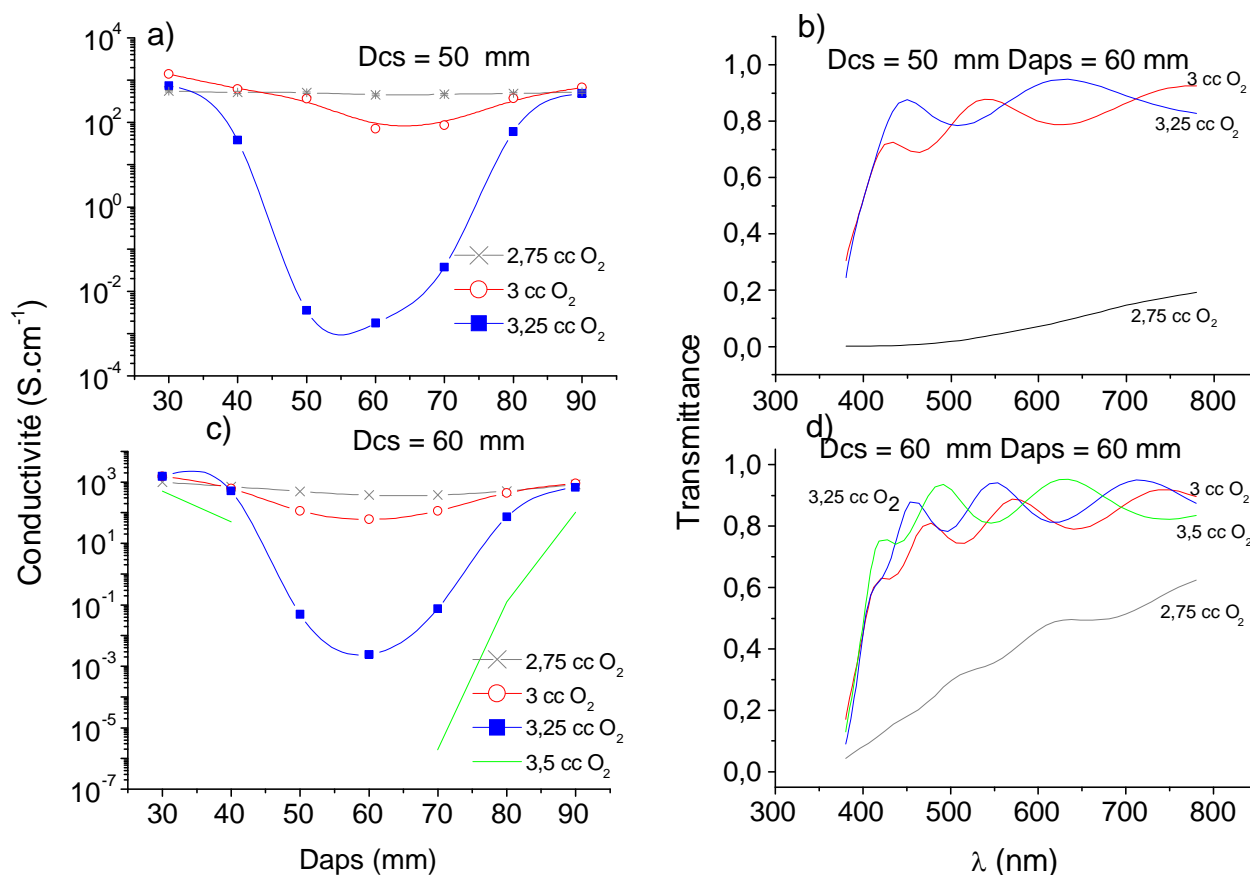


Fig III-3 : Evolution de la conductivité électronique avec la position des échantillons pour différentes valeurs de débit d'oxygène pour Dcs=50 mm (a) et 60 mm (c). Courbes de transmittance optique des échantillons placés face à l'axe des magnétrons pour Dcs=50 mm (b) et 60 mm (d).

Nous observons des propriétés similaires pour les deux distances de tir : une hétérogénéité latérale de la conductivité électronique, avec des valeurs maximales pour les faibles et fortes valeurs de Dam, soit lorsque les échantillons sont éloignés de l'axe des magnétrons. Elle est d'autant plus marquée et la valeur minimale, obtenue face à l'axe des cibles, est d'autant plus faible que le débit d'oxygène est élevé. Cette évolution n'est pas

imputable à la variation d'épaisseur selon Daps puisque la conductivité évolue de façon symétrique autour de Daps = 60 mm alors qu'une décroissance quasi continue de l'épaisseur est observée lorsque Daps augmente (fig III-4).

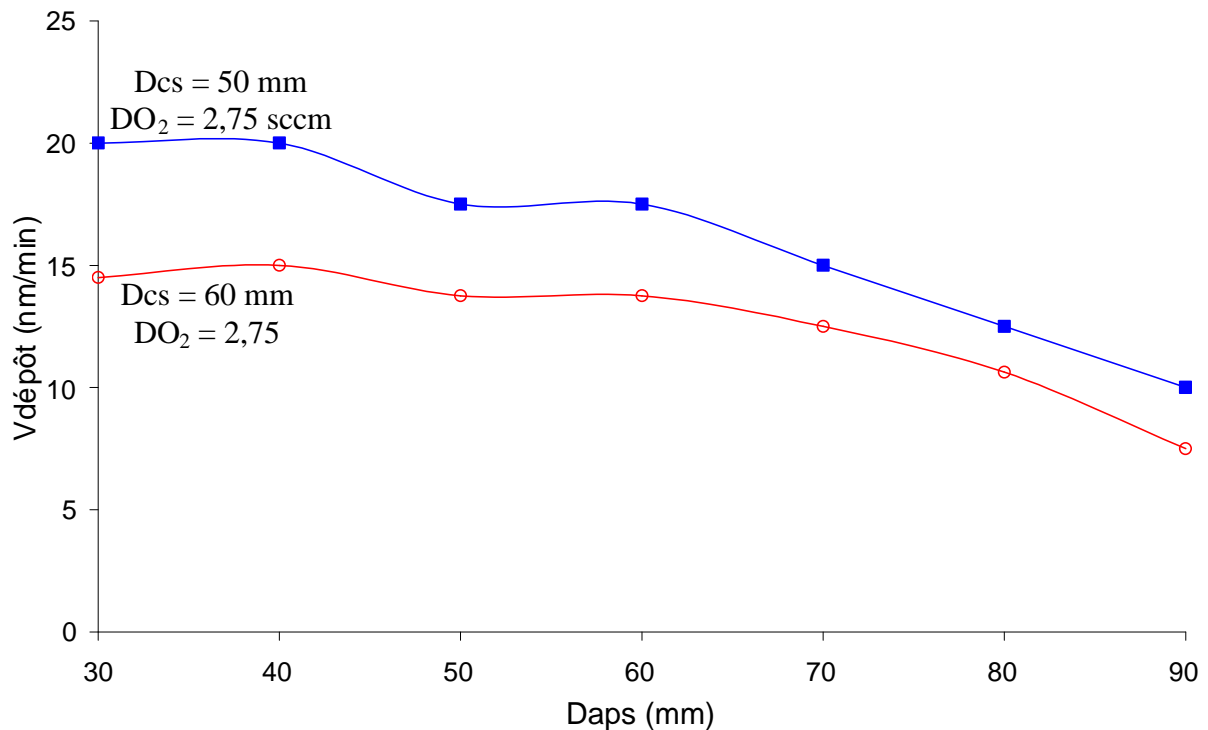


Fig III-4 : évolution de la vitesse de dépôt avec Daps pour deux conditions expérimentales.

La transmittance optique des films (mesurée pour Daps = 60 mm) évolue avec le débit d'oxygène selon une tendance inverse à celle de la conductivité. En effet, elle est d'autant plus importante que le débit est élevé (fig III-3 b et d). Les tendances sont identiques quelle que soit la distance de tir. Ainsi, l'optimisation des films ZnO : Al destinés à jouer le rôle d'électrodes transparentes nécessite donc un compromis entre la transparence et la conductivité dans la plage de débits considérée.

Le comportement observé face à l'axe des magnétrons (Daps = 60 mm) peut, de façon intuitive, être attribué à l'effet de l'état de sous stoechiométrie en oxygène de ZnO. En effet, puisque les films présentent une conduction de type n, la présence de lacunes d'oxygène consécutives à un certain degré de sous stoechiométrie de la structure de ZnO, doit être compensée par l'apparition de charges négatives (électrons) disponibles pour la conduction. Il est ainsi logique d'observer une amélioration des propriétés électriques avec la diminution du débit. Cette libération de charges provoque dans le même temps une diffusion plus importante de la lumière et une diminution de la transparence en comparaison d'un film d'état d'oxydation

maximum. Cependant, l'augmentation de conductivité avec l'éloignement des échantillons par rapport à l'axe des cibles ne répond pas à cette logique du point de vue électrique. En effet, les fortes valeurs de D_{ap} sont associées à une décroissance de l'épaisseur et donc de la vitesse de dépôt. Cette seule considération implique un état d'oxydation plus important dans cette zone [6]. Des travaux sur ZnO non dopé [6] mettent en évidence une évolution non monotone de la conductivité avec le débit d'oxygène. Elle passe par un maximum lorsque la pression correspond à la saturation de la cible ($P_{O_2} = 0,1 \text{ Pa}$) (fig III-5 a et b).

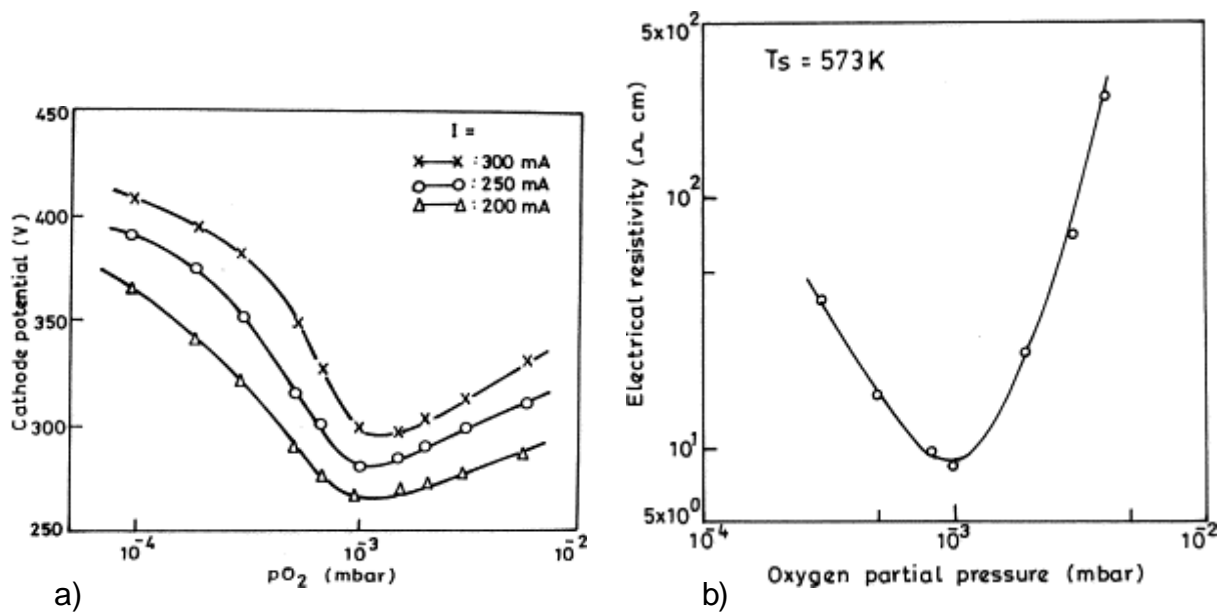


Fig III-5 : évolution du potentiel de cathode d'une cible Zn (a) et de la résistivité (b) de films ZnO avec la pression partielle d'oxygène [6].

Nous observons le même type de comportement pour les échantillons placés loin de l'axe des magnétons ($D_{\text{aps}}=30 \text{ mm}$ et 90 mm), avec un maximum de conductivité pour un débit (et une pression équivalente) inférieur à D_s (fig III-6). L'évolution face à l'axe des magnétons ($D_{\text{aps}}=60 \text{ mm}$) présente une augmentation continue de la résistivité avec le débit d'oxygène. Cette différence de comportement selon la position et en comparaison des résultats de la littérature souligne l'importance de la géométrie du dispositif expérimental et des vitesses de pompage. Les résultats obtenus sur un type de machine ne sont pas directement transposables en cas de changement de réacteur. En outre, la pression de travail très élevée (6 Pa) utilisée par Uthanna et ses collaborateurs [7] doit influencer de façon significative le

comportement. L'énergie des espèces incidentes est nécessairement beaucoup plus faible. Ainsi l'influence de la position des échantillons doit être minimisée.

Une analyse EDS de nos échantillons tend à montrer que la teneur en aluminium varie peu avec Daps. Les mesures, malgré leur faible précision, montrent un enrichissement situé entre 1,3 et 1,8 at % Al. Il paraît peu probable qu'une si faible variation du taux de dopage provoque de telles évolutions du comportement électrique avec Daps.

