



**HAL**  
open science

## Interfaces électrochimiques et couches minces sondées par ellipsométrie

Alexandre Zimmer

► **To cite this version:**

Alexandre Zimmer. Interfaces électrochimiques et couches minces sondées par ellipsométrie. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2020. tel-02862851

**HAL Id: tel-02862851**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02862851v1>**

Submitted on 18 Jun 2020

**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.



École Doctorale CM2P (Chimie – Mécanique – Matériaux – Physique)

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Discipline : Science des Matériaux

Soutenu le 3 juin 2020 par

**Alexandre ZIMMER**

---

## **Interfaces électrochimiques et couches minces sondées par ellipsométrie**

---

*Composition du jury*

*Président :*

**Aotmane EN NACIRI**  
Professeur, LCP-A2MC, Université de Lorraine

*Rapporteuse :*

**Marie-Christine RECORD**  
Professeure, IM2NP, CNRS-Aix-Marseille Université

*Rapporteur :*

**Aomar HADJADJ**  
Professeur, LISM, Université de Reims Champagne-Ardenne

*Rapporteuse :*

**Marjorie OLIVIER**  
Professeure, UMONS (B)

*Examinatrice :*

**Aline ROUGIER**  
Directrice de Recherches CNRS, ICMCB

*Examinatrice,  
Marraine scientifique :*

**Clotilde BOULANGER**  
Professeure, IJL, CNRS-Université de Lorraine

# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>2</b>
<b>Avant-propos</b> .....	<b>3</b>
<b>Préambule</b> .....	<b>7</b>
<b>I. Introduction générale à la carrière</b> .....	<b>8</b>
I-1 Profil synthétique-Recherche.....	8
I-2 Contexte-Recherche.....	9
I-3 Profils Enseignement et autres fonctions exercées .....	10
I-4. Bibliographie complète .....	17
<b>II. Thème principal : Interfaces électrochimiques et couches minces sondées par ellipsométrie</b> .....	<b>24</b>
II-1 L'ellipsométrie, une méthode spectro-électrochimique de choix .....	24
II-2 Electrocrystallisation de semi-conducteurs de chalcogénures de Bismuth .....	36
II-3 Anodisation conventionnelle en milieu KOH de l'alliage de Magnésium AZ91D précédant le claquage diélectrique dans le procédé de plasma électrolytique .....	63
II-4 Systèmes colorés.....	76
<b>III. Thème secondaire : Simulations de la corrosion de l'Aluminium</b> .....	<b>103</b>
III-1 De la corrosion de l'aluminium en aéronautique.....	103
III-2 Corrosion d'assemblage de type joint de recouvrement .....	107
III-3 Corrosion microstructurale par tranchée.....	111
<b>IV. Projets scientifiques</b> .....	<b>115</b>
IV-1. Trois actions de recherche à court terme en continuité.....	116
IV-2. Projet de recherche .....	121
<b>V. Annexes</b> .....	<b>125</b>
V-1. Actions ponctuelles de recherche.....	125
V-2. Bibliographie sélective .....	126
V-3. Résumé du document en langue anglaise / Summary in english language .....	163
<b>Liste des sigles et acronymes</b> .....	<b>164</b>
<b>Références</b> .....	<b>166</b>

## Remerciements

*Ce document propose une synthèse de l'ensemble de mes activités d'enseignant-chercheur sur la période 2003-2020.*

*C'est un grand honneur pour moi que Monsieur Aotmane En Naciri ait accepté de présider le jury de cette habilitation. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance. Je tiens également à remercier Mesdames Marie-Christine Record et Marjorie Olivier ainsi que Monsieur Aomar Hadjadj pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire. J'exprime enfin ma profonde gratitude à Madame Aline Rougier d'avoir accepté de l'examiner.*

*Il me faut ensuite souligner le rôle clé joué de bout en bout de ce projet par deux personnalités qui m'ont témoigné leurs soutiens indéfectibles ces dernières années : Clotilde Boulanger et Nicolas Stein. Je leur en suis profondément reconnaissant.*

*Ces travaux résultent évidemment de nombreuses collaborations académiques mais aussi de partenariats industriels. Je voudrais ainsi remercier ici toutes celles et tous ceux qui m'ont permis de mener à bien mes recherches, et en premier lieu les membres des équipes des laboratoires lorrains et bourguignon qui m'ont accueilli ainsi que leurs tutelles, l'Université de Lorraine, le CNRS et l'Université de Bourgogne. Je n'oublie pas non plus mon interlude post-doctorale à la Vrije Universiteit Brussels ni l'octroi par le Conseil National des Universités d'un semestre de congé de recherche l'an passé qui a été décisif pour amorcer mon dossier d'habilitation. Qu'ils en soient remerciés. Parmi ces collègues, je tiens particulièrement à saluer Halima Alem-Marchand, Yann Bathie, Laurent Broch, David Horwat, José-Manuel Lopez, Emmanuel Rocca et Delphine Veys-Renaux. J'adresse également un clin d'œil amical à Michel Stchakovsky, Céline Eypert et Christian Louis de la société HORIBA Scientific et encore un grand merci à Mickaël Gilliot pour les développements relatifs à la paramétrisation par splines contraintes. Enfin, parmi les collègues côtoyés certains ont été des doctorants que j'ai eu la chance de pouvoir encadrer sur la durée comme Thi My Linh Le ou, plus ponctuellement, comme Claire Soriano et Manuel Tresse. Merci à elles et à lui.*

*S'agissant des derniers phasages de ce projet, je tiens à remercier Peggy Cénac-Guesdon et Heathcliff Demaie pour leurs conseils. Merci enfin à Isabelle Maréchal, Jean-François Pierson, Thierry Belmonte et Olivier Pagès pour leurs marques de soutien et de sympathie en vue de cette soutenance bien particulière.*

*En dernier lieu dans cette liste mais inversement proportionnel dans mon cœur, je souhaite une fois de plus remercier grandement mes parents pour tous leurs apports ainsi que mon cercle familial élargi pour leur amour, leurs encouragements et leur soutien total au cours des onze mois qui viennent de s'écouler tambour battant. Familles, je vous aime ! (JM, Gaby, Dou, la Mounette, Archie, et tous les zouzous...)*

## Avant-propos

Ce manuscrit d'habilitation compile mes principales contributions à l'« avancée des connaissances » dans mes domaines de recherche. A ce stade quelque peu solennel de la carrière mon souhait est aussi d'y faire figurer mon expérience du métier et d'en profiter pour rappeler toutes les facettes du métier d'enseignant-chercheur que j'ai choisi d'embrasser et auquel je reste profondément attaché. Je ne pouvais donc faire l'impasse sur quelques réflexions qui me tiennent à cœur eu égard à l'évolution de notre paysage universitaire.

Au sujet des facettes du métier, je mentionnerai deux résultats d'une enquête récente<sup>1</sup> réalisée auprès de plus de 2 200 enseignant.e.s-chercheur.s.es. Tout d'abord, s'il fallait le confirmer, si la recherche nourrit l'enseignement (56 % de réponses « oui souvent », 35 % de « oui parfois »), l'inverse est aussi soutenu dans une bonne proportion (31 % de « oui souvent », 43 % de « oui parfois »). Pour ma part, je continue de militer avec des collègues chercheur.s.es et enseignant.e.s-chercheur.s.es pour préserver ce lien et le maillage territorial qui en découle.<sup>2</sup> Aux côtés de ces deux « moitiés » d'activités intimement imbriquées, on trouve évidemment une troisième, parfois qualifiée de « travail invisible »<sup>3</sup> : les tâches administratives et organisationnelles. En fait d'être visibles ou non, l'enquête révèle bien qu'aucune de ces trois activités du métier n'occupe une place si marginale qu'elle pourrait être qualifiée de « secondaire ».

Je dois reconnaître que mes travaux sont le fruit d'une relative totale liberté académique qui a été rendue possible, outre quelques rencontres personnelles riches, par le statut et (encore) à un savant équilibre des tâches à différentes échelles de notre paysage. En effet, j'aime à croire que si chacun.e prend sa part de tâches à un moment ou un autre de sa carrière, cela permet à d'autres de jouir, au-moins temporairement,

---

<sup>1</sup> R. BODIN, M. MILLET et É. SAUNIER, « Entre triple contrainte et ancrage disciplinaire. Pratiques et conditions d'enseignement à l'Université », Cahiers de la recherche sur l'éducation et les savoirs, 2018, p. 143–167.

<sup>2</sup> A. ZIMMER, C. LEMERCIER et P. CÉNAC-GUESDON, « Enseignement et recherche sont inséparables », La Vie des Idées, 24 janvier 2020, ISSN 2105-3030.

<sup>3</sup> P. LOSEGO, « Le travail invisible à l'université: le cas des antennes universitaires », Sociologie du travail, 2004, p. 187–204.

d'une liberté de recherche accrue, l'enseignement n'étant pas sacrifié ou temporairement mis en veille. Sans oublier non plus que des collègues chercheur.s.es s'impliquent aussi à différents niveaux de responsabilités, de concert avec les enseignants-chercheurs (pédagogiques, montage de projets, élus ou nommés dans diverses instances et même organisations professionnelles) qui font que le système « tourne ». On pourrait ainsi transposer l'image du « ciel bleu » assuré par les encadrants aux doctorants utilisée dans une autre enquête<sup>4</sup> réalisée auprès d'équipes de recherche en Allemagne à notre population de collègues en position de fonctionnariat.

Néanmoins je dois rester réaliste : le système tourne de plus en plus à vide pour bon nombre d'entre nous dans un paysage inexorablement remodelé par les nouvelles pratiques de « managérialisation » en vogue dans le secteur public<sup>5</sup>, et je ne parle même pas de la précarité. Dans ces conditions, quelle est la place de la liberté de recherche ? Je m'inscris personnellement dans une conception de liberté non assujettie à une course aux financements. Une estimation<sup>6</sup> a été faite en juin 2019 par le Conseil national de l'enseignement supérieur et de la recherche qui illustre bien l'étendue de cette dépendance. Si les montants de financements distribués par appels à projet (AAP) ne représentent « que » 15,7 % de la dotation globale des opérateurs de recherche, on estime que seul un tiers des équipes de recherche peut travailler avec les seuls budgets de sa tutelle et que les deux autres tiers doivent courir après ces appels. De quelle liberté effective dispose t-on dans ce dernier cas ? Évidemment, je ne jette pas la pierre aux collègues davantage « réseauteurs » qui courent après les contrats et appels à projet<sup>7</sup> et qui peuvent dégager ça et là des marges de manœuvre réelles pour d'autres. C'est peut-être une forme de lutte, mais c'est au global un sacrifice et un gâchis. Concernant par exemple la seule Agence nationale pour la recherche, 1000 projets retenus sur 6000 déposés correspondent à une estimation à minima de 270

---

<sup>4</sup> U. SCHMOCH, T. SCHUBERT, D. JANSEN, R. HEIDLER, et R. VON GÖRTZ, « How to use indicators to measure scientific performance: a balanced approach », *Research Evaluation*, 2010, p. 2–18.

<sup>5</sup> Voir par exemple A. ALBER « Management et nouvelle gestion publique : limites et paradoxes de l'imitation du privé », *La nouvelle revue du travail*, 2013.

<sup>6</sup> « Financement de la recherche publique par appel à projets : analyse et recommandations du CNESER », texte adopté le 11 juin 2019.

<sup>7</sup> Traduction de la catégorie des *Networkers* comprenant la recherche de *third-party funding*, etc., cf. Schmoch *et al.*, *ibid.*

années-chercheur disparues chaque année (en prenant une semaine de rédaction par projet) pour des appels à projet, qui je le rappelle, ne sont pas spécialement voire pas du tout plébiscités par la communauté quand celle-ci est consultée.<sup>8</sup> Ainsi, on peut s'avancer à dire que le système n'a pas fait la preuve de son efficacité.

Côté mobilisation, je ne peux que constater de l'intérieur une perte d'influence des syndicats. Il est vrai que d'autres mouvements surgissent périodiquement depuis une quinzaine d'années. Je déplore une certaine forme de concurrence exercée par certains (surenchère pétitionnaire, du « chacun dans son coin », etc.) qui a contribué, délibérément ou pas, à délégitimer le syndicalisme auprès des travailleurs et des pouvoirs publics. C'est pourtant un levier fort qui peut aboutir à améliorer les conditions des travailleurs : je rappellerai qu'il ne faut pas oublier que notre histoire porte en elle la preuve de cette force. J'ai choisi de récemment poursuivre mon investissement au sein d'une organisation professionnelle afin de ne pas renoncer à ce que ce levier soit actionné par davantage de collègues et travailler à mieux nous faire comprendre par la société en général. Il faut justement entendre le questionnement qui monte dans la société et qui pourrait remettre en question le sens du métier de chercheur et d'enseignant-chercheur. Il n'est pas antinomique pour moi de concilier liberté de recherche et responsabilité sociétale du chercheur. Je terminerai ces réflexions par quelques extraits des recommandations faites par l'UNESCO<sup>9</sup> à ses États membres : « développer la possibilité pour les chercheurs scientifiques de participer à l'élaboration des politiques nationales en matière de science, technologie et innovation. En particulier, chaque État membre devrait faire en sorte que l'élaboration de politiques s'appuie sur des procédures institutionnelles appropriées faisant appel aux avis et au concours des chercheurs scientifiques et de leurs organisations professionnelles » ou encore renforcer « la culture scientifique, la confiance et le soutien du public en faveur des sciences au sein de la société, en particulier au travers d'un

---

<sup>8</sup> Rapport d'information du 25 juillet 2018 en conclusion des travaux de la Mission d'évaluation et de contrôle de la commission des finances de l'Assemblée nationale sur l'évaluation du financement public de la recherche dans les universités. Réponse à la question 5 p.89.

<sup>9</sup> « Recommandation concernant la science et les chercheurs scientifiques », UNESCO (2017).

débat démocratique vigoureux et éclairé sur la production et l'utilisation du savoir scientifique et d'un dialogue entre la communauté scientifique et la société ».

Dans un contexte de crise énergétique où la consommation globale en énergie a continué d'augmenter de 2,9% en 2018, il semble urgent de faire un usage plus efficace de l'énergie et de limiter les émissions de CO<sub>2</sub>.<sup>10</sup> Si je suis focalisé sur la compréhension intime de phénomènes physico-chimiques, mes recherches ne sont pas pour autant déconnectées de telles préoccupations sociétales. Les matériaux investigués ici pourront ainsi s'inscrire dans la réalisation de dispositifs technologiques « verts » (des petits modules thermoélectriques avec l'usage de notre chaleur corporelle énergie durable au possible, des vitrages électrochromes à plus grande échelle), de traitements de surface plus respectueux (anticorrosion d'alliages légers pour les transports) ou encore dans le cadre d'une meilleure gestion du coût de la corrosion en maintenance aéronautique.

Concernant plus précisément les processus électrochimiques que j'ai étudiés, ce sont les mécanismes impliqués à l'interface électrode/électrolyte qui revêtent une importance capitale et nécessitent d'être finement contrôlés. Ce besoin de contrôle est même devenu un challenge en soi, alimenté par la recherche d'une efficacité accrue pour grand nombre de traitements de surface. De telles interfaces électrochimiques s'appréhendent différemment depuis l'essor des nanosciences : l'approche orientée « macro » et thermodynamique laisse la place à une compréhension plus « micro » et atomistique des phénomènes rencontrés.<sup>11</sup> En effet, la compréhension des processus à ces interfaces ne peut pas s'opérer en transposant directement les méthodes de caractérisations électroniques ou ioniques habituelles dans un environnement liquide. C'est pour cela que le recours à des sondes optiques, polarimétriques et en particulier par ellipsométrie spectroscopique *in situ* peut se révéler une solution efficace pour progresser dans la connaissance générale de l'interface solide-liquide, dont j'espère concourir à la démonstration au cours de ce manuscrit.

---

<sup>10</sup> 85 % d'énergies fossiles produites responsables de 92% des émissions de CO<sub>2</sub>, BP Statistical Review of World Energy 2019

<sup>11</sup> K. HINGERL, « Polarimetric and Other Optical Probes for the Solid-Liquid Interface », *Ellipsometry at the Nanoscale*, Springer., Berlin Heidelberg, Losurdo, M., Hingerl, K., 2013, p. 493-527.



## Préambule

Mon manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre s'attache à introduire ma carrière sous l'angle recherche et donne un aperçu de toutes mes activités d'enseignant-chercheur, ainsi que la liste complète de mes travaux.

Viennent ensuite deux chapitres de résultats présentés en vue de l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches. Ainsi le second chapitre décline au travers de trois sections (II-2, II-3 et II-4) mon thème principal dédié aux « interfaces électrochimiques et couches minces sondées par ellipsométrie » alors que le troisième est consacré à mon thème secondaire traitant plus concisément d'autres développements expérimentaux et numériques de « simulations de la corrosion de l'Aluminium » (sections III-2 et III-3). A chaque fois, les principales généralités ayant trait au positionnement de mes recherches sont données en préambule en essayant d'être complet et concis.

Le quatrième chapitre du manuscrit est dédié aux activités de recherche que je souhaite poursuivre (section IV-1) et des perspectives (section IV-2) à développer dans la continuité de mon thème principal.

Enfin, j'ai choisi de faire figurer en annexes un résumé de travaux issus de collaborations universitaires plus ponctuelles (section V-1), une sélection d'articles consolidant les résultats synthétisés dans les chapitres II et III (section V-2) ainsi qu'un résumé en langue anglaise (section V-3). Pour être complet, je ne ferai que très peu référence à une partie des travaux menés lors de mon séjour postdoctoral avec le centre Flamac. Fruit de collaborations industrielles confidentielles, ces travaux visaient avant tout à accompagner la mise en place d'un ellipsomètre en mode criblage haut débit.

*Par souci de fluidité dans la lecture des principaux résultats et discussions je n'ai pas fait figurer les détails de chaque étude : certains pourront être trouvés dans la sélection d'articles joints en annexe (cf. p.126).*

# I. Introduction générale à la carrière

## *I-1 Profil synthétique-Recherche*

Alexandre Zimmer

Né le 20 février 1980 à Sarreguemines (Moselle)

ORCID 0000-0003-0717-4153

### **Situation actuelle :**

Maître de conférences à l'université de Bourgogne, UFR Sciences et Techniques et laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (CNRS UMR 6303)

Chercheur associé à l'Institut Jean Lamour (CNRS UMR 7198)

### **Thèmes de recherche :**

Interfaces électrochimiques et couches minces sondées par ellipsométrie

Simulations de la corrosion de l'Aluminium

### **Mots-clefs :**

*électrochimie interfaciale, couches minces, spectro-électrochimie, couplage avec l'ellipsométrie, durabilité*

### *Encart n°1 : Résumé de la production scientifique au 31/05/2020*

<b>Publications dans des revues à comité de lecture</b>	<b>19</b>
Dont internationales	18
Dont nationales	1
<b>Autres publications</b>	<b>3</b>
Dont actes de conférence internationale sans comité de lecture	1
Dont articles de vulgarisation dans des revues nationales avec comité de lecture	2
<b>Chapitres d'ouvrages</b>	<b>1</b>
<b>Communications à des conférences</b>	<b>28</b>
Dont oraux	16
Dont affiches	12
<b>Autres communications</b>	<b>17</b>
Dont séminaires de recherche	9
Dont événements à destination du grand public	8
<i>Manuscrit soumis</i>	<b>1</b>

## *I-2 Contexte-Recherche*

Mes travaux ont débuté en 2002-2003 lors de mon stage de DEA dans le groupe du *Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (LEM)* rattaché au LCSM devenu IJL<sup>12</sup>, pionnier dans l'élaboration par voie électrochimique de matériaux thermoélectriques de la famille des chalcogénures de bismuth. Simultanément, j'ai été amené à tisser des liens étroits avec le groupe *Optique* du LPLI devenu LPMD puis LCP-A2MC<sup>13</sup>, qui disposait de la plateforme en ellipsométrie et avec qui j'allais contribuer au développement d'un banc de couplage multiple (électrochimie-ellipsométrie-gravimétrie) pour l'étude des couches de chalcogénures. Partageant ma thèse de Doctorat entre ces deux groupes, j'ai pu accéder à d'autres ellipsomètres via deux collaborations externes : la *Division Couches Minces* de la société HORIBA Jobin-Yvon à Chilly-Mazarin (Essonne)<sup>14</sup> et le département *META* de la VUB à Bruxelles devenu SURF<sup>15</sup>. C'est dans ce dernier que j'ai complété mes connaissances en ellipsométrie lors de mon séjour postdoctoral en lien avec le centre des matériaux de Flandres Flamac<sup>16</sup> spécialisé dans la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux et formulations par des techniques de criblage à haut débit. En 2007, je rejoins le laboratoire ICB<sup>17</sup> en tant que maître de conférences. J'ai alors été amené à intégrer les programmes européen SICOM et national SICORAL dans le domaine du management de la corrosion des alliages d'aluminium pour l'aéronautique. A partir de 2014 j'ai poursuivi ma recherche sur des aspects orientés traitements de surface et tenue à la corrosion de ce type d'alliages puis d'alliages de magnésium en collaboration avec l'IJL où je suis chercheur associé depuis 2016 et où j'ai passé mon CRCT obtenu au titre du CNU début 2019. Ayant toujours continué de collaborer même ponctuellement avec les équipes LCP-A2MC/IJL, c'est ce fil rouge qui s'impose à moi comme thème principal de mes activités.

---

<sup>12</sup> Nom historique de l'équipe messine rattachée au Laboratoire de Chimie pour le Solide Minéral de Vandœuvre-lès-Nancy, UMR 7555 CNRS, devenue équipe Chimie et Electrochimie des Matériaux rattachée à l'Institut Jean Lamour (IJL), UMR 7198 CNRS

<sup>13</sup> Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, puis Laboratoire de Physique des Milieux denses, Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (EA 4632)

<sup>14</sup> depuis à Palaiseau

<sup>15</sup> Dpt. Métallurgie, Electrochimie et Sciences des Matériaux devenu Electrochemical and Surface Engineering

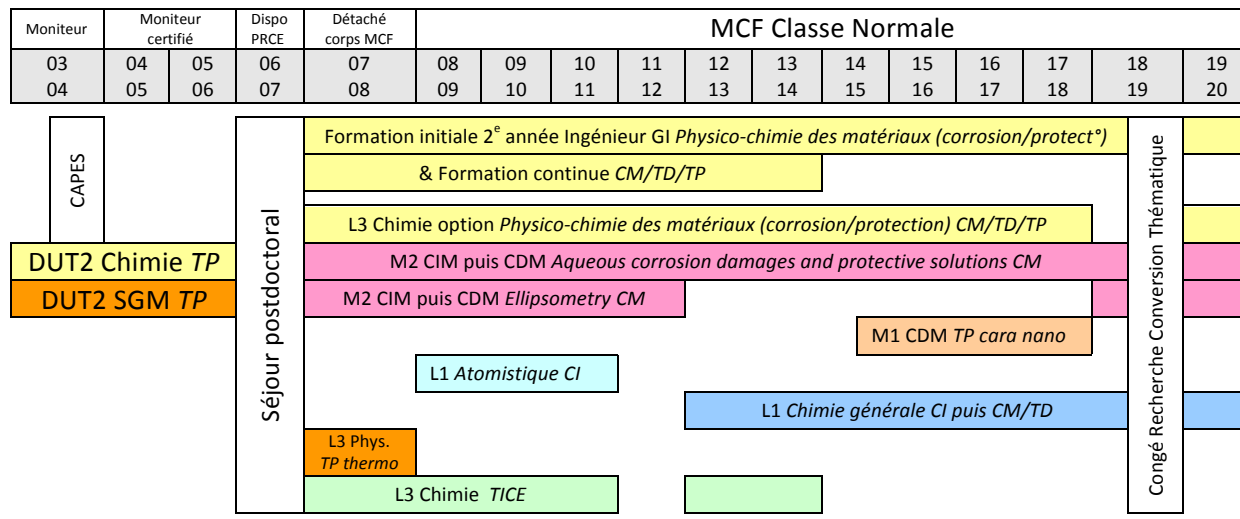
<sup>16</sup> Devenue une division du nouvel ensemble Strategic Initiative Materials in Flanders (SIM-Flanders), à Zwinjaarde

<sup>17</sup> Equipe dijonnaise Corrosion-protection (DR Roland Oltra) rattachée au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides UMR 5613 CNRS devenue Electrochimie Interfaciale - Corrosion et intégrée à l'équipe ASTER de l'axe Interfaces du laboratoire lui-même devenu LICB UMR 5209 CNRS puis laboratoire ICB UMR 6303 CNRS

## I-3 Profils Enseignement et autres fonctions exercées

### I-3.1 Activités d'enseignement et de diffusion de la culture scientifique et technologique de recherche

Encart n°2 : Résumé de la carrière avec focus des principaux enseignements et publics



J'ai débuté ma carrière enseignante lors de la rentrée universitaire 2003 en tant que moniteur de l'enseignement supérieur au sein des départements de Chimie et SGM de l'IUT de Moselle-Est. Préparant le concours du CAPES depuis 2002, j'avais pu effectuer mon stage de Maîtrise ès Sciences Physiques au laboratoire de chimie de l'IUFM de Lorraine de Montigny-lès-Metz<sup>18</sup>. Ayant finalement obtenu le concours en 2004, mes deux dernières années de monitorat m'ont permis d'être titularisé en tant que professeur certifié à la rentrée 2006. J'ai alors demandé et obtenu une disponibilité pour études afin d'effectuer un séjour postdoctoral en Belgique, dans le groupe de recherche déjà côtoyé durant ma thèse.

Qualifié aux fonctions de Maître de Conférences en 28<sup>ème</sup>, 31<sup>ème</sup> et 33<sup>ème</sup> sections CNU, j'ai été recruté en 31<sup>ème</sup> section à l'Université de Bourgogne au 1<sup>er</sup> septembre 2007 et titularisé en 2008. J'enseigne depuis au sein du département de Chimie de l'UFR Sciences et Techniques sur les sites de Dijon (Côte d'Or) et d'Auxerre (Yonne).

<sup>18</sup> A noter que ce stage avait pour but d'aider les étudiants de classes post-bac et de second cycle dans l'exploitation et l'interprétation de manipulations de calorimétrie de mélange via l'établissement de bilans enthalpiques ; ces travaux apparaissent dans un article de M. Schwing, Bulletin de l'Union des Physiciens, n°851, 2 (2003)

### *I-3.1.1 Monitorat*

Entre 2003 et 2006 le volume de mes trois services de monitorat se répartissait quasi-équitablement entre la Chimie et la Physique pour près de 93% consacrés à l'encadrement de travaux pratiques (TP) :

— En 2<sup>ème</sup> année du DUT Chimie : calorimétrie différentielle à balayage, spectrométries UV-Visible et Infrarouge, spectrométrie d'absorption atomique, chromatographie en phase gazeuse (avec et sans couplage de spectrométrie de masse), analyse thermogravimétrique, méthode Karl-Fisher, etc.

— En 2<sup>ème</sup> année du DUT SGM en Physique : optique (focométrie, prisme, interférences, absorption, spectrométrie), thermique, mécanique des fluides et radioprotection.

Nommé un an après la création officielle du département SGM, j'ai eu l'occasion de m'investir dans la mise en place de nouveaux TP avec mon tuteur, le Prof. Nouari Chaoui. J'ai pu compléter mon service avec des travaux dirigés (TD) de Chimie générale et m'initier aux cours magistraux avec la promotion 2004/2006 du DUT Chimie (Cours magistral de cinétique chimique en 1<sup>ère</sup> année, CM de chromatographie ionique en 2<sup>ème</sup> année).

### *I-3.1.2 Position actuelle*

Depuis mon recrutement en 2007 j'enseigne surtout la chimie générale, l'atomistique, l'électrochimie et la physico-chimie des matériaux à connotation métallurgique pour divers publics : L3, M2, et 2<sup>e</sup> années de formation ingénieur. S'agissant de cette dernière, il s'agit d'une spécialité Génie Industriel (GI) par alternance de l'université sur son site auxerrois<sup>19</sup>. J'y intervins depuis 2007 en formation initiale et en formation continue de 2007 jusqu'à l'arrêt de celle-ci en 2014. Mes services sont relativement stables avec quelques décalages à la faveur de changements de maquette ; à titre de comparaison la répartition de mes enseignements était d'environ de 46% en niveau

---

<sup>19</sup> Formation en partenariat avec l'ITII Bourgogne (Institut des Techniques d'Ingénieur de l'Industrie, association loi 1901) à Auxerre, rattachée administrativement à l'école d'ingénieurs ISAT (Institut Supérieur de l'Automobile et des Transports) de Nevers depuis l'année universitaire 2019/2020

Licence, 39% en formation ingénieur et 15% en Master en 2009/10, et de 38%, 40% et 22% respectivement en 2015/16. A noter que je bénéficie également de décharges partielles de service depuis 2012/13 pour mes implications dans la vie de diverses instances locales et nationales d'établissement et d'organisation professionnelle, ou encore suite à mon CRCT (1 semestre en 2019).

Plus dans le détail, mes principaux enseignements concernent la corrosion et les traitements de surface au sein du module *Endommagements et fonctionnalités* en M2 Chimie des Interfaces et Matériaux (CIM) devenu Contrôle et durabilité des matériaux (CDM), du module optionnel de *Physico-chimie des matériaux* en L3 Chimie ainsi que du module éponyme en 2<sup>ème</sup> année de la formation GI. J'y décline une formation pour quatre publics distincts sur la durabilité de matériaux métalliques le but étant d'éclairer les futurs responsables (maintenance, process, R&D) sur les risques d'endommagement couplés au rôle de l'environnement. Mon cours s'attache outre des rappels d'électrochimie (pratiquement tous les cas de corrosion pouvant être décrits ou expliqués par ses concepts) aux différents formes de corrosion humide (par ex. focus sur la corrosion galvanique en L3, corrosions localisées approfondies en M2) et aux solutions actuelles et futures notamment en terme de revêtements/traitements de surface par voie humide ou de management de la corrosion dont un volet simulation numérique (approfondi en M2). En L3 et GI, un enseignement pratique est dispensé sous un format micro-projet qui porte sur la détermination des caractéristiques d'une nuance d'acier. J'interviens aussi ponctuellement pour les travaux dirigés de l'ensemble du module à savoir cristallographie, diagrammes de phases, traitements thermiques, propriétés mécaniques et donc corrosion.

Par ordre décroissant viennent ensuite mes enseignements en chimie générale et atomistique (L1 Sciences et Techniques), élaboration et caractérisations de nanomatériaux (M1 CDM), TICE (bureautique pour la L3 Chimie), ellipsométrie spectroscopique (M2 CDM) et thermodynamique chimique (L3 Physique).