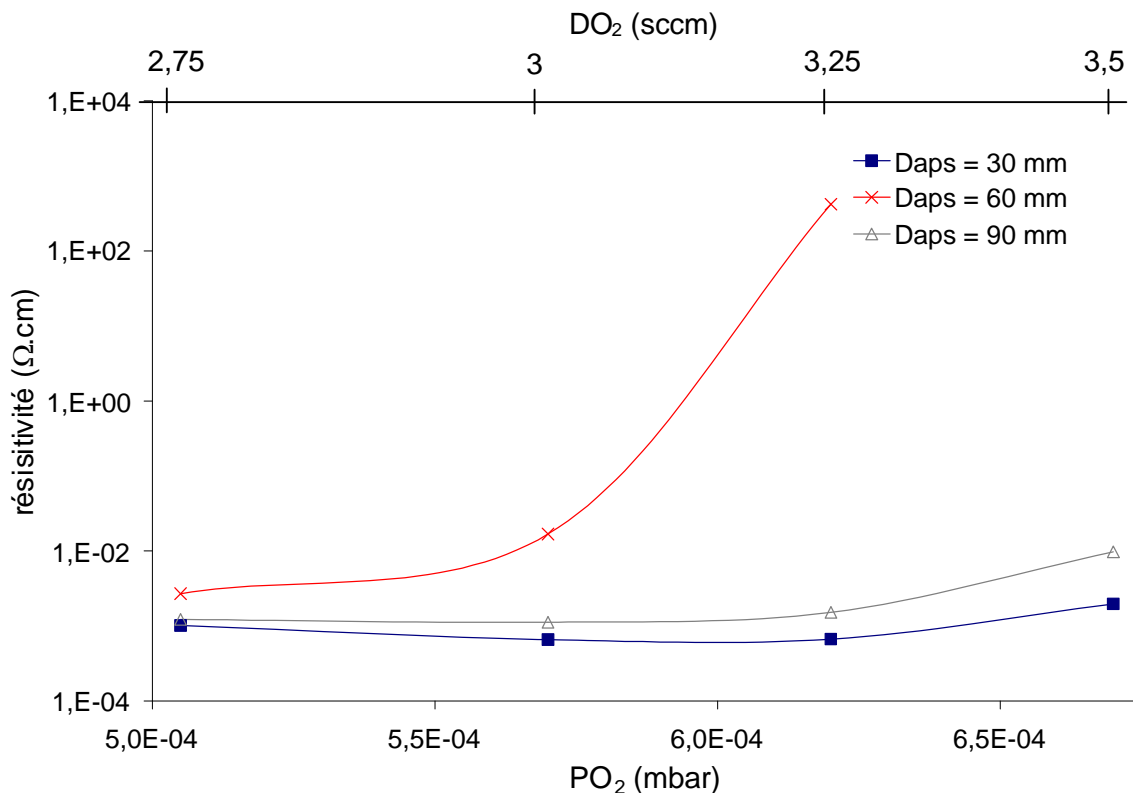


Fig III-6: évolution de la résistivité électrique avec le débit (la pression partielle) d'oxygène pour 3 valeurs de Daps ; Dcs = 60 mm.

Des mesures de résistivité en fonction de la teneur en aluminium ont, par ailleurs, montré que la variation dans la plage de compositions chimiques considérées n'excède pas 25 % [2]. Plusieurs phénomènes sont susceptibles d'expliquer les évolutions observées. Tout d'abord, une évolution du coefficient de collage de l'oxygène peut se produire lorsque Daps varie. En effet, aux faibles distances de tir utilisées le plasma magnétron déséquilibré "lèche" le porte-substrats. La réactivité des espèces doit logiquement être d'autant plus importante que le plasma est dense ou que les échantillons sont placés près de l'axe des magnétrons. Une évolution de l'état de sous stoechiométrie en oxygène et ainsi de la conductivité électrique avec Daps peut résulter de cet effet. La vitesse instantanée de dépôt est également un facteur qui

peut être pris en considération. En effet, plus les échantillons sont placés à proximité de la circonférence correspondant à $D_{aps} = 60$ mm plus le flux d'espèces reçu au moment de leur passage au droit de la cible est élevé. Le temps de migration à la surface du film en croissance, dont ces espèces disposent pour s'organiser, se trouve alors minimisé. Ceci doit se traduire par une augmentation de la densité de défauts et une diminution de la taille de grains.

II-2 b) Evolution structurale

Les propriétés structurales sont également influencées par la position des substrats et par la pression de gaz réactif. En effet, les spectres de diffraction des fig III-7 et III-8 montrent que face à l'axe des magnétons les films croissent de façon différente selon le débit considéré.

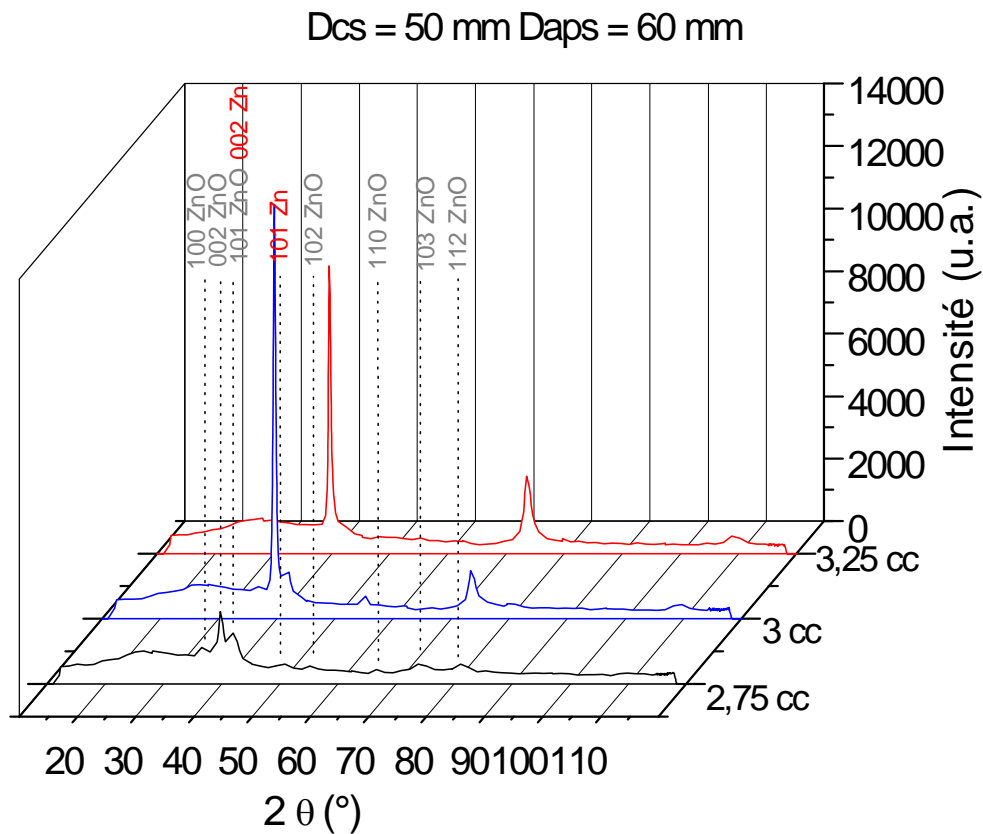


Fig III-7 : Evolution de la structure (diffraction des rayons X) avec le débit d'oxygène pour $D_{cs} = 50$ mm et $D_{aps} = 60$ mm. Diffractogramme réalisé en incidence rasante.

Pour la plus faible valeur de débit, tous les pics caractéristiques de la structure de ZnO sont présents. La structure ne présente pas de texturation particulière. La présence du pic (101) de Zn atteste de la présence de zinc libre pour $D_{cs}=50$ mm ($DO_2 = 2,75$ sccm) et de l'oxydation incomplète de la couche. Lorsque le débit (la pression partielle) d'oxygène augmente, les films présentent une croissance préférentielle selon l'axe c. Pour mettre en évidence sans ambiguïté cet effet il serait intéressant de réaliser une étude en diffraction des rayons X selon une configuration θ - 2θ . Il est généralement admis que les films montrant une bonne transparence et une conductivité élevée croissent en s'auto texturant selon l'axe c, même lorsque le substrat est amorphe [8].

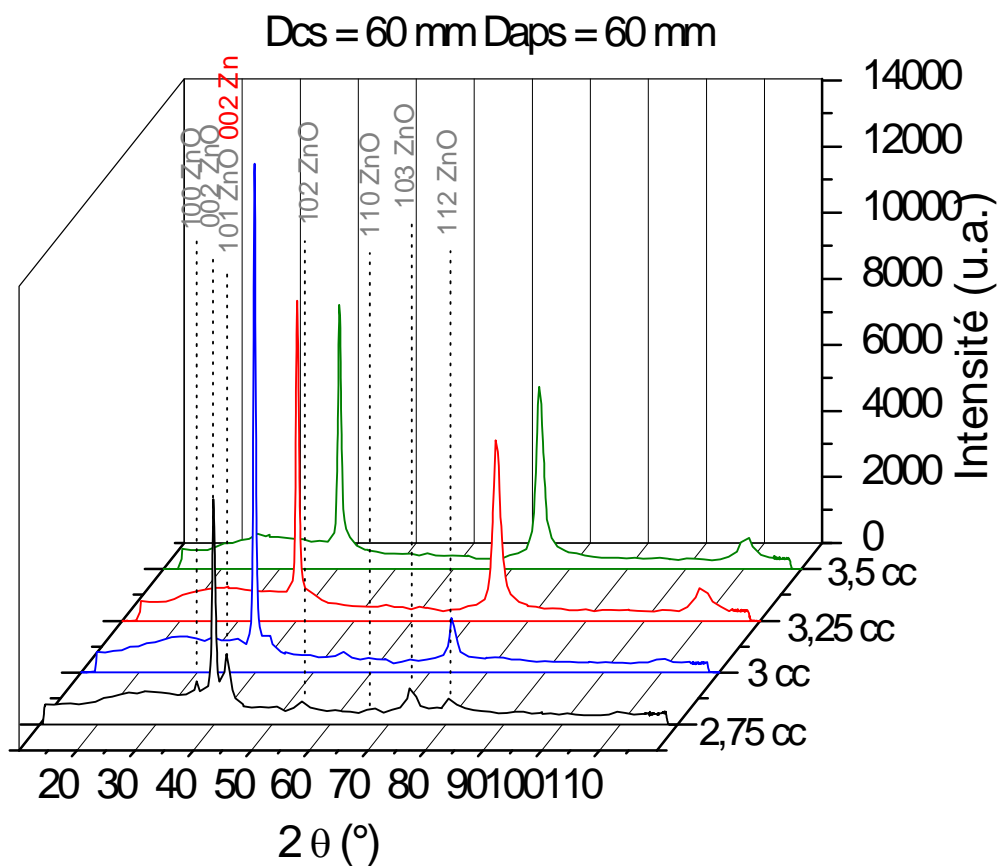


Fig III-8 : Evolution de la structure (diffraction des rayons X) avec le débit d'oxygène pour $D_{cs} = 60$ mm et $D_{aps} = 60$ mm. Diffractogramme réalisé en incidence rasante.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur (LMH) avec le débit d'oxygène (fig III-9) est intéressante à analyser. En effet, les films présentant les microstructures les plus grossières sont

obtenus pour $DO_2=3$ sccm. Ce débit correspond vraisemblablement à la synthèse du dépôt stoechiométrique. La variation de la taille de grains avec DO_2 est plus marquée face à l'axe des magnétons et les grains sont plus fins.

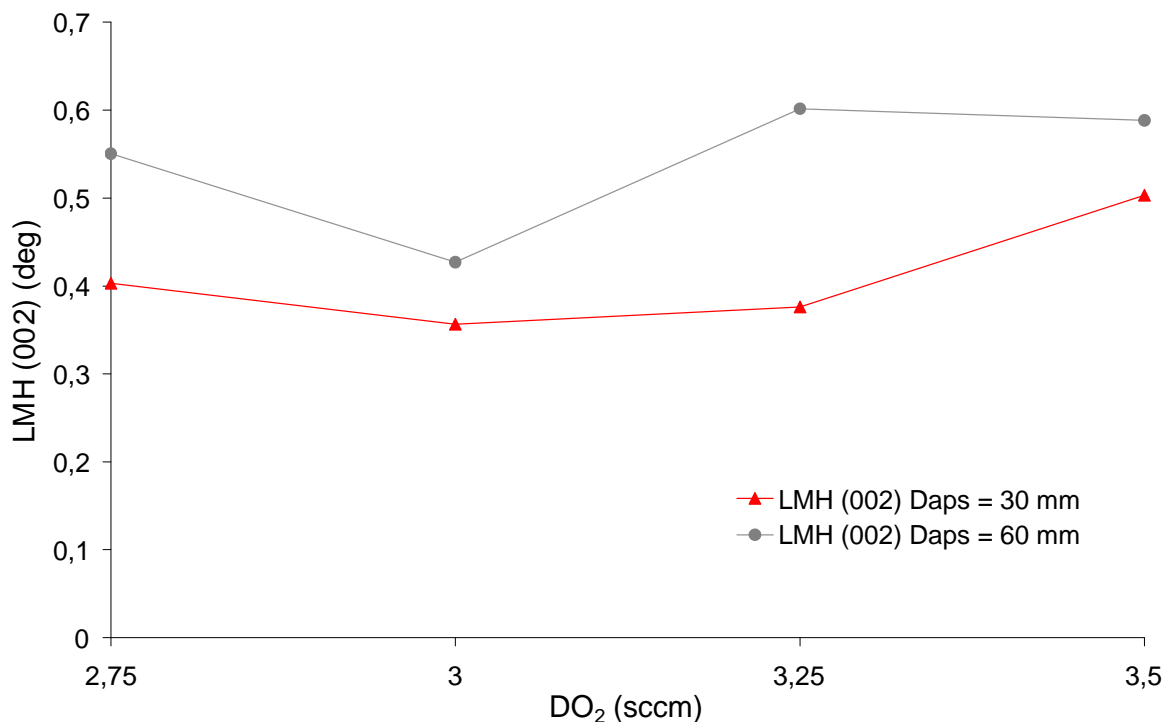


Fig III-9 : Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic (002) de la structure ZnO Würzite avec DO_2 pour deux positions par rapport à l'axe du porte-substrats ($D_{cs} = 60$ mm).