### ***I-3.1.3 Formations suivies***

Il est important pour moi de continuer à me former au-delà de l'expérience acquise pendant ces quatorze années dans l'enseignement supérieur. Au-delà de ma formation de base acquise à l'IUFM puis durant mon cursus en CIES, j'ai fait le choix de m'inscrire régulièrement aux formations proposées par le Centre d'Innovation Pédagogique et d'Evaluation (CIPE) de Dijon telles « La motivation des étudiants » (2011, 3h), « La supervision doctorale » (2011, 6h), « Gérer les émotions dans les relations professionnelles » (2011, 7h), « Anticiper et gérer les comportements inappropriés des étudiants » (2013, 5h), « J'enseigne à l'université – La prise de note et les supports de cours » (2014, 3h), « Le plaisir de faire apprendre : jouer ses cartes pédagogiques » (2015, 1 semaine), ou une initiation au logiciel SCENARI (2017, 2h). Au-delà du CIPE, j'ai pu suivre des formations proposées par des organismes externes pour assurer des veilles disciplinaire et pédagogique comme le CNRS (école thématique « Mesure de la corrosion » [2013, 1 semaine], colloque interdisciplinaire « Le Fer dans tous ses états : passé, présent, futur... » [2015, 2 jours], stage « Communiquer avec les médias sur des enjeux scientifiques » [2015, 14h]) ou avec le CRITT Techniques Jet Fluide et Usinage de Bar-le-Duc (2018, 1 journée).

### ***I-3.1.4 Participations à des manifestations de promotion de la science***

Dès ma thèse j'ai eu l'occasion de communiquer vers différents publics dans le cadre du « Jardin des Enfants de la Science » en tant que responsable de l'atelier « La fée électricité ». A l'initiative du Professeur Jean-Marie Lecuire, ce dispositif a permis annuellement depuis 2003 d'accueillir durant cinq demi-journées une moyenne de 2500 élèves des cours moyens sur une trentaine d'ateliers ainsi que le grand public au cours d'une demi-journée supplémentaire. J'ai alors proposé au CIES de Lorraine la création d'un groupe pluridisciplinaire de 12 allocataires-moniteurs que j'ai animé autour d'un atelier « La fée électricité » et d'un atelier sur la pollution atmosphérique. Plus récemment, j'ai conçu et animé un atelier sur le thème de l'eau à destination du grand public organisé dans le Cantal dans un cadre associatif (cf. p.22-23).

### I-3.2 Programmes et réseaux scientifiques nationaux et européens

- Depuis nov. 2019 représentant de l'Université de Lorraine à l'association européenne «Sustainable Process Industry through Resource and Energy Efficiency» (A.SPIRE)
- De 2017 à 2019 participation à l'action «Electrochemical Processing Methodologies And Corrosion Protection For Device And Systems Miniaturization» de la coopération européenne en science et technologie (COST) «e-Minds» (MP1407, 2015-2019)
- De 2007 à 2010 participation au programme européen SICOM (AST5-CT-2006-03080, 2007-2010) « *Simulation based COorrosion Management* »
- De 2007 à 2009 participation au projet national SICORAL (ANR 05-RNMP-003, 2006-2009) « *Simulation de la COorrosion des alliages d'Aluminium* »
- En 2006 plan d'actions intégrées franco-belge (Partenariat Hubert Curien) « Tournesol FLANDRES » (Ministère des Affaires Etrangères, n°11373NK & Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, project T2006.25) « *Etude par ellipsométrie infrarouge et in situ de films minces électrodéposés* »

### I-3.3 Responsabilités collectives

#### ***I-3.3.1 Instances nationales et locales***

- Membre nommé suppléant de la section 31 du Conseil national des universités (depuis Nov. 2019)
- Membre élu du Conseil Scientifique du CNRS (Nov. 2014-Oct. 2018), et Secrétaire scientifique (Nov. 2015-Oct. 2018)
- Membre élu du Conseil Scientifique de l'Institut de Chimie du CNRS (CSI INC, 2010-2014), puis membre invité (2014-2018)
- Membre élu titulaire ou suppléant du Comité Technique de l'Université de Bourgogne (2011-2018)
- Membre élu des doctorants au Conseil de l'Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires<sup>20</sup> (2003-2005)

---

<sup>20</sup> ED 412 SESAMES : Synthèses, Expériences, Simulations, Applications, de la Molécule aux Édifices Supramoléculaires



### ***I-3.3.2 Activités d'évaluation et d'expertise***

- Membre invité du jury de thèse de Doctorat de Claire Sorriano, « *Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium : simulation numérique et vérification expérimentale sur systèmes modèles* » (Université de Bourgogne, 2012)
- Expert pour la région Ile de France dans le cadre d'un projet Domaines d'Intérêts Majeurs (2012)
- Rapporteur pour le jury de thèse de Doctorat de Veerle Gossens, « *Appearance of coated steel substrates: Development and characterisation of model systems* » (VUB, Belgique, 2009)
- Membre du comité de sélection pour un recrutement d'un maître de conférences (Université Paul Verlaine – Metz, 2009)
- Rapporteur de journaux scientifiques : *Journal of the Electrochemical Society*, *Applied Surface Science*, *Corrosion Science*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, *Diamond and Related Materials*, *Physica Status Solidi A*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, *Beilstein Journal of Nanotechnology...*

### ***I-3.3.3 Responsabilités pédagogiques***

- Responsable du module de *Chimie générale* (L1 Sciences et Techniques, 2018), co-responsable du module *Physico-Chimie des Matériaux* (L3 Chimie et GI, depuis 2007), responsable du module *Endommagements et fonctionnalités* (M2 CIM, 2007-2011)
- Enseignant référent en 1<sup>ère</sup> année (2011, 2012) [Plan Réussite en Licence]
- Jurys : président lors des soutenances pour le titre d'ingénieur GI (2012), recrutement des élèves-ingénieurs de GI (2010, 2011), président de jury au baccalauréat dans l'Académie de Dijon (2009, 2015)

### ***I-3.3.4 Responsabilités informatiques***

- Responsable de la salle informatique (parc de 12 PC) au département de Chimie (2010-2014)
- Responsable du parc informatique (15 PC) au laboratoire (2003-2006)

### I-3.4 Organisation et animation de colloques

— Leader de l'atelier *La politique de site et le lien enseignement-recherche* du séminaire du conseil scientifique du CNRS intitulé « *Ce qui nous empêche de faire de la recherche* » (19 et 20 avril 2018, Paris)

— Membre du comité d'organisation du colloque « *Ruptures, évolutions, innovations : la chimie aux frontières* » (19 mai 2016, Paris)

### I-3.5 Activités d'encadrement

#### ***I-3.5.1 Stagiaires en master et élèves ingénieurs***

— Co-encadrement (50%) du stage de Master 1<sup>ère</sup> année de Grégory Mertz (Metz, 2006)

— Co-encadrement (50%) de 2 trinômes d'étudiants dans le cadre de TPE de 3<sup>ème</sup> année de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Recherche en Matériaux (Dijon, 2007)

#### ***I-3.5.2 Ingénieurs***

— Tuteur académique de 26 apprentis en 3<sup>ème</sup> année de la formation d'ingénieur GI dans le cadre des PFE scientifiques

— Co-supervision de 2 ingénieurs d'étude dans le cadre du programme européen SICOM (Dijon, Mars 2008-Juil. 2009 puis Oct. 2009-Déc. 2010)

#### ***I-3.5.3 Doctorants***

— Implication ponctuelle dans les travaux de Doctorat de Claire Sorriano, « *Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium : simulation numérique et vérification expérimentale sur systèmes modèles* » (Dir. de thèse R. Oltra, co-dir. B. Vuillemin, Université de Bourgogne, 2012)

— Co-directeur de la thèse de Doctorat de Thi My Linh Le, « *Simulation de l'effet du confinement sur l'endommagement d'une structure en alliage d'aluminium* » (Dir. de thèse R. Oltra, co-dir. A. Z., Université de Bourgogne, 2013)

— Implication ponctuelle dans les travaux de Doctorat de Manuel Tresse, « *Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisations de films minces d'oxyde de tungstène électrochrome  $WO_3$  et  $Na_xWO_y$*  » (Dir. de thèse C. Boulanger, co-dir. D. Horwat, Université de Lorraine, 2016)

#### I-4. Bibliographie complète

Au 31 mai 2020, je suis co-auteur de 19 publications dans des revues à comité de lecture (dont plus de 73% en tant que premier auteur) citées 146 fois selon la base de données Web of Science.<sup>21</sup> Les communications présentées par et avec des collaborateurs sont mentionnées (le.s nom.s du ou des orateur.s sont dans ce cas souligné.s).

#### Publications dans des revues internationales à comité de lecture (RICL)

- [A18] *Morphological and chemical dynamics upon electrochemical cyclic sodiation of electrochromic tungsten oxide coatings extracted by in situ ellipsometry*  
A. ZIMMER, M. GILLIOT, L. BROCH, C. BOULANGER, N. STEIN, D. HORWAT  
Applied Optics, 59, 12 (2020) pp. 3766-3772  
[doi.org/10.1364/AO.389063](https://doi.org/10.1364/AO.389063)
- [A17] *PDMS membranes modified by polyelectrolyte multilayer deposition to improve OSN separation of diluted solutes in toluene*  
M. MORSHED, A. ZIMMER, L. BROCH, H. ALEM, D. ROIZARD  
Separation and Purification Technology, 237 (2020) 116331  
[doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116331](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116331)
- [A16] *In situ spectroelectrochemical ellipsometry using super continuum white laser: study of the anodization of magnesium alloy*  
A. ZIMMER, D. VEYS-RENAUX, L. BROCH, N. STEIN, AND E. ROCCA  
Journal of Vacuum Science & Technology B, 37, 062911 (2019)  
[doi.org/10.1116/1.5122320](https://doi.org/10.1116/1.5122320)
- [A15] *Coloration mechanism of electrochromic Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> thin films*  
A. ZIMMER, M. GILLIOT, M. TRESSE, L. BROCH, K. E. TILLOUS, C. BOULANGER, N. STEIN, AND D. HORWAT  
Optics Letters, 44 (2019) pp.1104–1107  
[doi.org/10.1364/OL.44.001104](https://doi.org/10.1364/OL.44.001104)
- [A14] *Oxide growth mechanism on Mg AZ91 alloy by anodizing: combination of electrochemical and ellipsometric in situ measurements*  
A. ZIMMER, D. VEYS-RENAUX, L. BROCH, N. STEIN, AND E. ROCCA  
Journal of the Electrochemical Society, 164, 14 (2017) pp.C1059-C1066  
[doi.org/10.1149/2.1421714jes](https://doi.org/10.1149/2.1421714jes)
- [A13] *A lap joint simulant laboratory test method of aluminium alloys*  
A. ZIMMER, R. OLTRA, T.M.L. LE  
Materials and Corrosion, 66, 12 (2015) pp.1512–1518  
[doi.org/10.1002/maco.201508320](https://doi.org/10.1002/maco.201508320)
- [A12] *Growth Mechanism during the Early Stages of electrodeposition of Bismuth telluride films*  
A. ZIMMER, L. BROCH, C. BOULANGER, N. STEIN  
Electrochimica Acta, 174 (2015) pp. 376–383  
[doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.190](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.190)
- [A11] *Design of a real-time spectroscopic rotating compensator ellipsometer without systematic errors*  
L. BROCH, N. STEIN, A. ZIMMER, Y. BATTIE, A. EN NACIRI  
Thin Solid Films, 571, 3 (2014) pp.509–512  
[doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.138](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.138)

---

<sup>21</sup> <https://publons.com/a/A-8672-2008/> (consulté le 31/05/2020)

- [A10] *Microstructural corrosion of aluminium alloys: a predictive finite element model based on corrosion-mimicking experiments*  
C. SORRIANO, R. OLTRA, A. ZIMMER, B. VUILLEMIN, C. BORKOWSKI  
Surface and Interface Analysis, 45, 10 (2013) pp.1649–1653  
[doi.org/10.1002/sia.5223](https://doi.org/10.1002/sia.5223)
- [A9] *Simulation of pH-controlled dissolution of aluminium based on a modified Scanning Electrochemical Microscope experiment to mimic localized trenching on aluminium alloys*  
R. OLTRA, A. ZIMMER, C. SORRIANO, F. RECHOU, C. BORKOWSKI, O. NEEL  
Electrochimica Acta, 56 (2011) pp.7038–7044  
[doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.002](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.002)
- [A8] *Optical properties of heavily boron-doped nanocrystalline diamond films studied by ellipsometry*  
A. ZIMMER, O.A. WILLIAMS, K. HAENEN, H. TERRYN  
Applied Physics Letters, 93 (2008) pp.131910-1–131910-3  
[doi.org/10.1063/1.2990679](https://doi.org/10.1063/1.2990679)
- [A7] *Optical constants of electroplated  $Bi_2Te_3$  films by Mueller matrix spectroscopic ellipsometry*  
A. ZIMMER, M. STCHAKOVSKY, N. STEIN, L. JOHANN, C. EYPERT, C. BOULANGER  
Thin Solid Films, 516 (2008) pp.2922–2927  
[doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.011](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.011)
- [A6] *Characterizations of bismuth telluride films from Mott-Schottky plot and ellipsometry*  
A. ZIMMER, N. STEIN, L. JOHANN, H. TERRYN, C. BOULANGER  
Surface and Interface Analysis, 40, 3-4 (2008) pp.593–596  
[doi.org/10.1002/sia.2715](https://doi.org/10.1002/sia.2715)
- [A5] *Analysis of carrier parameters and bandgap of electroplated  $Bi_2Te_3$  films by infrared spectroscopic ellipsometry*  
A. ZIMMER, N. STEIN, L. JOHANN, H. TERRYN, C. BOULANGER  
physica status solidi (c), 5, 5 (2008) pp.1190–1193  
[doi.org/10.1002/pssc.200777824](https://doi.org/10.1002/pssc.200777824)
- [A4] *Optical and Thermoelectric Characterizations of Electroplated  $n-Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$*   
A. ZIMMER, N. STEIN, H. TERRYN, C. BOULANGER  
Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68, 10 (2007) pp.1902–1907  
[doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.05.021](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.05.021)
- [A3] *Real Time In situ ellipsometric and gravimetric monitoring for electrochemistry experiments*  
L. BROCH, L. JOHANN, N. STEIN, A. ZIMMER, R. BECK,  
Review of Scientific Instruments, 78 (2007) pp.064101-1–064101-6  
[doi.org/10.1063/1.2743273](https://doi.org/10.1063/1.2743273)
- [A2] *In situ analysis of bismuth telluride electrodeposition using combined spectroscopic ellipsometry and electrochemical quartz crystal microbalance*  
A. ZIMMER, N. STEIN, L. JOHANN, R. BECK, C. BOULANGER  
Electrochimica Acta, 52, 14 (2007) pp.4760–4766  
[doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.030](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.030)
- [A1] *Infrared and Visible Dielectric Function of Electroplated  $Bi_{2+x}Te_{3-x}$  Films by Ellipsometry*  
A. ZIMMER, N. STEIN, L. JOHANN, S. VAN GILS, H. TERRYN, E. STIJNS,  
C. BOULANGER  
Journal of the Electrochemical Society, 152, 10 (2005) pp.G772–G777  
[doi.org/10.1149/1.2012587](https://doi.org/10.1149/1.2012587)

#### 1 manuscrit soumis :

- [ ] *Towards a more cautious characterization of electrochromic  $WO_3$  derived from three half-cell configurations implying sodium-based electrolytes*  
A. ZIMMER, M. TRESSE, N. STEIN, D. HORWAT, C. BOULANGER

## Publications dans des revues nationales à comité de lecture

- [B1] *Caractérisation par ellipsométrie de films minces de tellure de bismuth obtenus par voie électrochimique*  
A. ZIMMER, N. STEIN, C. BOULANGER, L. JOHANN,  
Journal de Physique IV France, 122 (2004), pp.87–92  
[doi.org/10.1051/jp4:2004122013](https://doi.org/10.1051/jp4:2004122013)

## Actes de conférences sans comité de lecture

- [C1] *Optical Properties of Electroplated  $Bi_2Te_3$  Films*  
A. ZIMMER, N. STEIN, L. JOHANN, C. BOULANGER  
2<sup>nd</sup> European Conference on Thermoelectrics, Cracovie, Pologne (2004), 57, pp.1–5

## Chapitres d'ouvrages

- [D1] *Modelling of the Aluminium Alloy Al 2024 at the Mesoscale: Crevice Corrosion*  
R. OLTRA, A. ZIMMER and J. DECONINCK  
Chapitre 3 dans “Aluminium Alloy Corrosion of Aircraft Structures, Modelling and Simulation”, Ed. J.A. DEROSE, T. SUTER, T. HACK et R.A. ADEY, WIT Press (2013)  
ISBN 978-1-84564-752-0, pp.77–93 <https://www.witpress.com/books/978-1-84564-752-0>

## Mémoires

- [E2] *Caractérisations optiques et électrochimiques de films électrodéposés de type  $Bi_2Te_3$*   
Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz (2006)  
<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752921/document>
- [E1] *Contribution à la caractérisation par ellipsométrie spectroscopique de films minces de composés thermoélectriques de type  $Bi_2Te_3$  obtenus par voie électrochimique,*  
Diplôme d'Etudes Approfondies, Université de Metz (2003)

## Autres publications

- [F2] *Enseignement et recherche sont inséparables*  
A. ZIMMER, C. LEMERCIER, P. CÉNAC-GUESDON  
La Vie des Idées, 24 janvier 2020, ISSN 2105-3030  
<https://lavedesidees.fr/Enseignement-et-recherche-sont-inseparables.html>
- [F1] *D'une vision scientifique à une vision sociétale,*  
J.-P. DJUKIC, L. STIEVANO, M. BLANCHARD DESCE, D. BOURISSOU, S. CAVALIERE,  
B. CHAUDRET, E. COLACINO, C. CORMINBOEUF, F.-X. COUDERT, J. DESBRIÈRES,  
S. DESCROIX, G. EVANO, É. FLEURY, M. FOURMIGUÉ, C. HÉROLD-MARÉCHÉ, L.  
KLEIN, C. LAGROST, S. LAVIELLE, B. LIMOGES, W. MOTHERWELL, S. NORSIKIAN-  
ROLAND, D. OQUAB, V. PRALONG, J.-P. RENAUD, J.-L. SCHMITT et A. ZIMMER  
L'Actualité Chimique, 436 (2019) pp.15-18  
<https://www.lactualitechimique.org/D-une-vision-scientifique-a-une-vision-societale>

## Communications orales à des conférences

- [G16] *Monitoring of the Anodizing of Magnesium Alloy AZ91*  
A. ZIMMER, D. VEYS-RENAUX, L. BROCH, N. STEIN, E. ROCCA  
8<sup>th</sup> International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-8), Barcelone, Espagne (26-31 Mai 2019)
- [G15] *A description of the anodizing stages of magnesium in alkaline media over a large potential range*  
D. VEYS-RENAUX, A. ZIMMER, N. STEIN, E. ROCCA  
EUROCORR 2018, Cracovie, Pologne (9-13 Septembre 2018)
- [G14] *Anodizing of magnesium in alkaline media: a description of the mechanisms leading to the dielectric breakdown*

- D. VEYS-RENAUX, A. ZIMMER, N. STEIN, L. BROCH, E. ROCCA  
EUROMAT2017, Thessalonique, Grèce (17-22 Septembre 2017)
- [G13] *Monitoring of Electroplated Bismuth Telluride Coatings: About the Early Stages*  
A. ZIMMER, L. BROCH, C. BOULANGER, N. STEIN  
7<sup>th</sup> International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-7), Berlin, Allemagne (6-10  
Juin 2016)
- [G12] *A controlled experimental approach of the effect of confinement on the damage inside an  
aluminium alloy lap joint*  
T.M.L. LE, R. OLTRA, A. ZIMMER  
EUROCORR 2014, Pise, Italie (8-12 Septembre 2014)
- [G11] *Modelling of the Corrosion in Electrolyte Trapped in Aluminum Alloy 2024 Lap Joints*  
R. OLTRA, B. VUILLEMIN, T.M.L. LE, A. ZIMMER  
VI International Symposium on Aluminium Surface Science & Technology ASST2012, Sorrento,  
Italie (27-31 Mai 2012)
- [G10] *Microstructural Corrosion of Aluminium Alloys: a Predictive FEM Model Based on Corrosion-  
Mimicking Experiments*  
C. SORRIANO, R. OLTRA, A. ZIMMER, B. VUILLEMIN, C. BORKOWSKI, O. NEEL  
VI International Symposium on Aluminium Surface Science & Technology ASST2012, Sorrento,  
Italie (27-31 Mai 2012)
- [G9] *Localized trenching on aluminium alloys: a phenomenological approach using a modified SECM  
experiment*  
C. SORRIANO, R. OLTRA, A. ZIMMER, O. NEEL  
220<sup>th</sup> ECS Meeting & Electrochemical Energy Summit, Light Metals session, Boston, USA (9-  
14 Octobre 2011)
- [G8] *Etude de la réactivité cathodique de particules intermétalliques à la surface d'un alliage  
d'aluminium par une approche SECM en mode génération*  
C. SORRIANO, R. OLTRA, A. ZIMMER, B. VUILLEMIN, C. BORKOWSKI, O. NEEL  
Journées d'Électrochimie 2011, Grenoble, France (4-8 Juillet 2011)
- [G7] *Simulation des risques de corrosion dans les assemblages aéronautiques*  
R. OLTRA, A. ZIMMER, B. VUILLEMIN, O. ROGLIANO  
Congrès Matériaux 2010, Nantes, France (18-22 Octobre 2010)
- [G6] *Modelling of Corrosion Damage in Aircraft Assemblies*  
M. GUERINEAU, A. ZIMMER, R. OLTRA, L.-C. ABODI, S. VAN DAMME, J. DECONINCK  
V<sup>th</sup> Aluminium Surface Science & Technology Symposium (ASST2009), Leiden, Pays-Bas (10-  
14 Mai 2009)
- [G5] *High throughput methodologies for screening of thin films*  
A. ZIMMER, S. VAN GILS, M. DE MEYER, G. HUYBERECHTS, H. TERRYN, J. PAUL  
5<sup>th</sup> Workshop Ellipsometry WSE, Oxides session, Deux-Ponts, Allemagne (2-4 Mars 2009)
- [G4] *Contactless characterizations of  $Bi_2Te_3$  films from electrochemical impedance spectroscopy and  
spectroscopic ellipsometry*  
A. ZIMMER, N. STEIN, L. JOHANN, H. TERRYN, C. BOULANGER  
12<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA),  
Bruxelles, Belgique (9-14 Sept. 2007)
- [G3] *Influence of Electroplating Conditions on the Properties of Semiconductor and Thermoelectric  
Bismuth Telluride-Based Films*  
C. BOULANGER, A. ZIMMER, D. DEL FRARI, V. RICHOUX, N. STEIN, S. DILIBERTO  
International Meeting on Materials for Electronic Applications (IMMEA-2007), Marrakech,  
Maroc (30 Avril-2 Mai 2007)
- [G2] *Optical Properties of Electroplated  $Bi_2Te_3$  Films*  
A. ZIMMER, N. STEIN, L. JOHANN, C. BOULANGER  
2<sup>nd</sup> European Conference on Thermoelectrics, Cracovie, Pologne (15-17 Septembre 2004)

- [G1] *Caractérisation par ellipsométrie de films minces de tellure de bismuth obtenus par voie électrochimique*  
A. ZIMMER, N. STEIN, C. BOULANGER, L. JOHANN,  
 30<sup>e</sup> Journées d'Etude des Equilibres entre Phases (XXX JEEP), Saint-Avold, France (31 Mars-1<sup>er</sup> Avril 2004)

### Communications par affiche à des conférences

- [H12] *Monitoring the Cycling Stability of Electrochromic  $a\text{Na}_x\text{WO}_3$  Thin Films in Aqueous Medium*  
A. ZIMMER, M. GILLIOT, M. TRESSE, L. BROCH, C. BOULANGER, N. STEIN,  
 D. HORWAT  
 8th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-8), Barcelone, Espagne (26-31 Mai 2019)
- [H11] *Coloration Mechanism of Electrochromic  $a\text{Na}_x\text{WO}_3$  Thin Films*  
A. ZIMMER, M. GILLIOT, M. TRESSE, L. BROCH, K. E. TILLOUS, C. BOULANGER, N. STEIN, D. HORWAT  
 8th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-8), Barcelone, Espagne (26-31 Mai 2019)
- [H10] *Electrodéposition et caractérisations optiques de nanofils de Tellure monocristallins*  
A. ZIMMER, S. LEGEAI, L. THIEBAUD, L. BROCH, N. STEIN  
 Congrès Matériaux 2018, Strasbourg (19-23 Novembre 2018)
- [H9] *Real-Time ellipsometric spectra without systematic errors*  
 L. BROCH, Y. BATTIE, A. EN NACIRI, A. ZIMMER, N. STEIN  
 6<sup>th</sup> International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-VI), Kyoto, Japon (26-31 Mai 2013)
- [H8] *Bismuth telluride films grown by electrodeposition: in situ monitoring and characterizations*  
A. ZIMMER, L. BROCH, M. MASS, S. DILIBERTO, N. STEIN, C. BOULANGER  
 E-MRS 2012 SPRING MEETING, Strasbourg (14-18 Mai 2012)
- [H7] *Use of the Scanning Electrochemical Microscope to Study Localized Trenching on Aluminium Alloys*  
 R. OLTRA, A. ZIMMER, C. SORRIANO, F. RECHOU, C. BORKOWSKI  
 6<sup>th</sup> Workshop on Scanning Electrochemical Microscopy, Fréjus (3-7 Octobre 2010)
- [H6] *Modelling Approach of the Corrosion Behaviour of Aircraft Assemblies*  
 R. OLTRA, A. ZIMMER, M. GUERINEAU, J. DECONNINCK, S. VAN DAMME, R. AKID  
 The European Corrosion Congress 2009 (EUROCORR), Nice (6-10 Septembre 2009)
- [H5] *Optical properties of nanocrystalline diamond films studied by spectroscopic ellipsometry*  
A. ZIMMER, O.A. WILLIAMS, K. HAENEN, H. TERRYN,  
 12<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA),  
 Bruxelles, Belgique (9-14 Septembre 2007)
- [H4] *Ellipsometric investigations of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films grown by electrodeposition*  
A. ZIMMER, N. STEIN, L. JOHANN, M. STCHAKOVSKY, H. TERRYN, C. BOULANGER  
 4<sup>th</sup> International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-4), Stockholm, Suède (11-15 Juin 2007)
- [H3] *Optical characterization of electroplated  $\text{Bi}_{2\pm x}\text{Te}_{3\mp x}$  films by Mueller Matrix Spectroscopic Ellipsometry*  
A. ZIMMER, M. STCHAKOVSKY, N. STEIN, L. JOHANN, C. EYPERT, C. BOULANGER  
 E-MRS 2006 SPRING MEETING, Nice, France (29 Mai-2 Juin 2006)
- [H2] *In situ Monitoring of the Electrodeposition of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Films Using Spectroscopic Ellipsometry*  
A. ZIMMER, R. BECK, N. STEIN, L. JOHANN, C. BOULANGER, H. TERRYN  
 4<sup>th</sup> Workshop Ellipsometry WSE, Berlin, Allemagne (20-22 Février 2006)

- [H1] *Infrared Dielectric Function of electroplated  $Bi_{2\pm x}Te_{3\mp x}$  films determined by Spectroscopic Ellipsometry*  
A. ZIMMER, N. STEIN, S. VAN GILS, C. BOULANGER  
Séminaire franco-russe “New Achievements in Materials Science”, EEIGM, Nancy, France (27-29 Octobre 2004)

### Séminaires de recherche

- [I9] *Ellipsometry and its Use to Probe the Electrochemical Interface*  
A.ZIMMER  
Département CP2S, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Nancy, France (8 Avril 2019)
- [I8] *Analysis of new results on environmentally friendly electrodeposition of Te thin films*  
R. KOWALIK, N. STEIN, C. BOULANGER, A. ZIMMER  
3<sup>rd</sup> e-MINDS Workshop, COST, Barcelone, Espagne (25-27 octobre 2017)
- [I7] *Ellipsométrie/Electrochimie une collaboration qui perdure – travaux passés, présents et futurs*  
A.ZIMMER  
Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Metz, France (20 Avril 2016)
- [I6] *Comprendre et simuler le comportement de matériaux pour optimiser la durabilité de leur assemblage ou leur élaboration en couches minces*  
A.ZIMMER  
Laboratoire de Chimie Physique-Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC), Université de Lorraine, Metz, France (8 Avril 2013)
- [I5] *Corrosion risks simulation in aerospace assembly*  
R. OLTRA, A. ZIMMER, B. ROGLIANO, S. VAN DAMME, L.C. ABODI, J.DECONNINCK, R. AKID  
SICOM Workshop, AIRBUS center, Brème, Allemagne (10 Novembre 2010)
- [I4] *Corrosion behaviour of aircraft assemblies: modelling and experimental approaches*  
R. OLTRA, A. ZIMMER, O. ROGLIANO, J. DECONNINCK, S. VAN DAMME, R. AKID  
Workshop, 1<sup>st</sup> EASN Association Workshop on Aerostructures, Paris, France (7 Octobre 2010)
- [I3] *Introduction to training course: Ellipsometry*  
A. ZIMMER  
Journée de formation, Flanders Materials Centre Flamac, Zwijnaarde, Belgique (8 Mai 2007)
- [I2] *Apports du couplage ellipsométrie/électrochimie*  
A. ZIMMER, N. STEIN, L. JOHANN, C. BOULANGER  
Division Couches Minces, HORIBA Jobin-Yvon SAS, Chilly-Mazarin (26 Janvier 2005)
- [I1] *Preparation and characterisation of thermoelectric bismuth telluride using electroplating and chemical deposition*  
C. BOULANGER, D. DEL FRARI, S. DILIBERTO, J.M. LECUIRE, S. MICHEL, N. STEIN, L.SCIDONE, A. ZIMMER  
Séminaire franco-russe “New Achievements in Materials Science“, EEIGM, Nancy, France (27-29 Octobre 2004)

### Communications à destination du grand public

- [J8] Atelier Sciences  
Festival des Buveurs d'Eaux, Maison des Eaux, Vic-sur-Cère (21 Avril 2013)
- [J7] Atelier Sciences  
Festival des Buveurs d'Eaux, Maison des Eaux, Vic-sur-Cère (29 Avril 2012)
- [J6] Atelier H<sub>2</sub>O (Année Internationale de la Chimie)  
Maison des Eaux, Vic-sur-Cère (24 Avril 2011)
- [J5] Participation au projet *1000 chercheurs parlent d'avenir...* par P. MARAVAL  
Exposition nocturne et livre éponyme  
19<sup>e</sup> édition de la Fête de la Science, Le Panthéon, Paris (18-24 Octobre 2010)



- [J4] Ateliers avec le CIES de Lorraine, en partenariat avec l'Usine d'Électricité de Metz (UEM), et l'association pour l'exploitation du réseau de mesures de la qualité de l'air des vallées de la Fensch, de l'Orne et de la Moselle  
14<sup>e</sup> édition de la Fête de la Science, Jardin des Enfants de la Science, Metz (13-15 Octobre 2005)
- [J3] Atelier La Fée électricité avec UEM  
13<sup>e</sup> édition de la Fête de la Science, Jardin des Enfants de la Science, Metz (14-16 Octobre 2004)
- [J2] Atelier La Fée électricité avec UEM  
12<sup>e</sup> édition de la Fête de la Science, Jardin des Enfants de la Science, Metz (16-18 Octobre 2003)
- [J1] Affiche *Les énergies renouvelables*, avec D. DEL FRARI et L. SCIDONE  
12<sup>e</sup> édition de la Fête de la Science, Jardin des Enfants de la Science, Metz (16-18 Octobre 2003)

## II. Thème principal : Interfaces électrochimiques et couches minces sondées par ellipsométrie

Mon thème principal s'inscrit dans l'apport général d'une technique expérimentale, l'ellipsométrie spectroscopique (*spectroscopic ellipsometry*, SE), en Science des Matériaux et plus précisément comme sonde non intrusive pour analyser couches minces et interfaces matière condensée/milieu ambiant [1,2]. La technique se prête à divers couplages de mesures, simultanées ou non, en modes *ex situ* et surtout *in situ* (*operando*). Dans ce cas, c'est via des chambres sous conditions d'ultravide ou des cellules bio- et (électro-)chimiques que l'interface est analysée suivant la nature du milieu ambiant.