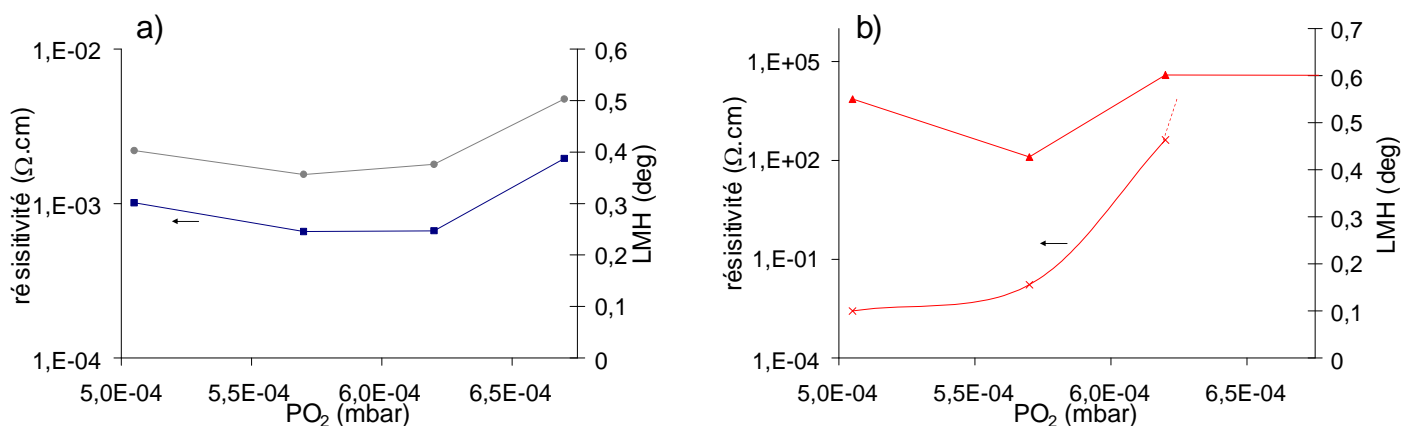


Fig III-10 : Comparaison des évolutions de la résistivité et de la largeur à mi-hauteur avec DO_2 pour $D_{aps}=30$ mm (a) et 60 mm (b). ($D_{cs}=60$ mm).

D'autre part, l'évolution de la résistivité avec le débit d'oxygène corrèle très bien avec LMH pour Daps=30 mm, mais pas pour Daps=60 mm (fig III-10 a et b). Ces observations sont en accord avec les hypothèses posées quant aux influences de la réactivité de l'oxygène et de la vitesse instantanée de dépôts sur la qualité des films. Ceci implique que l'hétérogénéité doit pouvoir être minimisée pour des films synthétisés avec une distance plus élevée entre les cibles et le porte-substrats. La figure III-11 présente l'évolution de la résistivité avec la pression partielle d'oxygène pour une nouvelle distance Dcs=100 mm (cibles Al et Zn) en comparaison du comportement pour Dcs=60 mm face à l'axe des magnétons. Nous observons des comportements proches d'un point de vue qualitatif face à l'axe des magnétons lorsque Dcs varie. Le débit d'oxygène correspondant à l'obtention d'un dépôt transparent est néanmoins plus élevé lorsque Dcs augmente de 60 (DO₂=3sccm) à 100 mm (DO₂=3,25 sccm). Une baisse de réactivité de l'oxygène ainsi qu'une augmentation de la surface de getter peuvent justifier ce dernier point. L'optimum d'homogénéité latérale (exploration par incrément de 0.25 sccm entre 2.75 et 3.75 sccm) est observé au niveau de ces valeurs de débit pour les deux valeurs de Dcs.

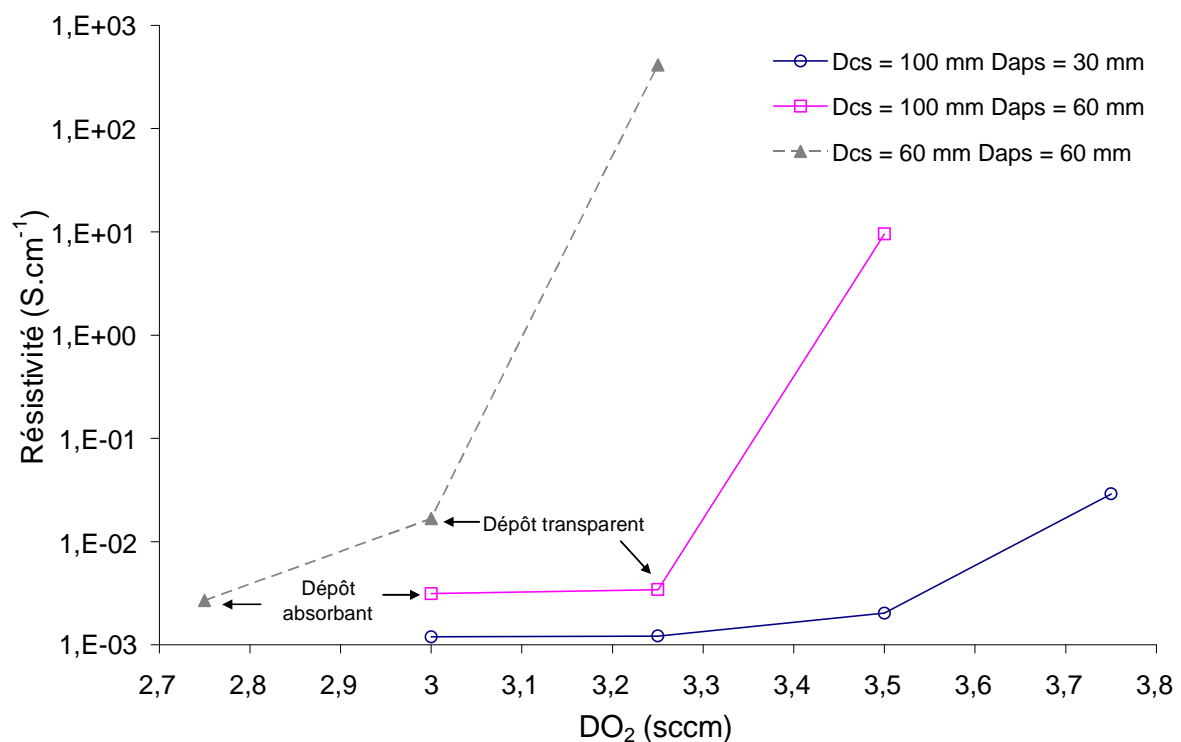


Fig III-11 : Evolution de la résistivité avec le débit d'oxygène pour différentes conditions de synthèse.

Il devient alors intéressant de réaliser une comparaison des homogénéités latérales obtenues dans les deux cas (fig III-12). La plage de distances Daps 30-90 mm pour Dcs=100 mm représente un angle solide α donné par rapport au centre de la cible. Si cet angle solide est maintenu identique pour une valeur plus faible de Dcs, alors la plage relative aux distances Daps se resserre (lignes en pointillés de la figure III-12 pour Dcs=6 cm et un angle solide α). La comparaison des courbes de conductivité, pour les zones situées dans un même angle solide α pour les deux distances Dcs considérées, montre qu'une augmentation de la distance de tir permet d'améliorer l'homogénéité dans une proportion plus importante que le simple effet de variation d'angle solide. De plus un gain important de conductivité est obtenu face à l'axe des magnétrons. Ces remarques tendent à confirmer les hypothèses émises quant aux influences néfastes d'une plus grande réactivité de l'oxygène et d'une vitesse de dépôt instantanée accrue lorsque Daps se rapproche de 60 mm.

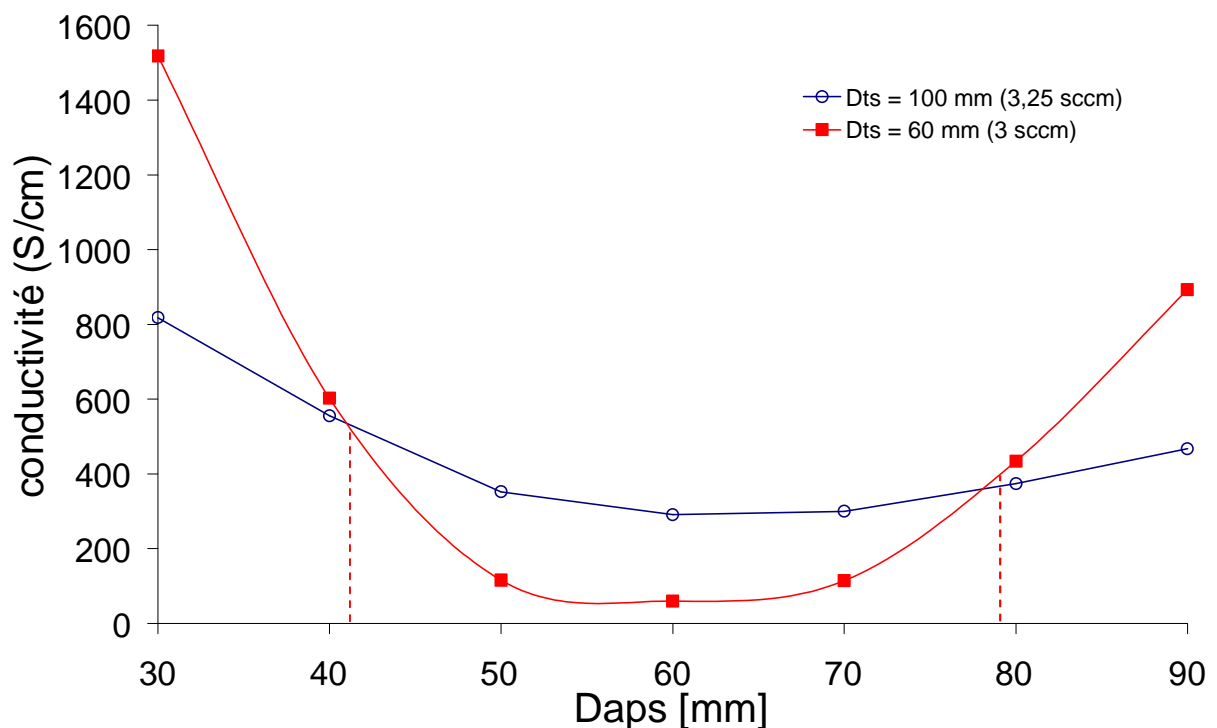


Fig III-12 : Evolutions comparatives de la conductivité avec Daps pour deux distances Dcs et le meilleur compromis transparence-conductivité.

II-3) Influence du recuit.

Des recuits sous air ont été effectués afin de déterminer l'influence du chauffage sur les propriétés de conduction électronique (fig III-13). Pour la plus faible valeur de débit d'oxygène, correspondant à un revêtement partiellement oxydé, le recuit est bénéfique, avec une augmentation de la conductivité pour toutes les positions et une réduction de l'inhomogénéité latérale. Les films restent très absorbants optiquement, même après un recuit à 300°C.

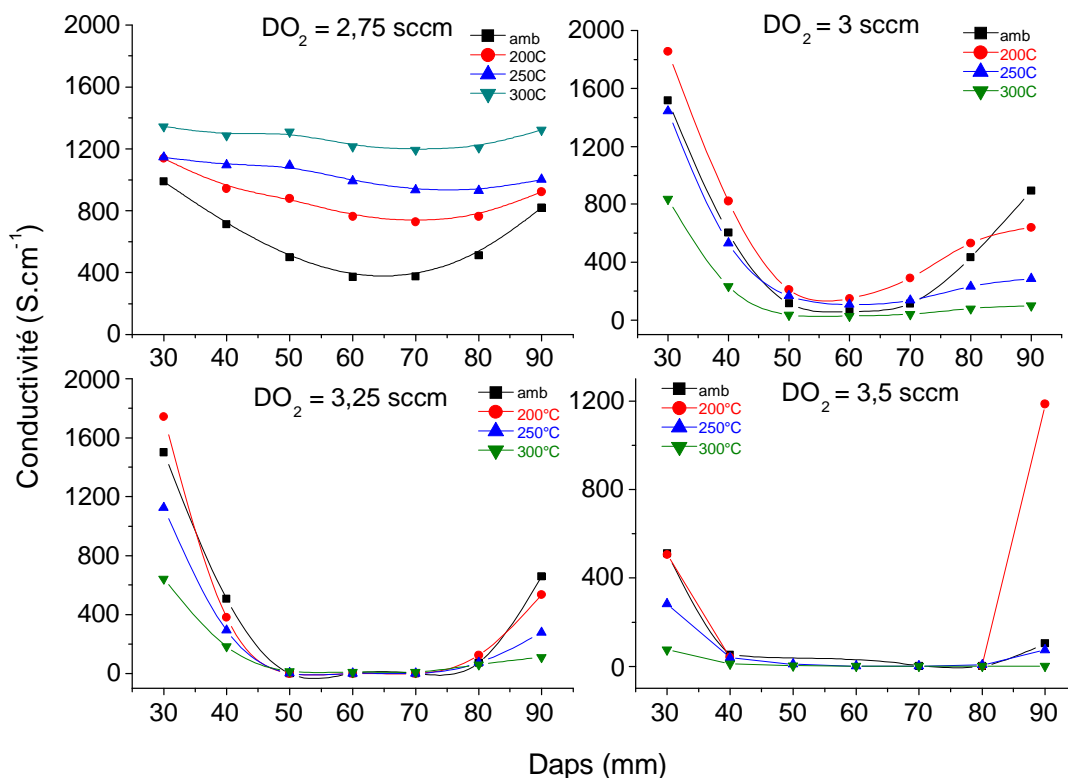


Fig III-13 : Evolution de la conductivité électronique avec Daps pour diverses températures de recuit à l'air (1h) et plusieurs débits d'oxygène : 2,75 sccm (a), 3 sccm (b), 3,25 sccm (c), 3,5 sccm (d). Dcs = 60 mm.

Le comportement aux valeurs plus importantes de débit est difficile à analyser puisque la conductivité peut augmenter, diminuer ou rester stable en fonction de la position et de la température. Pour Daps = 30 mm l'évolution est la même d'un point de vue qualitatif pour toutes les valeurs de DO₂ ≥ 3 sccm. En effet, la conductivité augmente lors d'un recuit à 200°C puis diminue pour les températures supérieures. A l'extérieur du porte-substrats (Daps=90 mm) la conductivité chute quelle que soit la température de recuit hormis une augmentation observée pour DO₂=3,5 sccm pendant un recuit à 200°C. Une désaturation en cours de recuit de

CHAPITRE III : Vers un système électrochrome minéral

l'oxygène excédentaire adsorbé en surface [6] peut expliquer cette étonnante amélioration. Les évolutions peuvent être interprétées en termes de modification de l'état de stoechiométrie en oxygène et éventuellement de la structure. Nous nous limiterons aux observations données précédemment.

Conclusion.