C'est dans l'examen *in situ* d'interfaces « humides » de type électrode/électrolyte liquide impliquant plus spécifiquement des processus électrochimiques (interfaces électrochimiques) que j'ai contribué au développement d'un banc de couplage multiple permettant différentes options de contrôle temporel (monitoring ou monitoring). Les résultats de cette méthodologie déclinée au travers de trois cas de figure sont l'objet des sections II-2, II-3 et II-4.1 de ce chapitre. En préalable, la section II-1 revient sur quelques rappels indispensables pour cerner le dénominateur commun à ces résultats, l'ellipsométrie spectroscopique.

### II-1 L'ellipsométrie, une méthode spectro-électrochimique de choix

La présente section introduit dans une première partie la technique de l'ellipsométrie conventionnelle. Une seconde partie est consacrée à l'étape clef de la modélisation afin de mieux appréhender les différentes stratégies de « fits » (*fitting procedure*) auxquelles nous n'échapperons pas pour accéder aux propriétés d'intérêt recherchées (*properties of interest*, POI). Enfin, la troisième partie présente l'essor de la technique en matière d'interfaces électrochimiques au travers d'une mini-revue de la littérature.

## II-1.1 Principe

Le principe de l'ellipsométrie par réflexion repose sur la mesure du changement de polarisation d'une onde lumineuse après réflexion sur la surface de l'interface étudiée et ceci n'est possible qu'en tenant compte des polarisations des ondes incidence et réfléchie. Les prémisses de la technique sont datés du début au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, alors que l'équation fondamentale qui la régit porte le nom de Paul Drude (premières mesures fin XIX<sup>e</sup> siècle) et relie les coefficients de Fresnel complexes avec les angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  liés aux paramètres de l'ellipse de polarisation après réflexion sur la surface de l'échantillon. Ce n'est qu'à la fin de la seconde guerre mondiale qu'Alexandre Rothen introduit le nom d'ellipsomètre [3]. Bien qu'il existe une multitude de configurations instrumentales, tout ellipsomètre comporte une source de lumière, un générateur et un analyseur d'état de polarisation, et un détecteur d'intensité. Ainsi, quelque soit le montage expérimental employé, l'évaluation des angles ( $\Psi, \Delta$ ) – ou de fonctions trigonométriques de ceux-ci – s'effectue par un traitement adéquat du flux lumineux détecté. Toutes les équations et classes d'ellipsomètres sont décrites dans plusieurs ouvrages de référence [4–6].

Enfin, il faut déjà insister ici sur un point : c'est de l'ellipsométrie dite conventionnelle dont il sera surtout question dans ce manuscrit. D'un point de vue formel, elle est préconisée pour un échantillon n'affectant pas le caractère diagonal de sa matrice de Jones, ce qui peut arriver dans le cas d'un échantillon dépolarisant (rugosité significative, inhomogénéités) et/ou optiquement anisotrope (hormis certains cas particuliers, voir nota bene ci-après). Sans mention particulière, on considèrera dans la suite du manuscrit des échantillons optiquement isotropes et non dépolarisants. Pour vérifier cela, des mesures complémentaires préalables pourront être réalisées à l'aide d'un ellipsomètre dit à matrice de Mueller basé sur le formalisme alternatif de Stokes. Une telle mesure, caractérisée par les éléments  $m_{ij}$  ( $1 \leq i, j \leq 4$ ) de cette matrice, permet de déterminer outre les angles ellipsométriques conventionnels ( $\Psi, \Delta$ ), la réflectance, les effets de dépolarisation ainsi que l'anisotropie optique au travers de degrés de

dépolarisation (Fig. II.1). L'accès à la totalité de la matrice de Mueller permet ainsi d'avoir une image complète et parfois vitale pour mener à bien une caractérisation correcte d'un échantillon, quant bien même celui-ci serait optiquement isotrope.

Echantillon anisotrope	Non	Non	Oui	Oui
Echantillon dépolarisant	Non	Oui	Non	Oui
$P$	1	$P = P_{gen} < 1$	$< 1$	$P \neq P_{gen} < 1$
$P_{gen}$	1	$P = P_{gen} < 1$	1	$P \neq P_{gen} < 1$

**Figure II.1** : analyse des caractères dépolarisant et anisotrope d'un échantillon d'après ses facteurs de dépolarisation  $P$  et  $P_{gen}$  fonctions des éléments  $m_{ij}$  de sa matrice de Mueller tels que : [7]

$$P = \sqrt{\frac{\sum_{ij=1}^4 m_{ij}^4}{4}}, P_{gen} = \sqrt{\frac{\sum_{ij=1}^4 m_{ij}^2}{4m_{11}^2}}$$

N.B. : à propos de l'anisotropie optique

Les matériaux présentant des anisotropies optiques uniaxe (symétries de cristal hexagonale, tétragonale ou trigonale) et biaxe (orthorhombique) ont une fonction diélectrique qui prend la forme d'un tenseur avec respectivement deux ( $\epsilon_{//}$  et  $\epsilon_{\perp}$ ) et trois composantes ( $\epsilon_a, \epsilon_b, \epsilon_c$ ). Des mesures par ellipsométrie de Mueller voire par ellipsométrie dite généralisée sont alors requises. Néanmoins quelques cas de figure permettent de se ramener à une matrice de Jones diagonale : [8]

- pour un milieu uniaxe : il s'agit du cas où l'axe optique  $\vec{c}$  est parallèle à l'interface échantillon/milieu ambiant et où l'angle entre le plan d'incidence et l'axe  $\vec{c}$  est nul ou égal à  $90^\circ$

- pour un milieu biaxe : si l'axe principal ( $\vec{a}$ ) est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, en choisissant convenablement le plan d'incidence pour qu'il contienne l'autre axe principal ( $\vec{b}$ ) et ainsi être normal au troisième ( $\vec{c}$ )

## II-1.2 La question de la modélisation des spectres ellipsométriques

Mis à part quelques cas simples traitables analytiquement, l'ellipsométrie reste une méthode indirecte qui nécessite un modèle quand l'échantillon/interface gagne en complexité et le recours à une procédure numérique pour extraire constantes optiques, épaisseurs et autres POI. C'est là son inconvénient majeur contrebalançant ses avantages de non destructivité, de mesure sans contact et de précision pour de

multiples POI incluant entre autres paramètres morphologiques et optoélectroniques. Paradoxalement il est donc recommandé de connaître ou d'estimer par ailleurs l'ordre de grandeur des paramètres recherchés : c'est déjà là le compromis habituel lors de l'étude d'une interface « sèche ». Voyons ce qu'il en est pour une interface « humide » avant de reprendre plus généralement les différentes stratégies de traitement d'un spectre ellipsométrique.

### ***II-1.2.1 Inconvénients et avantages pour une application électrochimique***

En milieu liquide il faudra veiller en particulier à bannir les réactions impliquant des espèces absorbantes ou photochimiques (risque de perte du signal, du caractère non perturbateur), et recourir à un milieu ambiant non absorbant et stable chimiquement. En outre, les changements de propriétés d'un film au cours du temps peuvent impliquer des difficultés supplémentaires telles :

- d'un point de vue de la mesure : ce qui est vrai pour l'analyse *ex situ* d'une interface sèche prévaut ici : il faut une surface de départ nette et peu rugueuse et qui ne le devienne pas trop (spectre bruité ou inexploitable) ;
- d'un point de vue de la modélisation (voir par ailleurs) : adapter au mieux sa stratégie de fit (i.e. d'ajustement) e.g. privilégier l'extraction des indices optiques du substrat utilisé plutôt que de prendre ceux d'une base de données ;
- d'un point de vue des ressources informatiques : anticiper l'enregistrement de données temporelles potentiellement gourmandes en mémoire et leurs traitements ultérieurs (logiciels commerciaux vs codes de programmation personnalisés, etc.).

S'il faut se garder de comparer des spectres *in situ* cadencés en *temps réel* avec des spectres *ex situ* de précision et rapport signal-sur-bruit accrus, cela n'interdit évidemment pas des développements métrologiques et technologiques comme on le verra par la suite pour améliorer la mesure ou au-moins l'expérience de mesure. Mais surtout, il ne faut pas verser dans la défiance systématique envers tout fit comme il arrive encore d'être objecté. Voici plusieurs raisons pour garder confiance :

- il n'y a pas de technique universelle qui puisse tout résoudre : la communauté ellipsométriste est tout aussi respectable qu'une autre, et elle peut prétendre à participer – aux côtés d'autres – à la progression des connaissances pour obtenir une meilleure image de l'interface liquide-solide [9];
- parmi la multitude de techniques sous ultravide, peu peuvent travailler dans des conditions ambiantes comme c'est le cas avec l'ellipsométrie ; et elle permet de résoudre certaines difficultés inhérentes pointées dans l'étude usuelle des mécanismes de croissance d'oxydes : (i) pas d'altération d'échantillons durant un transfert sous vide, (ii) un gain de temps et d'argent de l'échantillonnage et l'analyse par MET ou (iii) une prise en compte d'un modèle multicouches plutôt que d'un modèle simplifié [10,11] ;
- elle permet de monitorer un processus cinétique sans l'interrompre, et sans trop de complexité (recours à des cellules de couplage permettant une position des électrodes n'entravant pas le faisceau lumineux, circulation de gaz ou d'électrolyte, etc.) ;
- elle permet de faire un suivi dans un régime milliseconde ;
- le couplage avec d'autres développements techniques reste une source d'inspiration.

### ***II-1.2.2 Résumé des stratégies de fits***

Une fois la mesure effectuée, il existe plusieurs approches pour modéliser un spectre ellipsométrique. Si c'est assurément une étape consommatrice en temps, elle ne doit pas pour autant être perçue comme obscure. En fait, il s'agit toujours de construire au mieux son modèle grâce à quelques mêmes ingrédients principaux sachant qu'au final tout *modèle* reste perfectible. Après le temps de résolution sera à moduler en fonction de la nature connue/inconnue de l'échantillon et son degré de complexité, le nombre de spectre à traiter, la solution logicielle et la puissance de calcul disponibles, ou encore l'expérience de l'utilisateur.

*Les lois de dispersion.* C'est la première de deux approches généralement mises en œuvre. Les matériaux sont représentés par des relations de dispersion décrivant analytiquement le comportement spectral de leurs signatures optiques (leur indices de réfraction complexes ou leurs fonctions diélectriques) puis les paramètres de ces relations et d'autres tels l'épaisseur sont ajustés pour faire correspondre données expérimentales et générées [12]. Très utilisées pour les semi-conducteurs amorphes, ces formules se sont généralisées aux matériaux micro- et nanocristallins. Il s'agit de formules assez commodes à manipuler même si les expressions peuvent être assez lourdes, en fonction du degré de signification physique, de type oscillateur à purement polynomial par exemple.

Je me limiterai ici à mentionner les deux lois utilisées pour décrire le semi-conducteur à faible gap  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (section II-2). Le modèle semi-empirique dit de Tauc-Lorentz (TL) dérivé par Jellison et Modine [13,14] est emblématique des lois utilisées pour décrire les semi-conducteurs, en particulier pour mieux rendre compte de la courbure au niveau du bord d'absorption, comparativement à d'autres lois (Lorentz, Forouhi-Bloomer). Concrètement c'est la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_{2,TL}(E)$  qui est calculée par produit de celles de Tauc et de Lorentz. Puis la partie réelle est obtenue par intégration de la partie imaginaire pour respecter la relation de Kramers-Kronig. Au final, les cinq paramètres à retenir de la formule de TL sont les suivants :

- Amplitude de l'oscillateur  $\mathbf{A}$  (en eV) ;
- Position en énergie du résonateur  $\mathbf{E}_0$  (en eV) ;
- Terme d'élargissement de l'oscillateur i.e. sa « largeur »  $\mathbf{C}$  (en eV) ;
- Energie de bande interdite ou gap optique  $\mathbf{E}_g$  (en eV) ;
- Constante diélectrique haute-fréquence représentant la contribution des transitions inter-bandes aux énergies supérieures à celle maximale mesurée  $\epsilon_\infty$ .

L'autre loi qui sera utilisée est la loi séculaire de Drude [15,16] (augmentation et diminution asymptotique des parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique vers

les plus basses énergies, respectivement) qui s'applique aussi bien aux métaux qu'aux modes d'excitation collectifs dans un semi-conducteur. Différentes expressions existent, soit en terme d'oscillateur harmonique de Lorentz simplifié (les électrons sont autorisés à se mouvoir librement en fixant une pulsation propre nulle) [fréquence plasma  $\omega_p$ , force de frottement  $\gamma$ ] soit en terme de propriétés électroniques plus explicites avec le couple (mobilité  $\mu$ , concentration en porteurs  $N$ ) ou le couple (résistivité  $\rho$ , temps de relaxation moyen  $\tau$ ), toutes ces quantités étant liées entre elles : [17]

$$\omega_p = e\sqrt{N/\varepsilon_0 m^*} \quad \gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{e}{m^* \mu} \quad \rho = \frac{m^*}{Ne^2 \tau} \quad (1)$$

avec  $m^*$  la masse effective des porteurs de charge libre considérés, ici les électrons. Néanmoins, dans certains cas cette approche peut ne pas donner satisfaction. La complexité du matériau peut rendre impropre l'utilisation d'une loi « standard » présent dans les bases de données, pouvant parfois se compenser plus ou moins artificiellement par l'usage d'oscillateurs multiples ou de contributions additionnelles, augmentant par là parfois considérablement le nombre de paramètres ajustés. Il est parfois plus judicieux de se tourner vers une approche indépendante de paramètres d'ajustement global de spectre comme par exemple pour des films nanostructurés susceptibles d'être plus sujets à des phénomènes de type confinement quantique ou effets de surface [18].

*Les méthodes d'inversion et apparentées.* C'est la seconde approche commune qui consiste à traiter indépendamment les points du spectre (chaque point ainsi décorrélé fournit un couple  $\Psi, \Delta$ ) et d'extraire à l'aide de techniques numériques un couple de paramètres en chaque point. Diverses méthodes recouvrant deux cas se présentent [19]: pour une couche transparente sur substrat on obtiendra son épaisseur ( $d$ ) et son indice de réfraction ( $n$ ), dans le cas d'une couche absorbante son indice de réfraction complexe ( $n, k$ ) si son épaisseur est connue. Cette dernière méthode dite d'inversion point par point (ou longueur d'onde par longueur d'onde) sera employée pour déterminer un certains nombres de constantes optiques de substrats utilisés dans nos travaux. Si

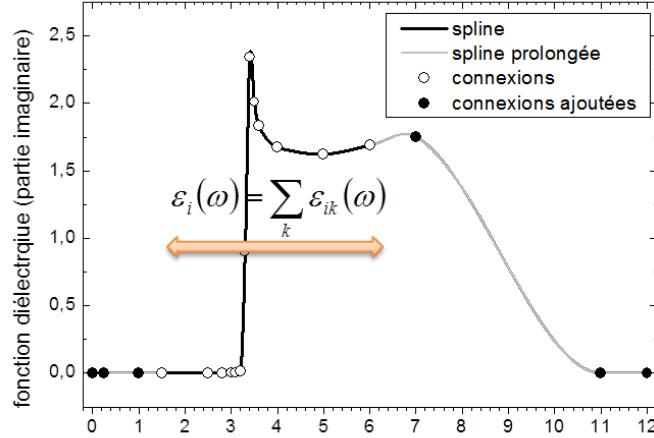


l'approche est séduisante en s'affranchissant d'un a priori sur la forme de la loi de dispersion, il faut en revanche connaître la morphologie de son échantillon (épaisseur(s) voir fraction(s) volumique(s) dans le cas d'une couche effective, voir plus bas). Par ailleurs d'autres inconvénients majeurs limitent son usage : la méthode ignore la continuité entre deux points voisins et ne garantit pas le respect des relations de Kramers-Kronig. Enfin, des situations sont à analyser avec soin comme celle des films ultra minces où  $n$  et  $d$  sont corrélés [6] dont les spectres peuvent présenter des discontinuités ou celle d'échantillons complexes à solutions multiples [19].

*Les représentations par splines.* C'est une troisième voie moins répandue qui consiste à tirer le meilleur parti des deux approches précédentes soit pour résumer : lois de dispersion amenant des solutions contraintes, mais plutôt consistantes et fonctionnant avec des structures complexes *vs* le point-par-point amenant des solutions libres, mais pas toujours consistantes et limité en terme de structures. Dans les deux cas aussi des valeurs initiales sont requises. Concrètement il s'agit de fonctions mathématiques consistantes qui utilisent des coefficients comme paramètres d'ajustement. On parle ici de *splines* (polynômes) avec de nombreuses variantes proposées dès les années 1990.

Celle utilisée dans ce manuscrit est le fruit de Mickael Gilliot (Université de Reims) [20] qui a développé sa propre méthode pour le traitement de multicouches de ZnO présentant des propriétés optiques variées. J'ai initié une collaboration avec lui depuis mes travaux sur les couches électrochromes de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  (cf. section II-4.2) qui a permis d'appliquer avec succès sa méthode sur des spectres à la fois *ex* et *in situ*. Le principe de la méthode est illustré à la figure II.2 où les splines sont des polynômes cubiques segmentant la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_{i,k}$ . Pour éviter la tendance naturelle de tels objets à s'éloigner d'un comportement physique et pour conserver un lien entre objets adjacents des conditions particulières sur les dérivées premières sont introduites d'où le nom de la méthode. L'implémentation pratique comporte divers paramètres ajustés : outre les connexions (*nodes*) des différents splines on trouve des termes dispersifs additionnels (prolongations aux basses et hautes énergies) et de

possibles épaisseurs. La fonction d'erreur utilisée comme figure de mérite de fit est exprimable en termes  $(\Psi, \Delta)$  ou  $(I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta, I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta)$ . Enfin, pour surmonter la dépendance aux valeurs initiales, un gabarit de valeurs aléatoires des connexions assure une bonne convergence  $\varepsilon_i$  en un temps raisonnable.



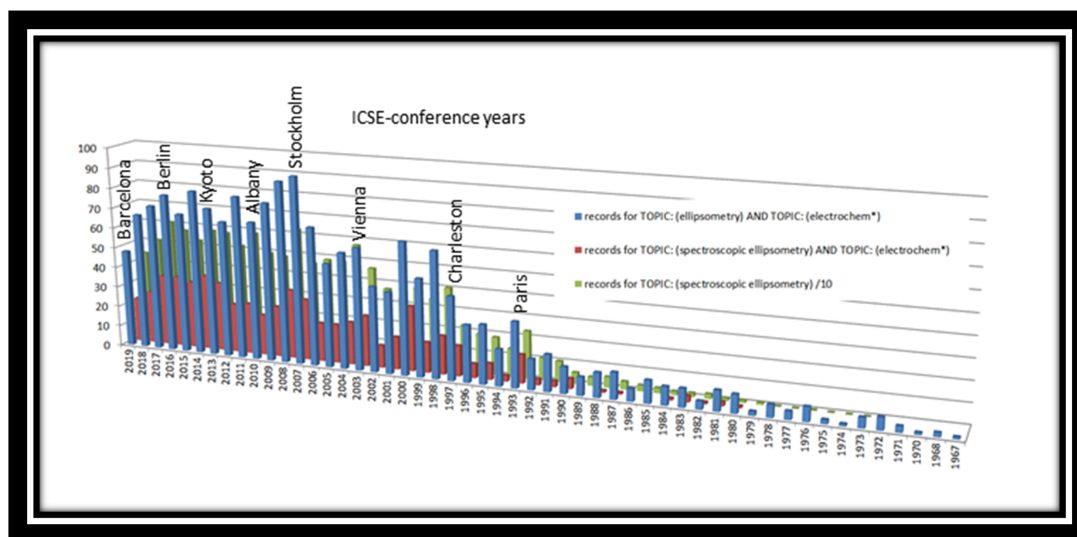
**Figure II.2** : présentation de la méthode des splines contraintes : représentation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_i$  en fonction de l'énergie en eV indiquant les connexions ajustées et celles ajoutées automatiquement hors du domaine mesuré pour prolonger la spline (source : M. Gilliot).

Pour conclure, quelle que soit l'approche retenue, une couche de formalisme supplémentaire peut être apportée par les lois de mélange des milieux effectifs. Ces théories qui permettent de décrire un milieu à plusieurs constituants en fonction des fonctions diélectriques ( $\varepsilon$ ) et fractions volumiques respectives ( $f$ ), sont toutes issues de diverses interprétations de la même formule généralisée de Clausius-Mossotti. C'est l'approximation dite de Bruggeman (*Bruggeman Effective Medium Approximation*, BEMA) qui est la plus répandue. Sa formulation est la suivante : [21,22]

$$0 = f_1 \frac{\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_{\text{eff}}(\lambda)}{\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_{\text{eff}}(\lambda)} + (1 - f_1) \frac{\varepsilon_2(\lambda) - \varepsilon_{\text{eff}}(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda) + 2\varepsilon_{\text{eff}}(\lambda)} \quad (2)$$

avec la fonction diélectrique effective  $\varepsilon_{\text{eff}}$  du milieu « hôte » qui est dans ce cas le mélange lui-même, composé de particules agrégatives de type '1' et '2' sans arrangement particulier telles que leurs fractions  $f_1 + f_2 = 1$ . C'est typiquement ainsi que l'on décrit par ellipsométrie une rugosité de surface, une interface entre deux couches d'un empilement ou des nanoparticules dispersées dans une matrice polymérique.

L'approximation peut être aisément généralisée pour tenir compte de plus de deux constituants.



**Figure II.3** : nombre d'articles par année ayant pour mots-clés « ellipsometry » et « electrochem\* » (en bleu), « spectroscopic ellipsometry » et « electrochem\* » (en rouge) et nombre d'articles par année divisé par 10 ayant comme mots-clés « spectroscopic ellipsometry » (en vert). Les années de conférences internationales sont indiquées (source : Web of Science)

### II-1.3 Essor des interfaces électrochimiques

Au tournant des années 1980 de nouvelles techniques à base de photons se sont développées pour l'étude de systèmes électrochimiques impliquant des grandeurs autres que celles y intervenant usuellement (courant, charge, potentiel, capacité). Parmi ces techniques on trouve la spectro-électrochimie optique recouvrant des méthodes variées par transmission, réflectance spéculaire et ellipsométrie [23].

L'idée est que les modifications d'une surface mêmes minimales puissent en affecter ses propriétés réfléchissantes et fournir des informations sur la cinétique des réactions s'y déroulant. De nouvelles POI peuvent ainsi être obtenues via un couplage électrochimie-optique, propriétés qui ne seraient pas accessibles par une seule expérience électrochimique.

Concernant les traitements par voie humide, il a longtemps été compris par la communauté électrochimique qu'une mesure ellipsométrique était une mesure monochromatique (dans le domaine du visible). Alors que les années 1970 sont marquées par l'automatisation des ellipsomètres (déjà spectroscopiques) pour l'analyse

d'interfaces sèches, c'est l'avènement du spectroscopique qui se fait attendre pour les applications électrochimiques (Fig. II.3). En effet, une mesure spectroscopique permet d'obtenir  $n$  couples de points  $(\Psi, \Delta)$  et il est permis d'attendre davantage de données accessibles (théoriquement jusqu'à  $2n$  paramètres indépendants par minimalisation). Les ellipsomètres spectroscopiques temps réel se développent à l'aune des années 1990 grâce à des progrès instrumentaux tels que l'apparition de détecteurs multicanaux [24–26]. L'ellipsométrie peut ainsi être traditionnellement appliquée en *in situ* du proche UV au proche IR.

Afin d'illustrer l'intérêt de ce type de contrôle *in situ* non destructif, nous présenterons quelques exemples représentatifs de la littérature où des mesures d'ellipsométrie spectroscopique *in situ* ont permis de révéler des POI pour étudier la réactivité de matériaux métalliques, des traitements de surface par voie humide (anodisation, passivation, électrodépôts).

S'agissant donc spécifiquement d'études sur des cas de passivations ou d'anodisations, on peut citer les premiers suivis de voltamétrie cyclique par ellipsométrie monochromatique *in situ* pour l'étude des oxydes sur Pt en milieu sulfurique [27], ou la croissance de films passivant sur du cuivre en milieu KOH [28], où l'influence des ions fluorures dans l'électrolyte a été mise en évidence par ellipsométrie spectroscopique *in situ* combinée à des mesures électrochimiques et révèle un taux de croissance supérieur de l'oxyde au travers d'une dissolution intensifiée du cuivre en cuivre (II) et induite par polarisation. D'autres études de passivation ont été menées comme par exemple dans les équipes de Chen et Erbe avec la croissance d'oxyde sur substrat de Zn dans différentes atmosphères [29,30] ou le suivi de la croissance et de l'amincissement de films passifs sur Fe en milieu borate par Lu et Macdonald [31] ou par Takabatake et al. [32] en combinant cartographie ellipsométrique 2D et microcellule électrochimique capillaire.

L'ellipsométrie *in situ* appliquée à l'électrodéposition s'avère également pertinente pour l'étude des mécanismes de croissance comme l'ont montré Prato et al. [33] qui ont distingué les dépôts de cuivre UPD (*Under Potential Deposition*) et OPD (*Over*

*Potential Deposition*) sur substrat d'or. Plus récemment, c'est la croissance de couches nanoporeuses anisotropes d'oxydes de zinc qui a aussi été l'attention d'une étude par ellipsométrie spectroscopique *in situ* dans le groupe SURF à la VUB [34].

A noter que le recours combiné et simultané à une sonde supplémentaire est resté rare jusqu'au début 1990 avec des montages combinant ellipsométrie monochromatique et microbalance à quartz électrochimique (*electrochemical quartz crystal microbalance*, EQCM) pour suivre l'électrodéposition de films organiques [35,36] ou en spectroscopie pour la décomposition de cathodes en GaAs [37–39]. C'est aussi dans ces années-là que débute la collaboration entre le LEM (J.-M. Lecuire) et le LPLI (R. Kleim). Ainsi, les applications électrochimiques étaient le support à certains développements instrumentaux via des thèses et autres périodes de recherche [40–44]. C'est dans cette continuité que j'ai pu bénéficier d'un montage spectroscopique temps réel équipé en EQCM (cf. p.55). Parmi les premières investigations mêlant ellipsométrie et électrochimie dans les équipes LEM-LPLI, on peut mentionner:

- la dissolution chimique de membranes d'alumine poreuse formées en milieu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , révélant la dissolution unilatérale de l'intérieur des parois tubulaires des pores tandis que l'interface i.e. la couche barrière entre le substrat Al et la couche d'alumine compacte, demeure stable [45],
- la corrosion de l'alliage Pb-Ca-Sn utilisé dans les batteries en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , résulte d'un mécanisme de croissance d'oxydes en deux étapes : [46] (i) la croissance de cristaux de sulfate de plomb oxydés en une fine couche de  $\text{PbO}_2$ , et (ii) une couche duplex ( $\beta\text{-PbO}_2$  /  $\alpha\text{-PbO}_2$  ou  $\alpha\text{-PbO}$ ).

**Au vu des quelques exemples mentionnés, il apparaît que l'ellipsométrie en tant que moyen de diagnostic *in situ* des procédés électrochimiques peut se révéler particulièrement adaptée et efficace. Nous abonderons en ce sens dans la suite du chapitre avec les résultats de nos études concernant la croissance de couches minces (électrodépôt [section II-2] et couche de**

conversion [section II-3]) ou encore de changements structuraux entraînant la variation de propriétés optiques comme lors de l'insertion cationique dans des films de bronze de tungstène (section II-4).

## *II-2 Electrocrystallisation de semi-conducteurs de chalcogénures de Bismuth*

### II-2.1 Positionnement des travaux

#### *II-2.1.1 Intérêt*

Le phénomène de thermoélectricité regroupe deux effets physiques majeurs présents dans un certain nombre de matériaux qui sont basés sur le couplage entre transport de chaleur et transport de charge [47–49]. Comme illustré à la figure II.4, il s'agit de la génération d'une tension à partir d'un gradient de température (effet Seebeck) et inversement de la génération d'un gradient de température à partir d'un courant électrique (effet Peltier). Comme schématisé fig.II.4b et fig.II.4e, plutôt que d'utiliser un seul type de matériau, l'efficacité de ces effets se révèle pleinement en associant un « bras » semi-conducteur de type n et un autre de type p ou jonction p-n. Dans la pratique, les dispositifs thermoélectriques ou modules Peltier sont composés d'un arrangement de jonctions p-n reliées électriquement en série et thermiquement en parallèle.

Si les rendements de tels modules (rapport entre la puissance générée par le module incluant les pertes de chaleur et la quantité de chaleur y entrant) sont en partie limités, ils sont devenus indispensables dans nombre de secteurs sensibles ou pour des marchés de niche : militaire (générateurs, tenues tactiques, système d'air conditionné pour sous-marin), espace (alimentation de sonde comme New Horizon, du robot Curiosity), médical (micro-générateurs type stimulateur cardiaque, défibrillateur) et civil (automobile [siège climatisé, récupération d'énergie], systèmes d'énergies nomades, mini-glacières, cellules hybrides solaire-thermoélectrique, dispositifs miniaturisés [refroidissement de détecteurs IR, ...], tissus thermoélectriques, etc.). Les projections de marché de 2019 pour 2025 sont d'un taux de croissance annuel moyen de 8,3% [50].