La synthèse de films ZnO : Al, à la fois conducteurs électroniques et transparents sur un large domaine surfacique, peut être obtenue pour un domaine de débits restreint pour les distances de tir utilisées ($D_{cs} = 50, 60$ et 100 mm). Ainsi, une synthèse reproductible à l'échelle industrielle en termes de propriétés électriques et optiques nécessitera une régulation en boucle fermée. Il peut, par exemple, être imaginé de réguler la tension de décharge par le débit de gaz réactif tout en maintenant constante l'intensité dissipée sur la cible.

Les films transparents présentent la structure Würzite de ZnO avec une texturation selon l'axe c . Celle-ci disparaît pour les films nettement sous-stoechiométriques (absorbants optiquement). Une inhomogénéité latérale des propriétés de conduction est constatée. Elle semble provenir de l'évolution de la réactivité des espèces et de l'énergie de bombardement selon la position considérée. Sa minimisation lorsque D_{cs} augmente tend à confirmer cette hypothèse.

L'évolution de la conductivité en cours de recuit ne peut pas être interprétée de façon simple, même si elle semble fortement liée à l'état initial de sous stoechiométrie en oxygène. Afin de découpler les effets de recristallisation et d'oxydation il peut être envisagé de réaliser des recuits sous vide.

PARTIE B

Caractéristiques et synthèse du matériau électrochrome WO₃

I) Caractéristiques de WO₃.

De nombreux oxydes présentent des propriétés électrochromes lors de l'insertion et de la désinsertion d'ions. La classification périodique des éléments tableau de la figure III-14 présente les différents éléments présentant ce type de propriété lorsqu'ils sont oxydés. Certains sont colorés à l'état intercalé (coloration cathodique), d'autres, en absence d'intercalation (coloration anodique). Parmi ces matériaux l'oxyde de tungstène WO₃ est le plus largement étudié [10].

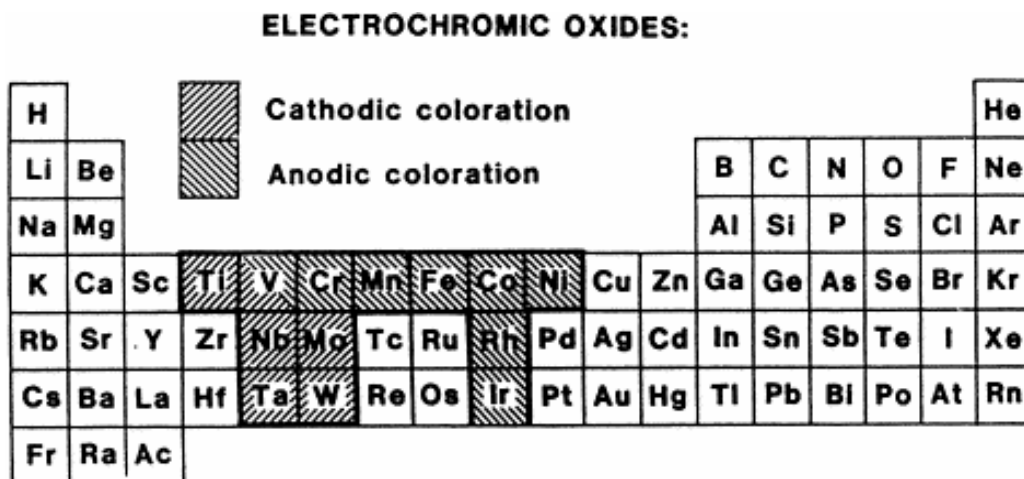


Fig III-14 : Métaux dont les oxydes présentent des propriétés électrochromes [10].

Ce composé peut s'organiser de diverses façons sur des unités structurales de base octaédriques WO₆. Dans le cas idéal, les octaèdres sont reliés par les sommets et la symétrie des unités peut être décrite par la structure pérovskite représentée sur la fig III-15 a [11]. Dans la pratique et en fonction de la température et des conditions d'élaboration, des déplacements atomiques et des rotations d'octaèdres plus ou moins marqués se manifestent. Ainsi, dans l'état cristallisé, de nombreux arrangements cristallins plus ou moins ouverts (fig III-15 b) peuvent être rencontrés : monoclinique, triclinique, orthorhombique, quadratique, hexagonal, structure

pyrochlore [11,12]. Il peut présenter des propriétés réversibles de thermochromisme, photochromisme et électrochromisme ainsi que des processus de coloration irréversibles [11].

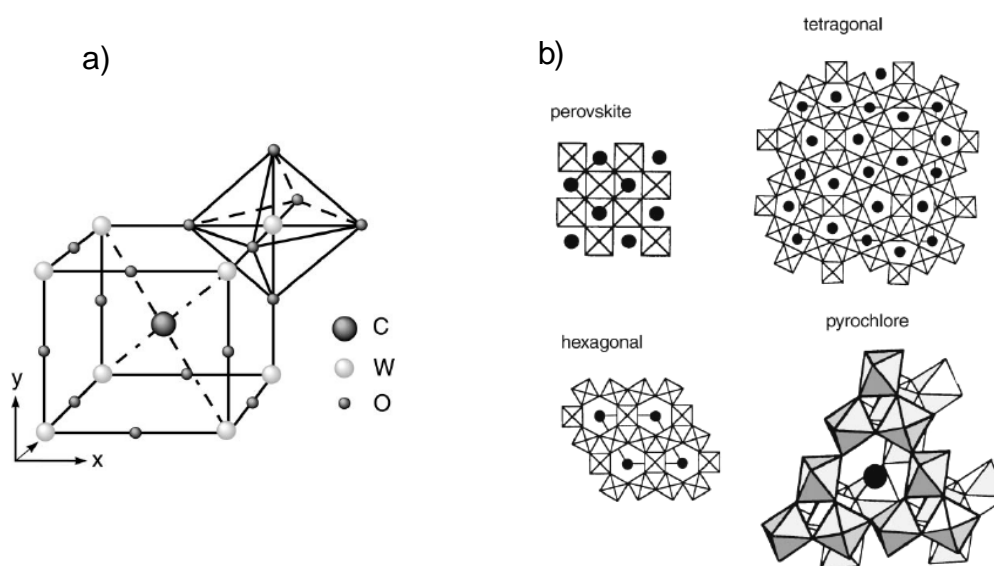
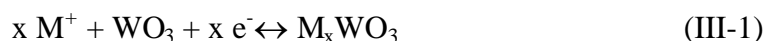


Fig III-15 : organisation de WO₃ selon la structure pérovskite (a), quelques structures cristallines rencontrées pour WO₃ (b) [11].

En absence de défaut, le tungstène sous forme ionique mis en jeu dans la structure de WO₃ est dans l'état de valence +6. Initialement transparent, ce matériau montre une coloration lorsque la valence passe à l'état +5. La coloration est généralement attribuée à des centres de couleur constitués d'un excès de charge électronique localisé au niveau des unités de base octaédriques [W⁵⁺O₆]. Ces défauts peuvent être créés par une irradiation UV, un recuit sous vide (sous stoechiométrie), par des techniques provoquant une amorphisation (mécanosynthèse, bombardement ionique) ou encore par insertion chimique ou électrochimique de petits cations (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺) [13]. Le phénomène électrochrome correspond au dernier type de coloration et conduit à la formation de "bronzes de tungstène" M_xWO₃ (M=H, Li, Na ou K) selon la réaction réversible :



Des conductivités électronique [14] et ionique [15] modestes permettent la migration des espèces chargées dans la structure de WO₃. Le comportement en insertion le plus étudié concerne Li⁺ ; la coloration consécutive est efficace et rapide [16]. Le système que nous

envisageons étant basé sur un électrolyte NASICON, il serait intéressant de connaître le comportement optique pendant l'intercalation de Na^+ . Malheureusement la littérature ne traite quasiment pas ce sujet. Les informations disponibles concernent les bronzes de tungstène. Ils sont connus pour être des semi-conducteurs de type n pour $x < 0,25$ (gap de 3 eV pour $x=0$ à température ambiante) et présentent un comportement métallique pour $x > 0,25$. Dans l'état semi-conducteur ils montrent une coloration bleue nuit plus ou moins intense selon la valeur de x [17].

Nous proposons dans cette partie d'étudier dans un premier temps le comportement en coloration de WO_3 lors de l'insertion de H^+ en fonction de la pression de travail. Ensuite, l'influence de la position des substrats sur les propriétés de coloration sera mise en évidence. Enfin, nous comparerons les performances de colorations lors de l'insertion d'ions H^+ et Na^+ .

II) Influence de la pression de travail.

Des films ont été synthétisés en pulvérisant une cible de tungstène en atmosphère Ar (10 sccm) – O_2 (15 sccm) sous différentes pressions de travail en configuration fixe (Chapitre I-A : § II-1).

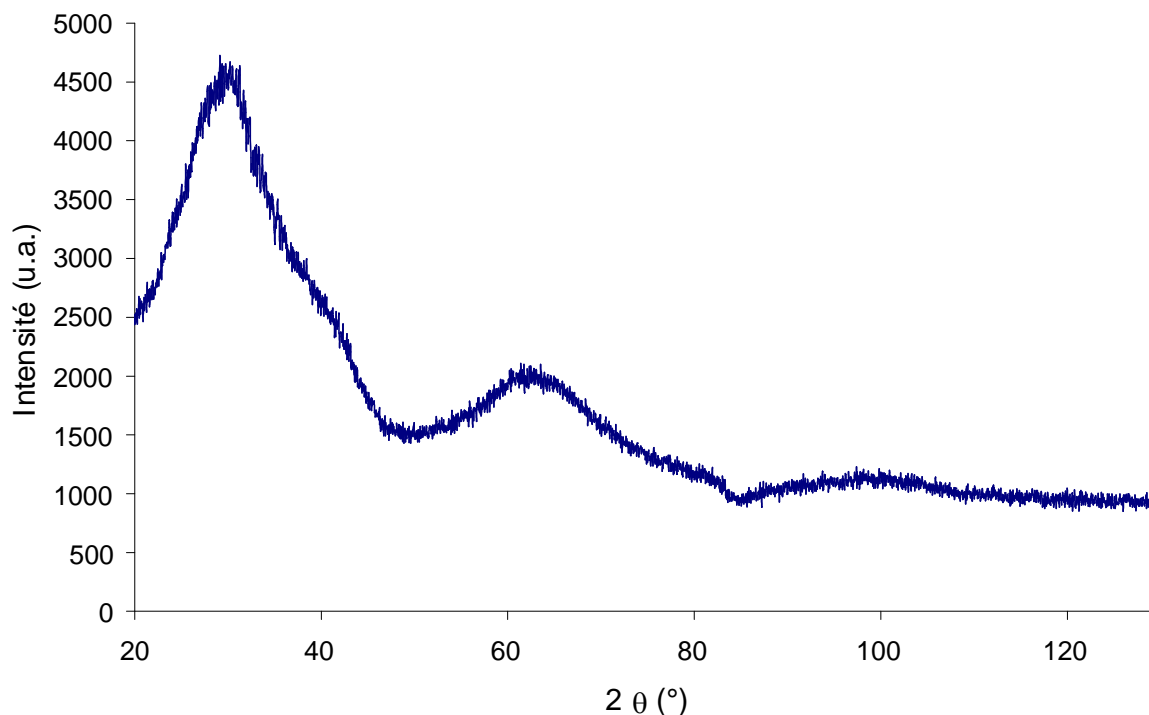


Fig III-16 : spectre de diffraction X typique des films WO_3 amorphes déposés lors de cette étude par pulvérisation cathodique magnétron.

La pression de travail est modifiée en faisant évoluer la vitesse de pompage grâce à un baffle réglable placé entre le groupe de pompage et l'enceinte. Ceci permet de mettre en évidence l'influence de la morphologie de WO_3 sur les propriétés de coloration. La caractérisation des revêtements en diffraction des rayons X (fig III-16) illustre le caractère amorphe des films.

La littérature fait état de l'obtention des meilleures propriétés de coloration lorsque les revêtements sont amorphes [11,18]. Les films ont été déposés sur des supports transparents en PET revêtus d'une couche transparente et conductrice d'ITO (société IST). L'efficacité en coloration des films synthétisés à basse pression ($< 1\text{ Pa}$) est faible (fig II-17). Ils sont associés à une morphologie dense (fig III-18 a). Pour les pressions de travail élevées ($> 2\text{ Pa}$) les revêtements présentent une croissance colonnaires (fig III-18 b) et une opacification prononcée.

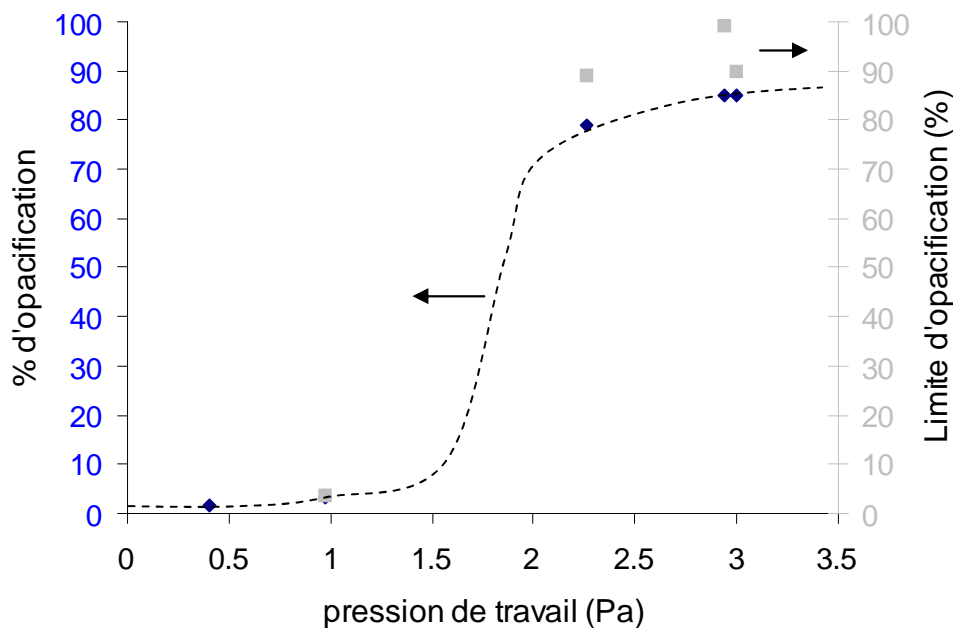


Fig III-17: Evolution du pourcentage d'opacification (100 s) et de la limite d'opacification (400 s) de films WO_3 en fonction de la pression totale de travail ($D_{cs}=11\text{ cm}$, $I=0,5\text{ A}$).

Une pression critique est donc requise pour obtenir des films minces de WO_3 efficaces pour une application électrochrome. L'indice de réfraction n passe de 2,03 pour un revêtement synthétisé à 0,4 Pa à 1,85 lorsque la pression de travail est de 3 Pa. Cette diminution d'indice peut être attribuée à une augmentation de la porosité des films lorsque la morphologie devient colonnaire.

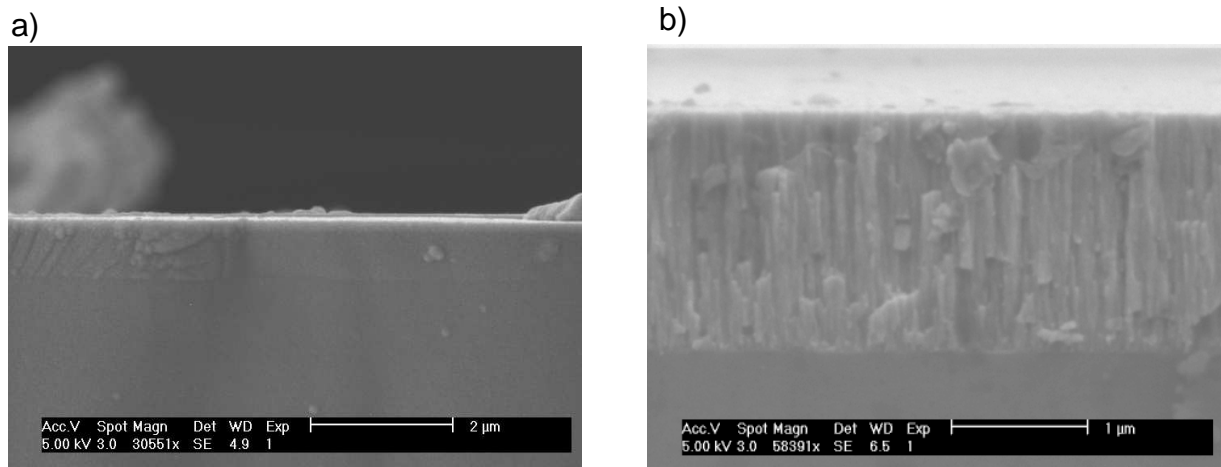


Fig III-18: Morphologies transverses (micrographie MEB) de films de WO_3 synthétisés à 0,3 Pa (a) et à 3 Pa (b).

III) Influence de la position des substrats et de la nature de l'ion en insertion.

Des films de WO_3 colonnaires ont été synthétisés sur PET revêtu d'ITO par pulvérisation réactive d'une cible de tungstène en configuration rotative dans une enceinte Alcatel SCM 600. La distance entre la cible et le porte-substrats est maintenue à 17 cm, l'excentration de la cible par rapport à l'axe de rotation du porte-substrats vaut 12,5 cm. Une pression d'argon de 3 Pa ($\text{D}_{\text{Ar}} = 100 \text{ sccm}$, $\text{D}_{\text{O}_2} = 20 \text{ sccm} + \text{baffle}$) a été maintenue de manière à assurer la synthèse de films à croissance colonnaire. Le cyclage en tension ($-/+ 2\text{V}$) de l'ensemble ITO / WO_3 en solution H_2SO_4 (0,1M) montre un comportement différent d'un point de vue optique lorsque D_{aps} varie. Les courbes de la figure III-19 représentent le meilleur cycle en termes de coloration et décoloration pour une série de 10 cycles de polarisation (-2 V pendant 120 s puis $+2\text{ V}$ pendant 60 s) pour différentes valeurs de D_{aps} . L'emplacement des échantillons sur le porte-substrats est un paramètre déterminant. En effet, la capacité de l'échantillon à se colorer évolue avec D_{aps} : elle est importante face à l'axe de la cible ($\text{D}_{\text{aps}} = 18 \text{ cm}$) et pour $\text{D}_{\text{aps}} = 7 \text{ cm}$. Par contre elle est quasiment nulle lorsque l'échantillon est placé sur la circonférence du porte-substrat qui tangente la zone de forte érosion de la cible ($\text{D}_{\text{aps}} = 12 \text{ cm}$) ou près de l'axe de rotation du porte-substrats ($\text{D}_{\text{aps}} = 2 \text{ cm}$). L'observation micrographique (MEB) ne permet

pas de déterminer une influence significative de la morphologie des films sur le comportement optique. En effet, elle semble peu affectée par Daps (fig III-20 a et b).

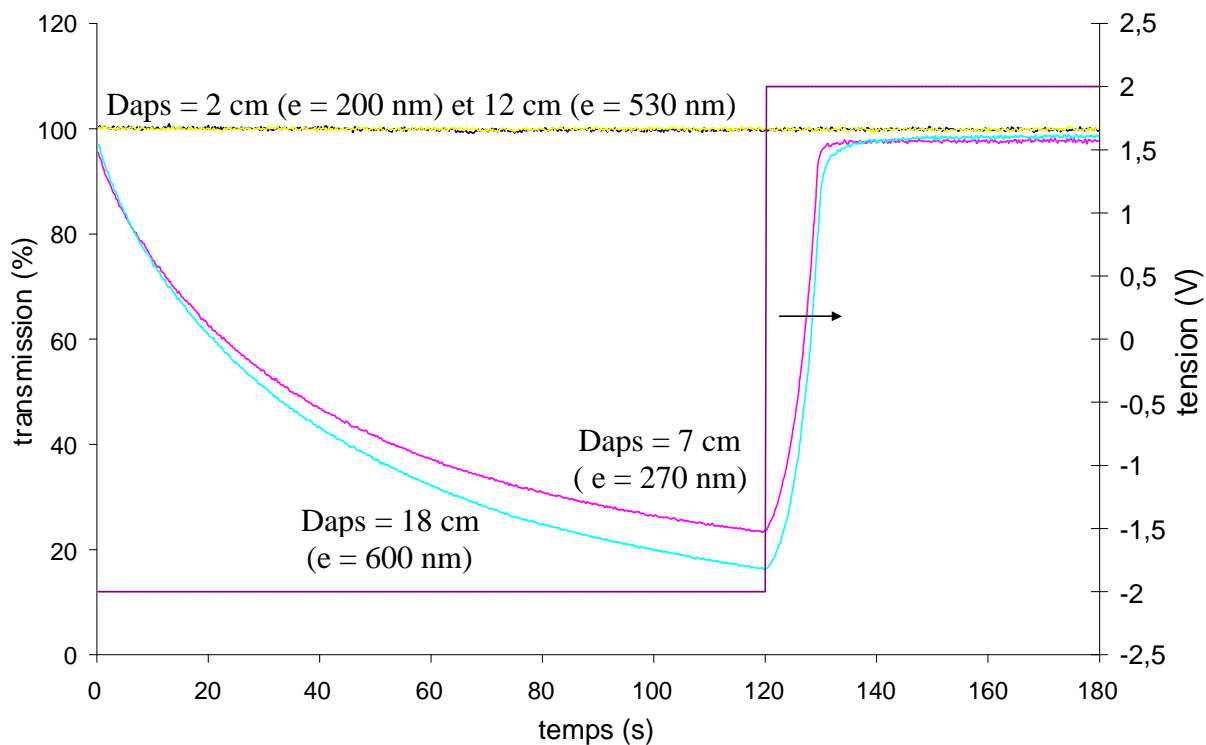


Fig III-19 : comportement optique de films de WO₃ déposés avec différentes valeurs de Daps lors d'un cycle de polarisation électrique en solution H₂SO₄ (0,1M).

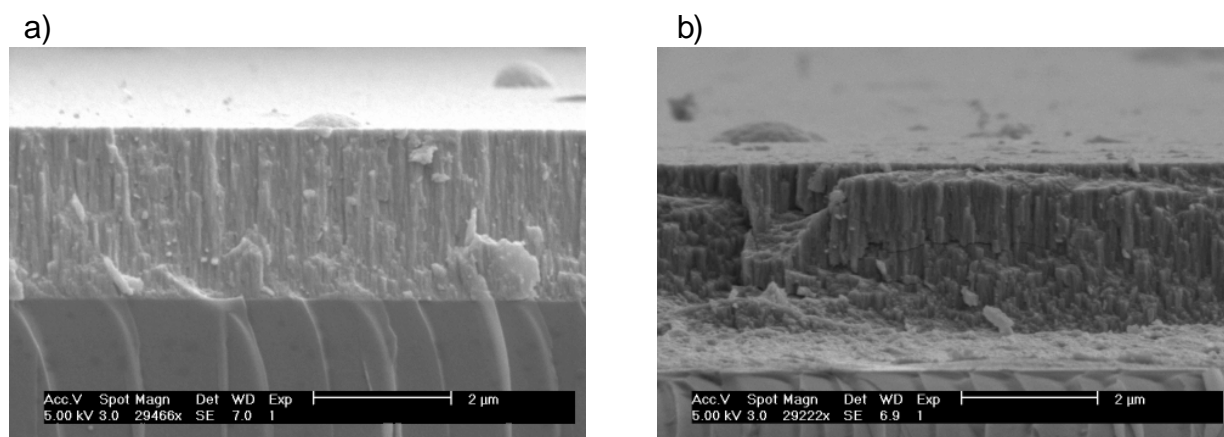


Fig III-20 : Faciès de rupture fragile de films de WO₃ déposés simultanément avec Daps = 13 cm (a) et Daps = 18 cm (b). La pression d'argon est de 2 Pa.

De même il n'est pas possible de relier directement ces évolutions avec la variation d'épaisseur ou de vitesse de dépôt (fig III-21). Pour les faibles valeurs de Daps il est possible que l'épaisseur soit insuffisante pour permettre une coloration perceptible.

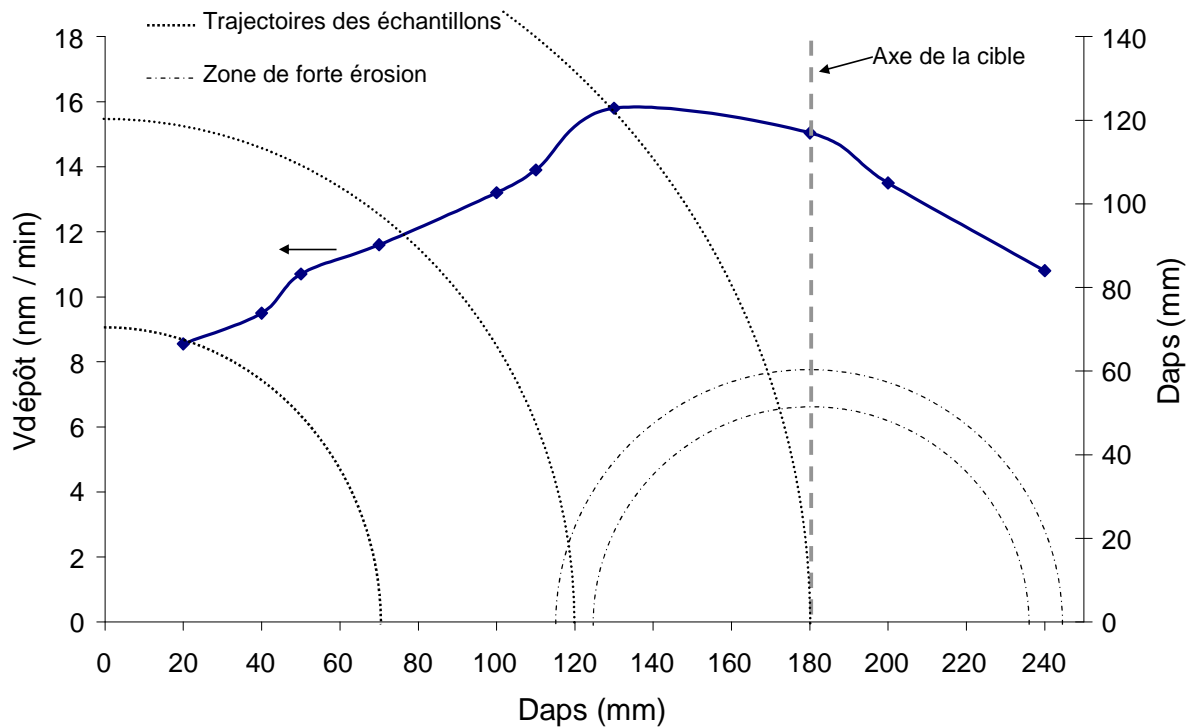


Fig III-21 : Evolution de la vitesse de dépôt avec la position des substrats et représentation de la trajectoire des échantillons dans l'enceinte. Pression d'argon = 3 Pa, $D_{cs} = 110$ mm, $DO_2 = 20$ sccm.

Les courbes de la figure III-22 permettent de mettre en évidence deux caractéristiques. Tout d'abord, il est remarquable que le nombre de cycles de polarisation influe de façon importante sur l'opacification des films. Lorsqu'une coloration significative est susceptible de se manifester, elle augmente fortement au cours des premiers cycles. Ceci est vraisemblablement lié à la nécessité de procéder à une éducation de WO_3 pour autoriser l'insertion d'ions. Dans le cas de l'insertion d'ion H^+ , une fraction des cations est supposée former des liaisons OH avec l'oxygène "instable" contenu dans les films. Ils ne possèdent, par conséquent, aucun pouvoir de coloration. Cette fraction consommée est d'autant plus importante que la teneur (stoechiométrie) en oxygène est élevée [19]. Une partie des ions insérés au cours des premiers cycles est supposée permettre la formation de ces liaisons, ce qui constitue le processus d'éducation. Il est sensé être d'autant plus long que la stoechiométrie en

oxygène des films est importantes [19]. Les conditions d'élaboration utilisées ici sont largement suffisantes pour permettre la saturation maximale du film en oxygène par rapport à la stoechiométrie d'équilibre. Il doit ainsi être possible d'optimiser le débit d'oxygène pour limiter la durée de l'éducation. Il est difficile avec les données dont nous disposons de relier directement l'évolution du comportement optique selon Daps avec l'état de stoechiométrie en oxygène.