On signalera enfin le changement de paradigme en cours depuis deux décennies dans la communauté avec les apports des matériaux à basse dimensionnalité qui laissent entrevoir des rendements bien supérieurs aux homologues massifs, grâce notamment à l'écllosion de nouveaux concepts physiques pour modifier la conductivité thermique [51,52].

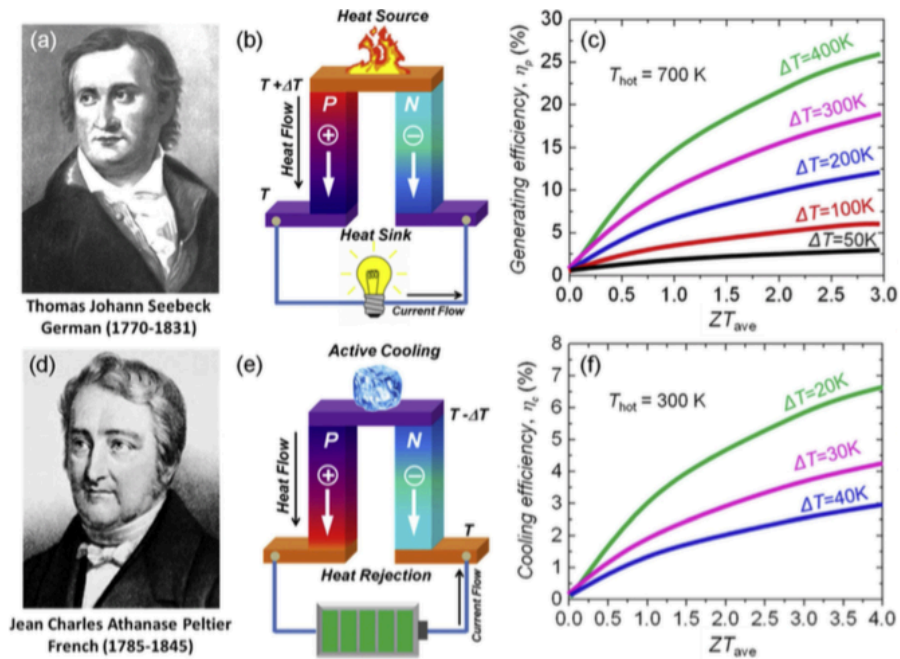
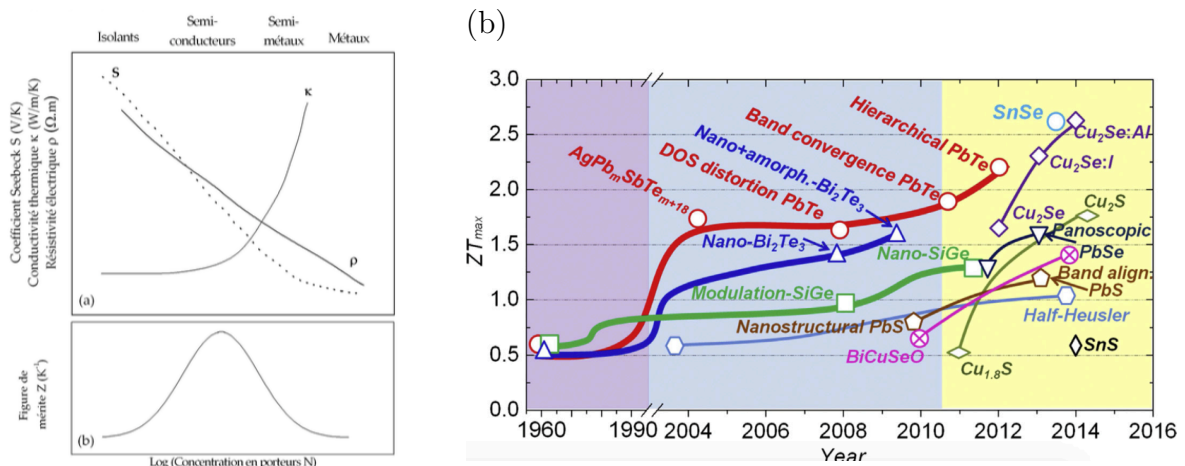


Figure II.4 : illustration des effets thermoélectriques Seebeck (a, b, c) et Peltier (d, e, f) [53]

### II-2.1.2 Les propriétés thermoélectriques

Un module Peltier peut être vu comme une machine thermique où le fluide thermodynamique serait les porteurs de charge. L'efficacité thermodynamique de ce fluide est limitée par certaines de ses propriétés. Ainsi un bon thermoélectrique se doit de posséder un grand coefficient Seebeck  $S$  (en V/K) afin de produire la tension requise, une faible conductivité thermique  $\kappa$  (en W/m/K) pour maintenir la chaleur à la jonction et enfin une faible résistivité électrique  $\rho$  (en  $\Omega.m$ ) pour minimiser l'effet Joule. Pour évaluer un matériau il est donc primordial de déterminer ces trois propriétés qui sont rassemblées dans le facteur de mérite  $ZT$  (*figure of merit*) où  $T$  est la température en K :

$$ZT = \frac{S^2}{\kappa\rho} T \quad (3)$$



**Figure II.5 :** (a) variation schématique des composantes du facteur de mérite  $ZT$  en fonction de la concentration en porteurs [54] et (b) évolution de  $ZT$  en fonction de l'année depuis les années 1960 [53]

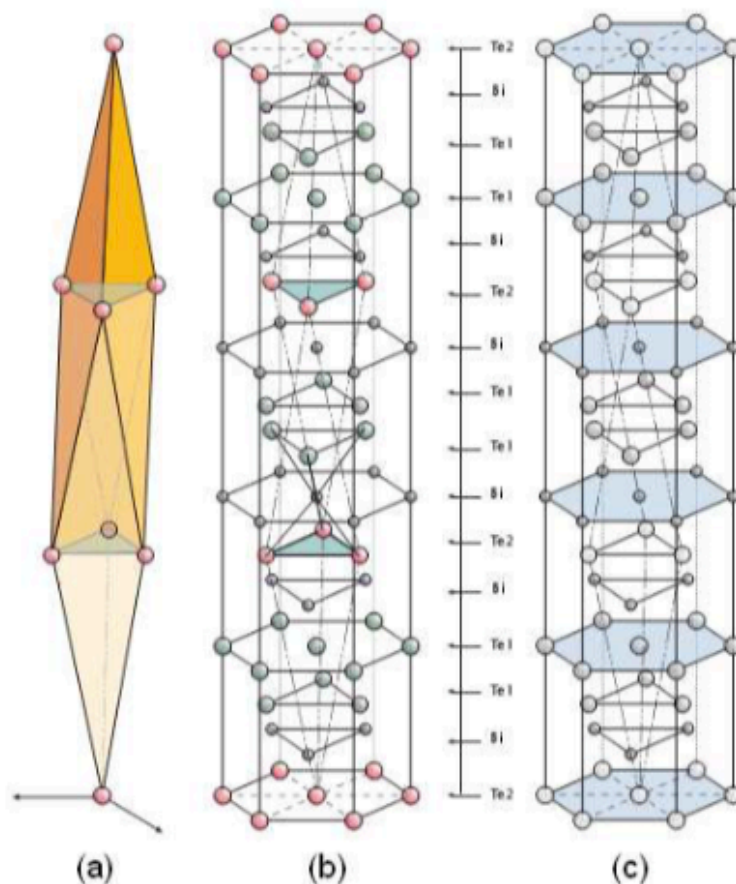
En fait ces propriétés sont interdépendantes entre elles par l'intermédiaire de la concentration en porteurs  $N$ . C'est ainsi qu'on représente usuellement les variations de  $S$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  et  $ZT$  (ou  $Z$ ) en fonction de  $N$  révélant la classe de matériaux les plus performants autour de  $10^{19}$ - $10^{20}$   $cm^{-3}$  à savoir les semi-conducteurs dopés (Fig. II.5a). Il existe aujourd'hui de nombreuses familles de matériaux thermoélectriques avec des performances sans cesse repoussées (Fig. II.5b). Jusque dans les années 1990 on trouvait trois systèmes conventionnels avec un  $ZT < 1$ , suivant la plage de température de fonctionnement désirée : la famille de  $Bi_2Te_3$  pour des applications à l'ambiante, les composés à base de  $PbTe$  au-delà de 450 K et enfin les alliages  $Si-Ge$  au-delà de 1000 K. Sont ensuite apparus les progrès de nanostructuration de plusieurs systèmes et de l'ingénierie de structure électronique ( $ZT < 1,7$ ). Enfin les années 2010 ont vu se développer de nouveaux matériaux prometteurs, avec parfois un  $ZT > 2$ , pour palier l'utilisation de matériaux certes efficaces mais rares et/ou chers et/ou toxiques.

### II-2.1.3 Les chalcogénures de Bismuth

Débutant en 2002-2003 mes travaux dans l'équipe, celle-ci s'était lancée dans l'étude et la préparation de couches minces de matériaux thermoélectriques conventionnels performants à température ambiante pour la réalisation de micro-dispositifs Peltier.



C'est ainsi que j'ai eu à m'intéresser à la famille des chalcogénures de Bismuth avec les solutions solides  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  mais aussi  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$  et  $(\text{Bi}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{Te}_3$  dont les structures cristallines vont autoriser de nombreux défauts de substitution ou de sur-insertion.



**Figure II.6** : structure cristalline de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  : (a) maille rhomboédrique et (b, c) maille hexagonale avec mise en évidence des plus proches voisins (b) et de la structure lamellaire (c) (d'après [50])  
Les paramètres de la maille hexagonale sont  $a_h = 4,3852 \text{ \AA}$  et  $c_h = 30,4830 \text{ \AA}$

Tous les composés étudiés de cette famille, en particulier le tellurure de bismuth sont des composés possédant une structure rhomboédrique simple appartenant au groupe d'espace  $D_{3d}^5$  (classe  $R\bar{3}m$ ). Ils sont décrits avec un motif de cinq atomes par maille rhomboédrique (Fig. II.6a) alors que la maille hexagonale peut être utilisée pour faire apparaître une structure lamellaire (Fig. II.6c) i.e. succession de différentes couches atomiques, répétant une séquence dite quintet de base  $\text{Te}(1)\text{-Bi-Te}(2)\text{-Bi-Te}(1)$  (Fig. II.6b), disposées perpendiculairement à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique qui est aussi l'axe  $\vec{c}$  de la maille hexagonale.

A noter que dans le cas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  l'environnement des deux types de tellure est différent comme indiqué à la figure II.6b. Les liaisons  $\text{Te}(1)\text{--Te}(1)$  sont de type Van der Waals, tandis que celles entre les liaisons  $\text{Te}(1)\text{--Bi}$  et  $\text{Bi--Te}(2)$  sont de type iono-covalent avec une faible ionicité due à une faible différence d'électronégativité entre le Bismuth et le Tellure (2,02 vs 2,10 selon Pauling). Les faibles liaisons Van der Waals entre  $\text{Te}(1)$  et les couches voisines expliquent la formation de parfaits plans de clivage perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  (plans 001). Cette structure en lamelles a pour conséquence l'apparition d'une forte anisotropie pour les propriétés du matériau (on surveillera en particulier le traitement à réserver à ses propriétés optiques). Par ailleurs, l'environnement des deux types de Te étant différent, il en résulte une plus faible ionicité de liaison  $\text{Bi--Te}(2)$  qui interviendra dans les solutions solides du ternaire sélénié où la substitution de Se va se faire en priorité sur les sites  $\text{Te}(2)$  et augmenter de ce fait l'ionicité de la liaison. Une fois tous les sites  $\text{Te}(2)$  occupés, la substitution de Se se poursuivra sur les sites de  $\text{Te}(1)$ .

Le composé binaire existe dans une gamme de composition étroite avec des écarts à la composition stoechiométrique due à l'apparition de défauts ponctuels électriquement actifs qui engendrent des fluctuations dans ses propriétés semi-conductrices. En particulier, un changement du type de conductivité de p à n est observé pour une teneur supérieure à 62,25% at en Tellure [55].

Au vu de la cristallographie de ces composés, l'équipe s'est particulièrement focalisée sur la réalisation de couches de haute qualité cristalline et à la maîtrise de leur stoechiométrie, paramètre particulièrement crucial pour assurer la reproductibilité des propriétés de transport d'un échantillon à l'autre.

#### ***II-2.1.4 Electrodeposition de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$***

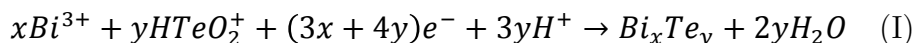
Parmi le grand nombre de méthodes de synthèse développées pour préparer le tellurure de bismuth sous forme de couches minces, c'est l'électrodeposition qui a été retenue au laboratoire. C'est une technologie de mise en oeuvre requérant des équipements simples d'où un aspect économique appréciable. Elle permet par ailleurs d'obtenir des vitesses

de déposition pouvant atteindre 10  $\mu\text{m}/\text{h}$  et est versatile avec l'obtention d'éléments de grande surface ou, au contraire, ponctuelle. Enfin, l'épaisseur et la composition du film peuvent être contrôlées en intervenant sur les paramètres chimiques (choix de l'électrolyte, concentration des solutions) et électrochimiques (potentiel et densité de courants appliqués, temps de déposition). Il est cependant nécessaire de signaler une caractéristique limitante due au principe même du phénomène électrochimique qui ne conduit à la formation d'un film électrodéposé que sur un support conducteur. Le plus grand attrait de la voie électrochimique réside dans le contrôle des propriétés électroniques telles que la stoechiométrie, le taux de dopage, la conductivité ou la valeur du gap, en intervenant sur les paramètres expérimentaux, chimiques et électrochimiques.

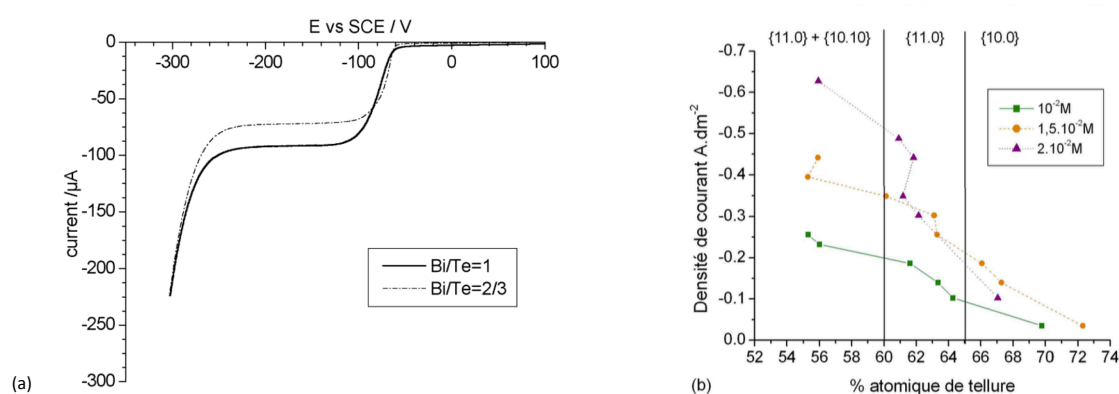
L'équipe du LEM a fait partie des trois équipes pionnières dont les travaux ont fait écho dans la communauté. Les premières publications sur le sujet sont écrites par une équipe japonaise qui a montré la possibilité d'obtenir un mélange de couleur noire contenant du Bi-Te et du tellure métal suivant un phénomène de co-déposition par voie potentiostatique [56] et précisera le rôle de la composition de l'électrolyte sur celle des films un an plus tard [57]. Simultanément, l'électrodéposition par voie galvanostatique d'alliages à base de Bismuth et de Tellure a été proposée au laboratoire dès 1994 [58]. Cinq ans plus tard, la fabrication de modules Peltier à partir de composés électrodéposés de la famille du tellure de bismuth se retrouve protégée par l'équipe de Fleuriel sous les brevets américains n°WO99/38219 et WO00/08693 [59,60].