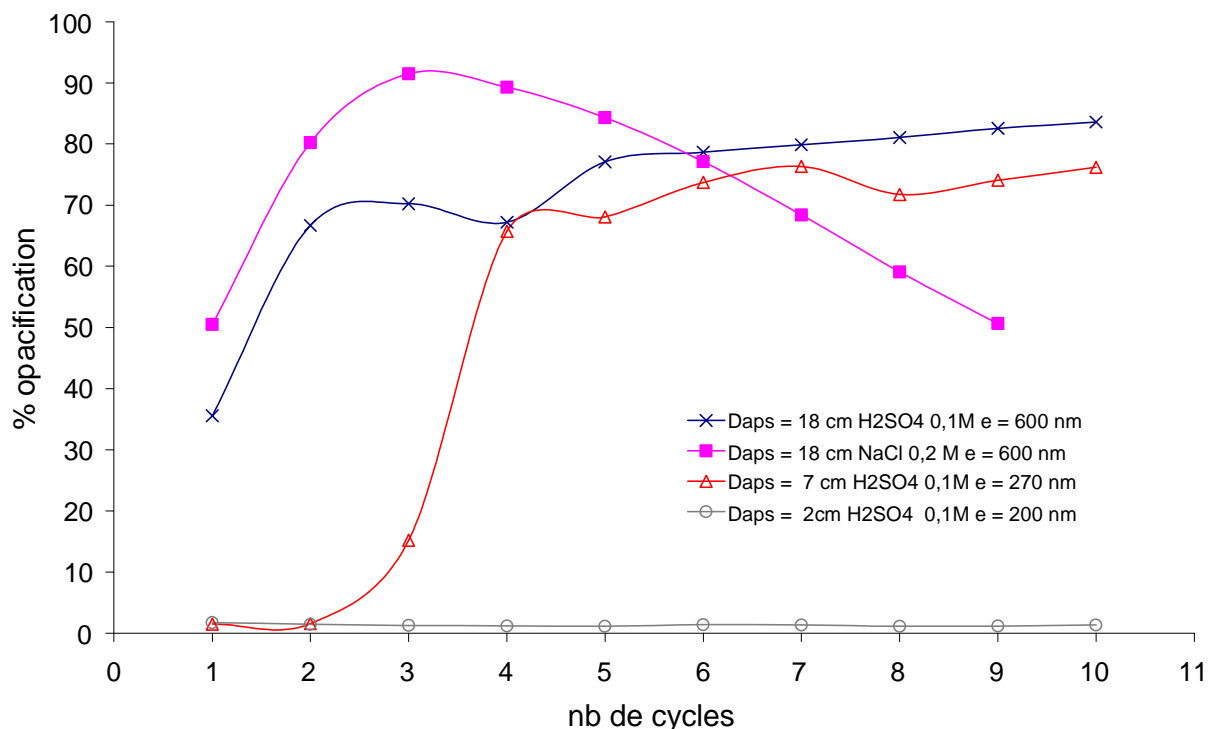


Fig III-22 : Evolution du pourcentage d'opacification de films WO₃ en fonction du nombre de cycles pour diverses conditions de test.

Il est néanmoins très intéressant de constater que l'échantillon testé en solution NaCl présente une opacification maximale plus importante qu'en solution acide pour des conditions d'élaboration équivalente (fig III-22). Ceci montre que le concept d'un dispositif électrochrome basé sur la coloration par l'ion Na⁺ est viable. La décroissance d'opacification observée à partir du troisième cycle est liée à un phénomène de décohésion à l'interface WO₃/ITO, elle se manifeste pour tous les types d'échantillon et quelle que soit la solution utilisée. Elle intervient plus ou moins tôt sans que nous ayons pu déterminer d'influence particulière de Daps et de la nature de la solution. Aucun décapage ionique n'ayant été effectué avant de déposer WO₃ il est possible que l'interface soit fragilisée par des pollutions.

CHAPITRE III : Vers un système électrochrome minéral

La bonne compréhension des phénomènes influençant les performances de coloration et l'obtention d'une plus grande homogénéité latérale du comportement nécessitent une étude plus poussée de l'influence des conditions d'élaboration sur la réponse optique.

Partie C

Tests d'empilements

Nous proposons ici des tests sur deux types d'empilements. Le premier consiste en un ensemble de trois couches : ITO - WO_3 - NASICON. Le support transparent en PET permet de réaliser des analyses en transmission à l'aide du montage décrit dans le chapitre I. L'ensemble est testé dans une solution NaCl (0,2 M) dans de l'eau distillée (voir fig I.12 et I.14). L'électrolyte NASICON est au contact de la solution. Ainsi, l'observation d'une coloration permet de démontrer son efficacité vis-à-vis de la migration des ions.

Le second type d'empilement est un dispositif complet (hors contre électrode) équivalent au système précédent sur lequel est déposée une seconde électrode transparente en or. Différentes configurations de test sont employées.

I) ITO - WO_3 - NASIGLAS

Le dépôt d'un film NASIGLAS sur un ensemble ITO- WO_3 induit l'apparition d'une coloration bleutée de l'ensemble. Cette coloration est faible lorsque l'électrode ITO est isolée du porte substrat métallique par le support PET. En revanche, si l'électrode est reliée électriquement au porte-substrats, une coloration très marquée apparaît (fig III-23). Cet effet s'explique par la tendance naturelle des ions Na^+ à migrer d'un potentiel électrique élevé vers un potentiel faible. En pulvérisation cathodique, le potentiel électrique du porte-substrats est inférieur à celui du plasma [20]. Ainsi, lorsque le contact électrique existe, il est logique que les espèces Na^+ contenues dans l'électrolyte migrent vers la couche d'ITO et s'insèrent dans WO_3 en provoquant sa coloration.

Le graphique de la figure III-24 représente l'évolution de la transmission optique (normalisée par la transmission initiale) d'un empilement lors d'un cyclage en tension (-/+ 2V) au cours des quinze premiers cycles. Une coloration réversible se produit de façon d'autant plus prononcée que le nombre de cycles augmente, mettant à nouveau en évidence l'existence du phénomène d'éducation. L'opacification au quinzième cycle est de 32 % par rapport la valeur initiale (début du 1^{er} cycle).

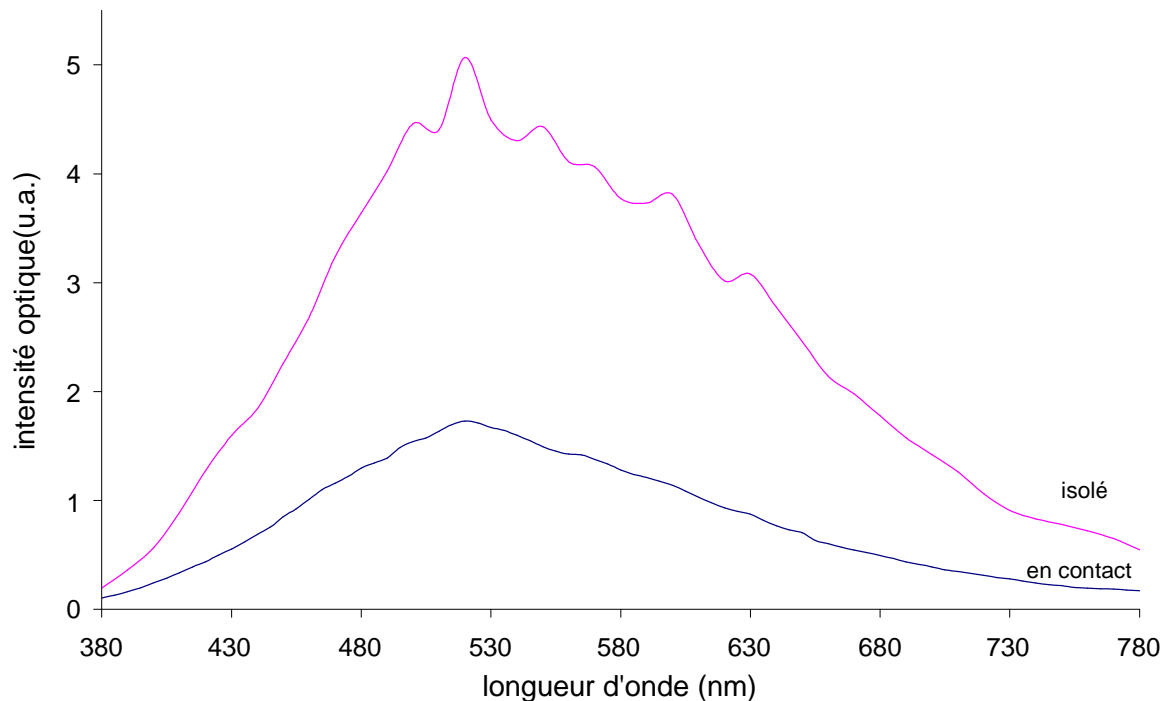


Fig III-23 : spectres optiques en transmission d'empilement ITO-WO₃-NASIGLAS après dépôt lorsque l'électrode est ou non mise en contact avec le porte-substrats pendant la phase de dépôt.

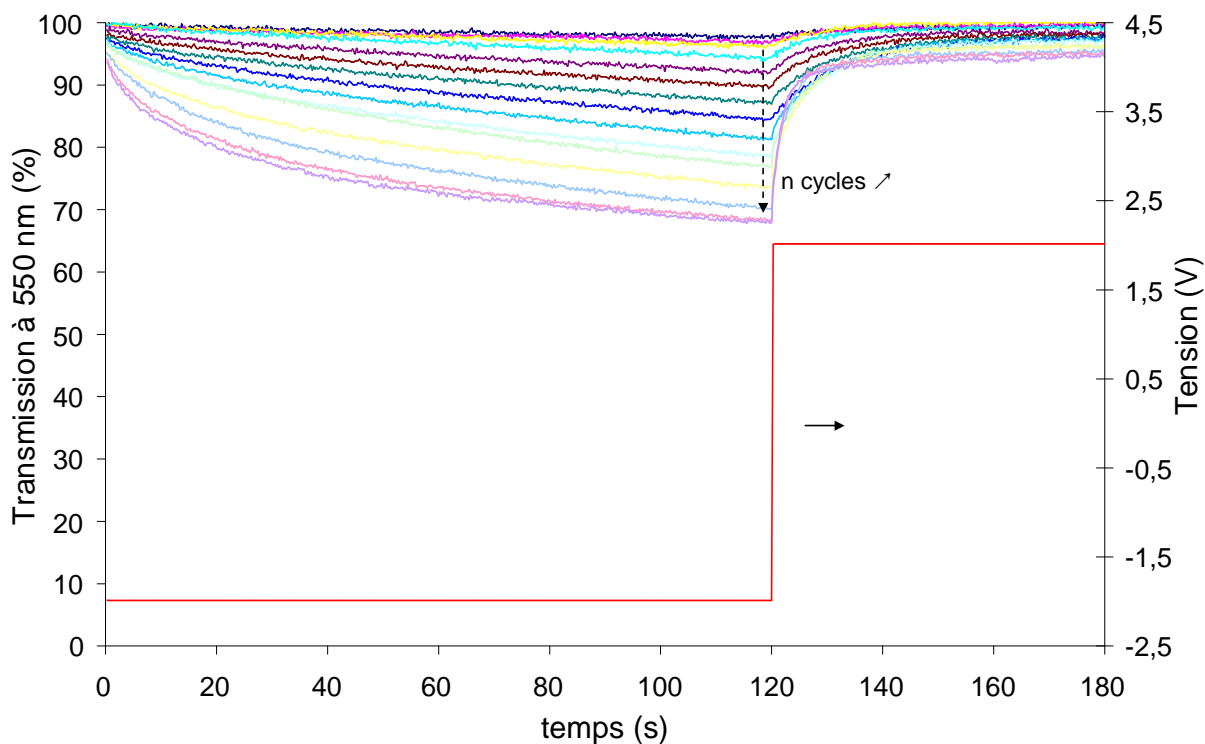


Fig III-24 : Comportement optique d'un empilement ITO-WO₃-NASIGLAS pendant un cyclage de la polarisation électrique.

D'autre part, l'augmentation de la vitesse de coloration au cours des cycles montre que le cyclage possède un effet bénéfique sur le processus de vieillissement. Pour un nombre élevé de cycles, un phénomène de décohésion apparaît, suivi d'une dégradation des propriétés optiques. Le pourcentage d'opacification atteint est faible en comparaison du comportement de WO_3 seul. Il reste néanmoins significatif, d'autant plus qu'aucune optimisation des épaisseurs de couches n'a été réalisée.

II) ITO- WO_3 -NASIGLAS-électrode transparente (flash d'or)

Un empilement complet a été réalisé sur support PET – ITO dans la configuration suivante :

- Film WO_3 , $D_{\text{aps}} = 18$ cm, $D_{\text{cs}} = 17$ cm, $D_{\text{Ar}} = 100$ sccm, $D_{\text{O}_2} = 20$ sccm, $P_{\text{Ar}} = 3$ Pa, épaisseur = 550 nm.
- Electrolyte NASICON (NASIGLAS), composition (atomique hors oxygène): % Na = 40.5, % Zr = 25.2, % Si = 25.9, % P = 8.5.
- Electrode : fine couche d'or transparente.

Différentes configurations de tests optiques ont été utilisées, elles sont schématisées sur la figure III-25.

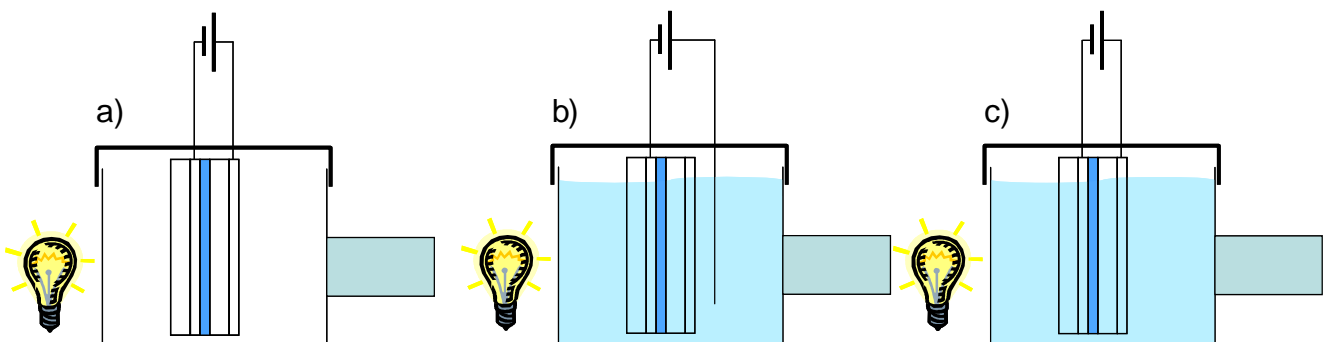


Fig III-25: Tests en transmission optique sous polarisation d'un empilement complet (hors contre électrode) : à l'air (a), en solution NaCl en polarisant entre ITO et la solution (b), en solution NaCl en polarisant entre ITO et l'électrode en or (c).

Les courbes de la figure III-26 représentent les résultats des tests. Le comportement optique sous polarisation à l'air (fig III-26 a) ne présente pas de réversibilité. En effet, une légère coloration se produit sans qu'il soit possible de décolorer WO_3 . Lorsque l'empilement est testé en solution avec la même configuration de polarisation (fig III-25 c et III-26 c) il est possible d'obtenir une réponse optique réversible lorsque le nombre de cycles est suffisant. Notons que la couche d'or est un obstacle au passage des ions de la solution vers la couche de NASIGLAS. Ceci peut expliquer la faiblesse de la coloration en comparaison des résultats obtenus avec un demi-empilement (Chapitre III-C : § I). Si l'empilement est testé en solution, en appliquant une polarisation entre ITO et la solution (fig III-26 b), nous observons une décroissance irréversible de l'intensité optique au cours des cycles ; elle est plus marquée que pour la polarisation sous air.

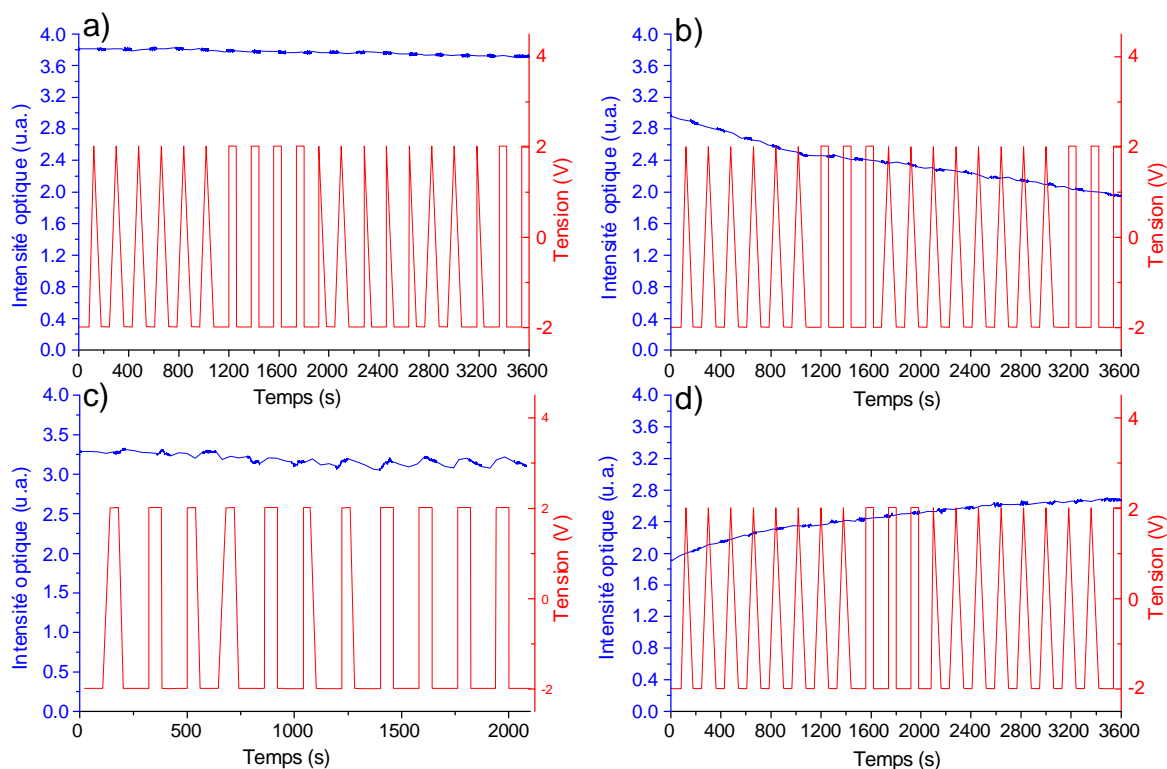


Fig III-26 : comportement optique lors du cyclage électrique d'un empilement ITO- WO_3 -NASIGLAS-or dans diverses configurations de test : à l'air (a), en solution NaCl selon Fig III-25 b (b), en solution NaCl selon Fig III-25 c (c), en solution NaCl selon Fig III-25 c après un test en solution NaCl selon Fig III-25 b (d).

Après cette expérience et lorsque l'empilement est à nouveau cyclé en solution avec la configuration de polarisation sous air (fig III-25 a et fig III-26 d) une décoloration irréversible à

CHAPITRE III : Vers un système électrochrome minéral

l'échelle de l'expérience se produit. Ces résultats suggèrent une interprétation basée sur l'établissement de phénomènes électriques au niveau de l'électrode en or. Nous pouvons raisonner sur la configuration de la figure III-27. Sous polarisation négative, les ions Na^+ sont attirés vers ITO, ils proviennent des électrolytes (solide et/ou liquide) et s'insèrent dans WO_3 en le colorant. Lorsque la polarisation est inversée les ions devraient parcourir le chemin inverse et WO_3 se décolorer. L'expérience montre qu'il n'en est rien. L'interprétation que nous proposons est qu'une double couche électrochimique constituée des ions Na^+ et des électrons libres de la couche d'or s'établit au niveau de l'interface NASIGLAS/or. Elle provoquerait une chute ohmique et serait une couche écran pour les ions de l'empilement, rendant leur extraction impossible. Le même type d'interprétation peut être donné pour expliquer le comportement à l'air.

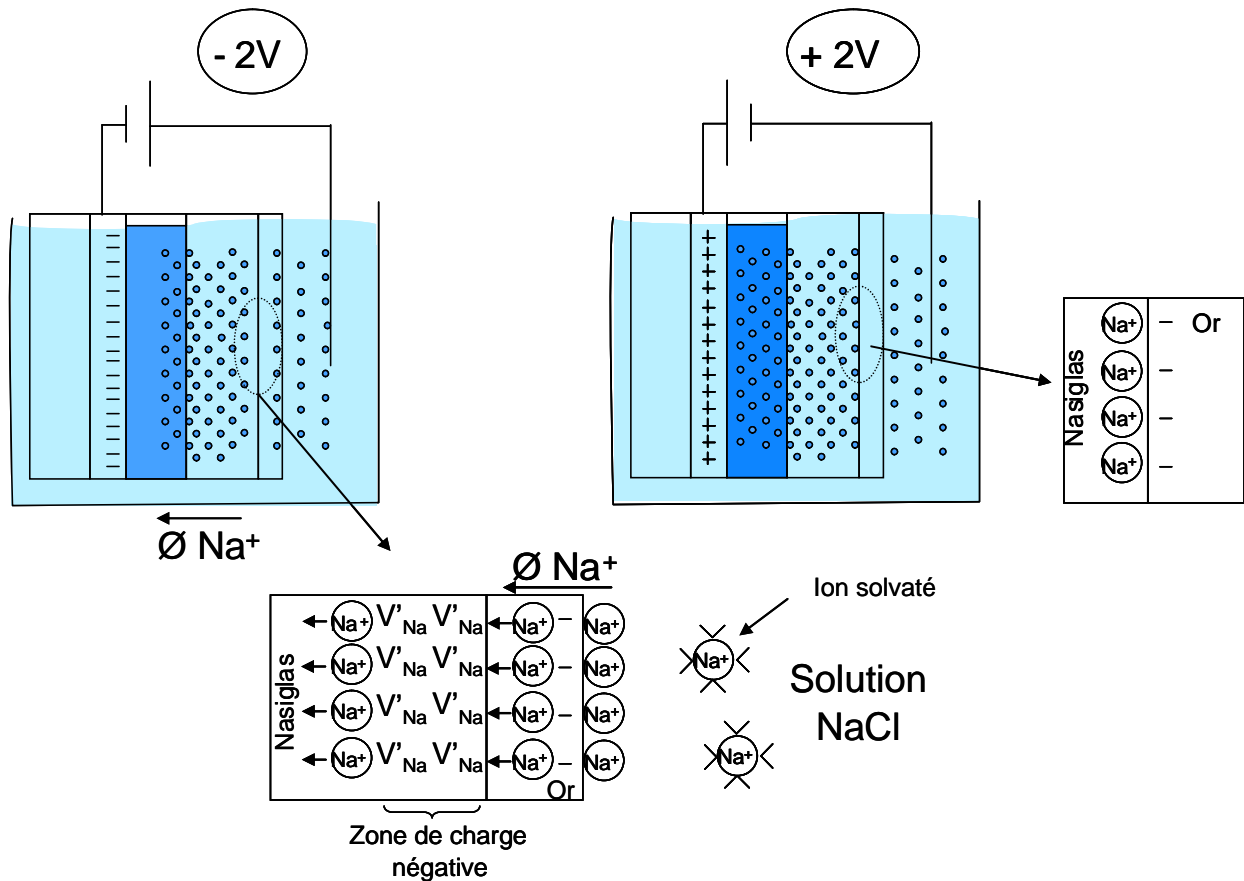


Fig III-27 : Interprétation du comportement optique d'un empilement ITO-WO₃-NASIGLAS-or lors d'un cyclage électrique en solution NaCl selon Fig III-25 b.

Ce qui différencie ces deux expériences du point de vue des résultats est le niveau d'opacification atteint qui peut s'expliquer par la plus grande quantité d'ions disponibles dans

le cas du test en solution. En effet, même si la teneur en sodium dans le NASIGLAS est élevée, tous les ions ne peuvent être extraits sans provoquer une diminution significative de la conductivité et une modification des potentiels chimiques. Il est donc probable qu'en dessous d'une certaine teneur il "résiste" à l'extraction de sodium. L'existence d'une source auxiliaire de sodium (solution NaCl par exemple) permet de s'affranchir de ce problème. Ceci peut expliquer la différence de niveau de coloration observée entre les deux expériences précitées et met en évidence la nécessité d'utiliser une contre électrode. L'hypothèse concernant la possibilité de concevoir un dispositif électrochrome dépourvu de contre électrode est donc remise en cause.

Dans le cas du test en solution, nous pouvons tenter d'expliquer pourquoi les ions ne parviennent à migrer que de la solution vers l'empilement. Nous supposons que la double couche se forme à l'interface NASICON (NASIGLAS) – or lorsque ITO est polarisé positivement et à l'interface or – solution lorsque ITO est polarisé négativement. Dans le dernier cas le mouvement de Na^+ dans le NASIGLAS est supposé entraîner la formation d'une zone chargée négativement à l'interface NASIGLAS - or côté NASIGLAS, du fait de l'apparition de lacunes de Na^+ (V'_{Na}) (fig III-27). La polarité de cette zone permettrait de contrer l'effet bloquant de la double couche vis-à-vis de l'incorporation dans l'empilement d'ions Na^+ originaires de la solution. Dans le cas de la polarisation positive d'ITO, la double couche garderait son effet d'écrantage en rendant impossible l'extraction des ions excédentaires incorporés dans l'empilement (fig III-28 b). Un niveau élevé de coloration serait alors maintenu, s'amplifiant lors de la polarisation négative suivante.

Dans le cas de la polarisation à l'air, Il est possible que la formation de la zone de lacunes soit également un facteur limitant l'incorporation de Na^+ dans WO_3 et, par conséquent, sa coloration. La faible coloration observée ne trouverait donc pas uniquement son origine dans la faible quantité d'ions disponible.

L'observation MEB de la couche d'or ne permet pas de montrer l'existence de pores susceptible de laisser passer le sodium de la solution de NaCl vers l'empilement. Il est possible que des pores indétectables par cette méthode existent ou que la faible épaisseur de la couche d'or permette au sodium de la traverser.

Lorsque l'empilement est testé en polarisant entre ITO et la couche d'or alors qu'il est maintenu en solution (fig III-25 c et III-26 c) une coloration optique réversible se manifeste après quelques cycles. Ceci montre que le fait d'alimenter la couche d'or en charges négatives pendant la polarisation de décoloration permet de s'affranchir du phénomène d'écrantage. Si la même expérience est réalisée après l'expérience relative aux figures III-25 b et III-26 b,

CHAPITRE III : Vers un système électrochrome minéral

assimilée à une phase prononcée d'incorporation de sodium dans l'empilement, nous constatons une décoloration progressive et irréversible (fig III-26 d). Il est étonnant de ne pas observer de cyclage optique mais il est possible qu'il se manifeste pour des temps très longs. Ces différentes expériences mettent en évidence deux nécessités :

- Une contre électrodes à la fois conductrice ionique et électronique est nécessaire pour permettre le cyclage optique.
- Une source auxiliaire d'ions sodium permettrait d'exalter la coloration.

Conclusion

L'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés de films ZnO : Al synthétisés par co-pulvérisation réactive d'une cible en zinc et d'une cible en aluminium a été étudiée. La conductivité électronique et la transparence des films évoluent de façons opposées avec la pression partielle d'oxygène. Il est néanmoins possible de définir une plage de paramètres offrant un compromis acceptable du point de vue de ces deux propriétés. La position des films dans le réacteur représente un paramètre clé puisqu'une inhomogénéité de la conductivité est observée lorsque Daps évolue ; elle diminue lorsque la distance séparant les cibles du porte-substrat augmente.

Les propriétés de coloration du matériau électrochrome WO₃ en couche minces sont dépendantes d'une part de la pression de travail, donc de la morphologie des films, et d'autre part de la position des substrats dans le réacteur. Les meilleures propriétés de coloration sont observées pour des films colonnaires amorphes lorsque les échantillons sont légèrement écartés de l'axe des cibles.

Des tests sur empilements montrent que les films minces de NASICON sous forme amorphe (NASIGLAS) peuvent être utilisés comme électrolyte minéral dans un système électrochrome, même si des optimisations (de l'épaisseur de couche notamment) doivent être entreprises. D'autre part il semble que l'absence de réserve d'ions Na⁺ (contre électrode conductrice mixte) limite l'intensité de coloration et soit à l'origine de la formation d'une double couche électrochimique empêchant le cyclage électrochimique

Références du chapitre III.

[1] K.L. Chopra, S.Major, D.K. Pandya

Transparent conductors-a status review

Thin Solid Films, 102 (1983) 1-46.

[2] Ki Cheol Park, Dae Young Ma, Kun Ho Kim

The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering

Thin Solid Films 305 (1997) 201-209.

[3] B-Y.Oh, M-C.Jeong, W.Lee, J-M.Myoung

Properties of transparent conductive ZnO:Al films prepared by co-sputtering

Journal of Crystal Growth 274 (2005) 453-457

[4] S-S.Lin, J-L.Huang, P.Sajgalik

Effects of substrate temperature on the properties of heavily Al-doped ZnO films by simultaneous r.f. and d.c. magnetron sputtering

Surf. Coat. Technol. 190 (2005) 39-47.

[5] E-G.Fu, D-M.Zhuang, G.Zhang, Z.Ming, W-F Yang, J-J.Liu

Properties of transparent conductive ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering

Microelectronics Journal 35 (2004) 383-387

[6] A.Billard, C.Frantz

Attempted modelling of thickness and chemical heterogeneity in coatings prepared by d.c. reactive magnetron sputtering

[7] S.Uthanna, T.K.Subramanyam, B.Srinivasulu Naidu, G.Mohan Rao

Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films

Optical Materials 19 (2002) 461-469

[8] X.Jiang, C.L. Jia, B. Szyszka

Manufacture of specific structure of aluminium-doped zinc oxide films by patterning the substrate surface

Applied Physics Letters, Vol 80, fascicule 17 (29 avril 2002) 3090-3092

[9] **I.Sieber, N.Wanderka, I.Urban, I.Dörfel, E.Schierhorn, F.Fenske, W.Fuhs**

Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels

Thin Solid Films 330 (1998) 108-113

[10] **C.G. Granqvist, A.Azens, A.Hjelm, L.Kullman, G.A.Niklasson, D.Rönnow, M.Strømme Mattsson, M.Veszelei G.Vaivars**

Recent advances in electrochromics for smart windows applications

Solar Energy Vol.63 (1998) 199-216

[11] **K.Bange**

Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings

Solar Energy Materials & Solar Cells 58 (1999) 1-131

[12] **E.Cazzanelli, G.Marrioto, C.Vinegoni, A.Kuzmin, J.Purans**

Color Centres and Polymorphism in Pure and Mixed (1-x) WO_{3-y}.xReO₂ Powders

Ionics 5 (1999) 335-344.

[13] **A.Henningson, H.Rensmo, A.Sandell, S.Södergren, H.Siegbahn**

Insertion of H⁺, Li⁺, Na⁺ and K⁺ into thin films prepared from silicotungstic acid—a photoelectron spectroscopy study

Thin Solid Films 461 (2004) 237-242

[14] **H.Kamal, A.A. Akl, K.Abdel-Hady**

Influence of proton insertion on the conductivity, structural and optical properties of amorphous and crystalline electrochromic WO₃ films

Physica B, vol 349 (2004) 192-205

[15] C.O.Avellaneda, L.O.S.Bulhões

Intercalation in WO₃ and WO₃:Li films

Solid State Ionics 165 (2003) 59-64

[16] P.R.Bueno, R.C.Faria, C.D.Avellaneda, E.R. Leite, L.O.S. Bulhões

Li⁺ insertion into pure and doped amorphous WO₃ films. Correlations between coloration kinetics, charge and mass accumulation

Solid State Ionics 158 (2003) 415-426

[17] J.Wang, G.Liu, Y.Du

Mechanochemical synthesis of sodium tungsten bronze nanocrystalline powders

Materials Letters 4398 (2003) 1-5

[18] T.Nanba, I.Yasui

X-ray diffraction study of microstructure of amorphous tungsten trioxide films prepared by electron beam vacuum evaporation

J. Solid State Chem. 83 (1989) 304-315

[19] M.Kitao, S.Yamada, S. Yoshida, H.Akram, K. Urabe

Preparation conditions of sputtered electrochromic WO₃ films and their infrared absorption spectra

Solar Energy Materials and Solar Cells 25 (1992) 241-255

[20] K.Ellmer

Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties

J.Phys.D : Appl.Phys. 33 (2000) R17-R32

*Conclusion générale et
perspectives...*

Conclusion générale et perspectives

Le choix de l'électrolyte inorganique à utiliser dans un système électrochrome tout céramique s'est porté sur un conducteur ionique de type NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ $0 < x < 3$). Cette sélection s'est effectuée dans le souci de répondre à la fonction requise et en correspondance avec les caractéristiques des techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées. Les configurations habituelles pour la synthèse de films minces d'oxydes par pulvérisation cathodique magnétron se sont révélées inadaptées à ce matériau. Une technique basée sur la co-pulvérisation réactive d'une cible d'alliage Zr-Si et d'une cible de phosphate de sodium Na_3PO_4 a été développée pour permettre l'obtention de couches minces NASICON. L'originalité de cette méthode est d'utiliser une alimentation en courant continu pulsé à haute fréquence (> 200 kHz) pour pulvériser la cible céramique. Il est possible d'obtenir des films transparents et de composition souhaitée si une attention particulière est portée au contrôle de la tension de décharge par le temps d'interruption T_{off} et la fréquence de pulsation F et lorsque des protections contre les plasmas parasites sont mises en place. Les caractérisations des revêtements synthétisés mettent en évidence plusieurs phénomènes parmi lesquels :

- Une cristallisation dans une structure caractéristique des composés NASICONs à des températures inférieures à 750°C , alors ces structures sont observées au dessus de 900°C dans l'état massif.

- Une réorganisation structurale, des sauts de propriétés optiques et de conduction ionique dans l'état amorphe. Ces phénomènes intervenant dans la même gamme de températures, ceci laisse supposer qu'ils sont liés. Les valeurs de conductivités ioniques mesurées à température ambiante correspondent aux valeurs généralement obtenues dans l'état massif pour des organisations structurales équivalentes.

- Une analyse du comportement électrique par spectroscopie d'impédance met en évidence plusieurs contributions. La compréhension des phénomènes mis en jeu ainsi que la mise à jour des liens avec les évolutions structurales et optiques nécessitent une étude plus approfondie des caractéristiques électrochimiques en relation avec des spécialistes de la discipline.

L'exploration succincte de l'influence des conditions d'élaboration sur le comportement en coloration de WO_3 a permis de montrer la plus grande efficacité de la morphologie poreuse par comparaison avec la morphologie dense. Une variation des propriétés de coloration a également été observée en fonction de la position des échantillons sur le porte-substrats, sans qu'il soit possible de les relier à un changement de morphologie ou de composition. Les maxima de coloration atteints sont très élevés et aussi importants lorsque l'ion en insertion est Na^+ ou H^+ .

Les propriétés d'électrodes $\text{ZnO} : \text{Al}$ ont été étudiées en fonction de la position des substrats et du débit d'oxygène. Une inhomogénéité latérale est observée au niveau du comportement électrique. Elle peut être partiellement attribuée à une modification de la taille des cristallites. En effet, une corrélation très claire existe entre les évolutions de la conductivité électrique et de la largeur à mi hauteur de la raie (002) de la structure ZnO en fonction du débit de gaz réactif lorsque les échantillons sont placés à proximité de l'axe du porte-substrats. Néanmoins, face à l'axe des magnétrons les deux évolutions semblent indépendantes. Nous supposons que la réactivité de l'oxygène et/ou de l'énergie de bombardement (vitesse de dépôt instantanée) jouent un rôle prépondérant sur le comportement électrique. Ces deux caractéristiques doivent, en effet, évoluer de façon significative avec la position des échantillons.

Il est possible de déterminer un débit d'oxygène, pour une distance cible substrats donnée, qui permet d'associer une bonne transparence à une homogénéité et à des valeurs élevées de conductivité électronique. Augmenter la distance entre les cibles et le porte-substrats permet de minimiser l'hétérogénéité des propriétés électriques observée selon la position occupée sur le porte-substrats.

Des tests de coloration sur empilements montrent l'efficacité des électrolytes NASICONs (NASIGLASs) pour la coloration de WO_3 . Ceci tend à valider le concept proposé. D'autre part, il n'a pas été possible de faire fonctionner à l'air un empilement complet. Tout semble montrer que l'incorporation d'une contre électrode, réserve d'ions Na^+ , soit nécessaire au bon fonctionnement de l'empilement. Des expériences menées au laboratoire par Eric Aubry dans le cadre de sa thèse sur les propriétés photo-catalytiques de TiO_2 ont montré que le dioxyde de titane poreux est capable d'incorporer par diffusion une quantité importante de sodium. La conductivité ionique mesurée à température ambiante est proche de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. D'autre part, pour les oxydes de transition tels que TiO_2 , les ions

alkalins s'insèrent généralement dans la structure sous forme d'atomes neutres qui s'ionisent pendant l'insertion. Des électrons sont alors libérés dans le bas de la bande de conduction en conférant un caractère conducteur électronique au matériau¹. Si l'oxyde ainsi dopé ne perd pas trop de sa transparence pour de forts enrichissements en sodium, il pourra être envisagé de l'utiliser comme contre électrode conductrice mixte de Na⁺ et d'électrons.

Un principe d'incorporation du sodium par pulvérisation cathodique peut être imaginé sur la base des observations effectuées sur la coloration de WO₃ pendant la phase de dépôt. La démarche de réalisation de l'empilement pourrait être la suivante :

- Dépôt de TiO₂ poreux sur un substrat revêtu d'une électrode (ITO ou ZnO : Al).
- Dépôt de NASIGLAS avec l'électrode reliée au porte-substrats de façon à attirer les ions Na⁺ dans TiO₂.
- Dépôt de WO₃ poreux.
- Dépôt d'électrode (ZnO : Al).

Bien qu'un chemin important reste à parcourir pour le développement à l'échelle industrielle d'un dispositif électrochrome basé sur un électrolyte NASICON (NASIGLAS), les résultats obtenus sont encourageants.

¹ F. Corà, C. Richard, A. Catlow.
« The importance of steric effects in the insertion compounds of transition metal oxides. »
Solid State Ionics 112 (1998) 131-135.

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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Olivier TILLEMENT, Professeur, LPCML, Université de Lyon 1, Villeurbanne

Monsieur Philippe VERNOUX, Chargé de Recherche, LACE, Université de Lyon 1, Villeurbanne

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

Monsieur HORWAT David

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

**"Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces
dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte
NASICON"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 30 mai 2006

Le Président de l'I.N.P.L.

L. SCHUFFENECKER



Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NASICON

RESUME

Le développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" basé sur un empilement de films minces représente un saut technologique susceptible de permettre une démocratisation des systèmes électrochromes. La difficulté principale réside dans la synthèse d'un électrolyte adapté et la compatibilité des différents éléments de l'empilement.

Après une description du dispositif expérimental et la présentation des techniques d'analyse utilisées pour caractériser les couches déposées, nous présentons les limitations des techniques de pulvérisation cathodiques classiques pour la synthèse de films minces NASICONs ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) et proposons une nouvelle méthode de synthèse basée sur la co-pulvérisation réactive d'une cible d'alliage Zr-Si et d'une cible Na_3PO_4 . Les films, amorphes à l'état brut d'élaboration sont homogènes d'un point de vue chimique sur de larges surfaces. Ils cristallisent dans une structure caractéristique des composés NASICONs après recuit à des températures inférieures à 750°C . La conductivité ionique évolue avec l'état structural et présente des valeurs proches des données caractéristiques des composés NASICONs massifs.

Une étude des relations entre les paramètres d'élaboration et les propriétés optiques et électriques d'électrodes transparentes ZnO : Al montre qu'il est possible de synthétiser ces matériaux sous la forme de films minces transparents et conducteurs sur de larges surfaces dans un domaine réduit de conditions expérimentales.

Enfin, des tests électrochromes sur empilements ITO- WO_3 et ITO- WO_3 -NASICON mettent en évidence la validité du concept de dispositif électrochrome basé sur un électrolyte céramique conducteur de sodium.

Mots-clés : pulvérisation cathodique magnétron réactive, NASICON, système électrochrome, électrodes transparentes

Synthesis by magnetron sputtering and characterisation of thin films dedicated to the development of a "fully ceramic" electrochromic device with NASICON electrolyte

ABSTRACT

The development of a "fully ceramic" electrochromic device based on a thin films stack represents a technological jump that could allow a mass production of electrochromic systems. The main difficulty consists in synthesising a well suited electrolyte and in the compatibility of the various elements.

After a description of the experimental device and the presentation of the methods used to characterise the deposited layers, we present the limitations of the classical magnetron sputtering technique to synthesise thin NASICONs ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) films and propose a new method based on the reactive co-sputtering of Zr-Si and Na_3PO_4 targets. The films, amorphous in their as deposited state, present a good chemical homogeneity on large areas and crystallise under a NASICONs structure after annealing at temperatures lower than 750°C . The ionic conductivity evolves with the structural organisation and shows values close to the characteristic ones of bulk NASICONs.

A study of the relations between the elaboration parameters and the optical and electrical properties of ZnO: Al transparent electrodes shows the possibility to synthesise this material under thin highly conducting and transparent films form on large scale in a short interval of experimental conditions.

Finally, electrochromic tests on ITO- WO_3 and ITO- WO_3 -NASICON evidenced the validity of the concept of an electrochromic device based on a Na^+ conducting ceramic electrolyte.

Keywords: reactive magnetron sputtering, NASICON, electrochromic device, transparent electrodes