Les paramètres de synthèse retenus pour mes travaux sont basés sur l'étude analytique par voltampérométrie cyclique menée par S. Michel durant ses travaux de Doctorat [61,62], en bon accord avec les travaux antérieurs de P. Magri [63,64] et de Miyazaki et al. [65] dans des conditions similaires. La figure II.7a présente ainsi le voltampérogramme typique obtenu pour un rapport Bi/Te=1 pour une concentration de  $10^{-3}$  M en  $\text{Te}^{\text{IV}}$ . La présence d'une vague de réduction unique est compatible avec un

processus d'électrodéposition basé sur la réduction du tellure (IV) en présence de cations de Bismuth (III), selon la réaction :



D'autres mécanismes ont été discutés comme la co-déposition déjà mentionnée [56] suivie de la réaction à l'état solide  $x\text{Bi}^\circ + y\text{Te}^0 \rightarrow \text{Bi}_x\text{Te}_y$  ou celle impliquant la réduction des ions  $\text{HTeO}_2^+$  adsorbés à la surface de l'électrode en  $\text{Te}^0$  suivie de la réduction des ions  $\text{Bi}^{3+}$  [66] selon  $2\text{Bi}^{3+} + 3\text{Te}^0 + 6e^- \rightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3$ .



**Figure II.7 :** (a) voltampérogramme représentatif du comportement cathodique d'une solution de rapport Bi/Te variable et de concentration en tellure de  $10^{-3}$  M, en milieu nitrique 1 M (vitesse de balayage : 1 mV/s ; aire de l'électrode :  $\pi$  mm<sup>2</sup>, vitesse de rotation 625 rpm) [62] (b) Abaques correspondantes en mode galvanostatique pour diverses concentrations en tellure et textures mesurées [61]

Les travaux de Michel ont montré l'existence d'un large intervalle de compositions accessibles par déposition électrochimique confirmant la possibilité de préparer, en milieu nitrique 1 M, des films riches en bismuth ou tellure par voie potentiostatique mais aussi pour la première fois par voie galvanostatique (Fig. II.7b). Les expériences menées ont démontré que la composition n'est pas seulement dépendante de la voie de synthèse mais aussi de la concentration de l'électrolyte. Les analyses chimiques révèlent des écarts à la stoechiométrie jusqu'à cinq fois supérieures à ceux autorisés par la solution du diagramme de phase. Cependant aucune phase secondaire autre n'a été détectée. Tous les échantillons sont monophasés, polycristallins et pouvant présenter jusqu'à deux orientations préférentielles suivant la composition comme représenté en

figure I.6b, où l'orientation préférentielle suivant le plan  $\{11.0\}$  signifie par exemple que l'axe  $\vec{c}$  est parallèle à la surface de l'électrode. Cette texture est à relier à une croissance suivant la direction des plans basaux des mailles hexagonales, plus denses électroniquement. Enfin, la morphologie et la rugosité des alliages déposés sont influencées par leur composition chimique et non directement par les conditions électrochimiques. Les électrodépôts présentent des grains en forme d'aiguilles orientées dans toutes les directions quelle que soit la voie de dépôt envisagée.

## II-2.2 Fonction diélectrique des électrodépôts synthétisés

### *II-2.2.1 Etudes préliminaires au déploiement de la caractérisation par ellipsométrie conventionnelle*

Je commence ici par résumer les résultats préliminaires concernant l'optimisation des conditions de dépôt pour l'étude optique<sup>22</sup> et le traitement isotrope des spectres ellipsométriques *ex situ*,<sup>23</sup> qui sont le point de départ de la première partie de ce chapitre consacré à fonction diélectrique de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

#### II-2.2.1.1 Rugosité de surface

Parmi les conditions de synthèse disponible au laboratoire [61], nous avons choisi une solution de rapport  $\text{Bi}/\text{Te}=1$  à une concentration de  $10^{-2}$  M (milieu nitrique) permettant d'accéder à une gamme complète de composés allant d'un déficit à un excès en bismuth  $\text{Bi}_{2\pm x}\text{Te}_{3\mp x}$  ( $0 < |x| < 0,2$ ). Cependant les films possèdent une rugosité relativement importante, source de dépolariation pour les mesures optiques. Nous avons donc cherché à définir de nouvelles conditions de synthèse conduisant à des dépôts adhérents et présentant un état de surface suffisamment lisse et réfléchissant.

---

<sup>22</sup> **A. ZIMMER**, N. STEIN, C. BOULANGER, et L. JOHANN, « Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique de films minces de tellurure de bismuth obtenus par voie électrochimique », Journal de Physique IV (Proceedings), décembre 2004, p. 87-92

<sup>23</sup> **A. ZIMMER**, M. STCHAKOVSKY, N. STEIN, L. JOHANN, C. EYPERT, et C. BOULANGER, « Optical constants of electroplated  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films by Mueller matrix spectroscopic ellipsometry », Thin Solid Films, mars 2008, p. 2922-2927

Zone ( $\mu\text{m}^2$ )	100	400	2500
$d^{\text{RMS}}$ [ $\text{\AA}$ ]	98,3	95,9	88,9
$d^{\text{SE}}/d^{\text{RMS}}$	$1,20 \pm 0,17$	$1,23 \pm 0,18$	$1,33 \pm 0,19$

**Tableau II.1** : rugosités obtenues par analyse AFM (RMS) et par ellipsométrie (SE)<sup>22</sup>

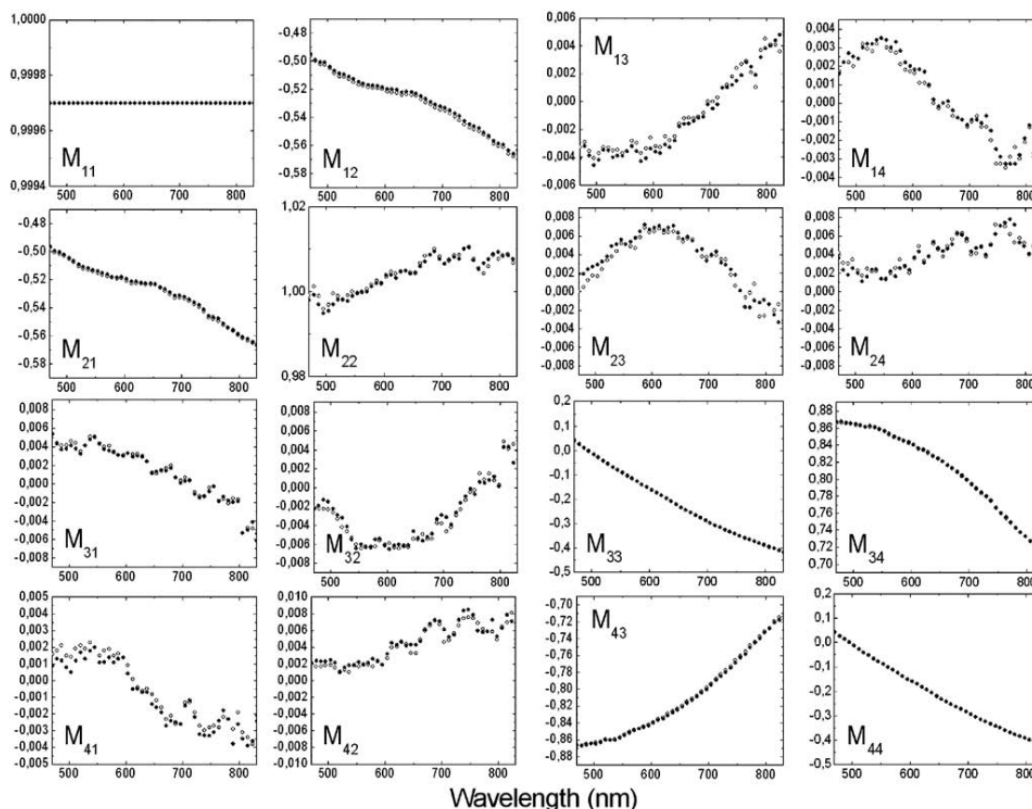
Notre optimisation a conduit à retenir le mode galvanostatique à température ambiante. Le dépôt ainsi obtenu est de l'ordre de cinq fois plus lisse avec des grains de dimensions plus faibles que le dépôt homologue obtenu en mode potentiostatique. L'utilisation de gomme arabique en tant qu'agent tensioactif permet encore de diminuer significativement d'un facteur 10 la rugosité modélisée à 10 nm, et corroborée par microscopie à force atomique (Tableau II.1) et interférométrie verticale à balayage. Il a été vérifié que les conditions de dépôt, stoechiométrie et texture ne sont pas modifiées par rapport à celles établies précédemment au laboratoire sans tensioactif.

Le choix de cet agent tensioactif et de son dosage ont été facilités par de précédentes études menées au laboratoire [63,67–69]. Comme beaucoup de composés employés en électrodéposition, l'additif est de nature organique : le choix s'est ici porté sur un polysaccharide fortement ramifié, exsudat naturel de l'arbre *Acacia senegal*, disponible dans l'industrie alimentaire (E414). Utilisé à environ 0,02% en masse, son action est de décaler de 50 mV la surtension cathodique nivelant par là la densité de courant par abaissement de la tension superficielle du bain et procurant davantage de régularité et d'uniformité aux dépôts.

**C'est le premier résultat initial important que nous avons publié : des mesures ellipsométriques sont praticables sur des échantillons de qualité miroir grâce à l'emploi de gomme arabique.**

### II-2.2.1.2 Anisotropie optique

Au vu de leur structure uniaxe, les composés de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  peuvent se révéler optiquement anisotropes. Comme mentionné p.26, l'analyse de leur matrice de Mueller est alors pratiquée pour révéler ou non ce caractère dans les électrodépôts.



**Figure II.8** : matrice de Mueller d'un film de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  d'épaisseur  $4 \mu\text{m}$ . Les 15 éléments  $M_{ij}$  (normalisés par  $m_{11}$ ) sont donnés en fonction de la longueur d'onde en nm. Les spectres présentés ont été réalisés à un angle d'incidence de  $70^\circ$  pour plusieurs angles d'azimuth ( $\phi, \phi+45^\circ$ )

La figure II.8 présente la matrice expérimentale pour un angle d'incidence de  $70^\circ$  et une orientation arbitraire  $\phi$  de l'échantillon dans le plan de l'échantillon. Les éléments  $M_{ij}$  semblent correspondre au cas isotrope où les huit éléments des deux blocs hors-diagonale sont nuls, aux erreurs instrumentales près. C'est aussi le cas en calculant  $P$  et  $P_{\text{gen}}$  introduits à la figure II.1 qui indiquent un échantillon isotrope non dépolarisant. Pour conclure définitivement il est nécessaire de compléter ces mesures à plusieurs angles d'incidence et d'azimuth. En effet, l'ellipsométrie par matrice de Mueller n'est pas directement sensible au cas où l'axe optique effectif du film serait orienté

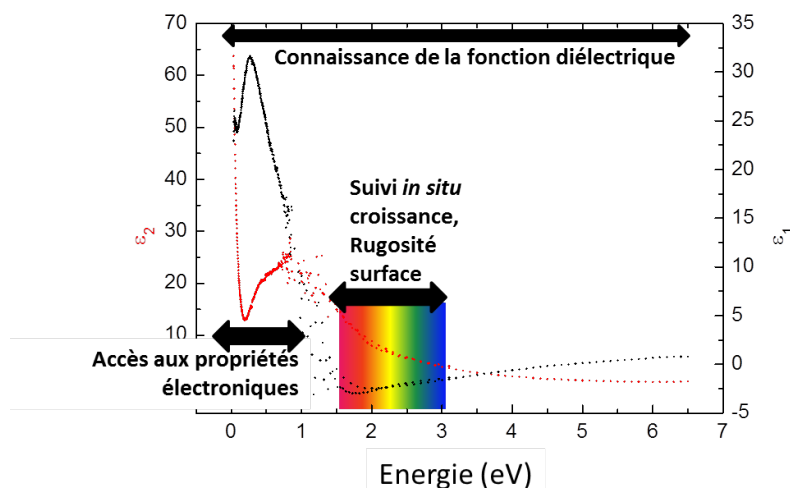
perpendiculairement au film. Les résultats sont analogues pour différentes positions ( $\phi+45^\circ$ , Fig.II.8) et différents angles d'incidence (65 et 75°, non représentés).

C'est le second résultat préalable d'importance : l'orientation azimutale aléatoire des cristallites de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est optiquement équivalente à un matériau isotrope dans le cas de ces films électrodéposés de nature polycristalline. Le recours à l'ellipsométrie généralisée est inutile.

### II-2.2.2 Fonctions diélectriques de $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$

#### II-2.2.2.1 Pseudo-fonction diélectrique

Une première approche pour traiter les spectres ellipsométriques consiste à considérer l'échantillon comme un substrat semi-infini parfaitement lisse. C'est un des cas analytiques qui permet le calcul direct, sans ajustement de paramètres, de la fonction diélectrique  $\epsilon$  ou des indices (n,k) en fonction des angles ellipsométriques, de l'angle d'incidence et de l'indice du milieu ambiant. C'est le traitement proposé à la figure II.9 pour les différents domaines spectraux étudiés, soit de l'UV lointain au moyen IR, et qui donne une bonne vue d'ensemble des différentes POI que je vais détailler par la suite.<sup>22,24</sup>



**Figure II.9** : parties imaginaire et réelle de la pseudo-fonction diélectrique d'un électrodépôt de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <sup>23,24</sup>

<sup>24</sup> **A. ZIMMER**, N. STEIN, L. JOHANN, S. VAN GILS, H. TERRYN, E. STIJNS, et C. BOULANGER, « Infrared and Visible Dielectric Function of Electroplated  $\text{Bi}_{2\pm x}\text{Te}_{3\pm x}$  Films Determined by Spectroscopic Ellipsometry », Journal of The Electrochemical Society, 2005, p. G772-G777



Ce premier modèle appelle plusieurs commentaires. Tout d'abord on considère la couche comme semi-infinie, i.e. suffisamment épaisse pour s'affranchir optiquement du substrat d'or sous-jacent (« invisibilité » du substrat). Ceci est aisément réalisable dans le domaine du visible où l'épaisseur seuil est de quelques dizaines de nm alors que l'on verra dans le cas de l'IR que l'épaisseur seuil passe à environ 2 micromètres. Concernant la compacité de la couche, on considère à ce stade sa porosité comme négligeable ; ce point sera confirmé par la suite. Ensuite, on considère la couche comme parfaitement lisse, or on a vu que les images de microscopies révèlent une rugosité, certes faible, de moins de 10 nm. Une « règle d'or » empirique fixe les ordres de grandeur à respecter : il faut que les inhomogénéités de l'échantillon soient inférieures au dixième de la longueur d'onde envoyée sur sa surface. Si l'on voit que l'on ne sera pas gêné par quelques nm de rugosité dans le domaine IR ( $\approx 700$  nm à  $33 \mu\text{m}$ ), il en est autrement dans le domaine du visible (a fortiori dans l'UV) où une forte dépendance des angles ellipsométriques est observée en modifiant l'angle d'incidence. C'est aussi la raison de la légère discontinuité observée dans la pseudo-fonction entre la fin du visible et le proche IR alors que les différences de bruit dans l'IR sont le résultat de deux ellipsomètres différents.

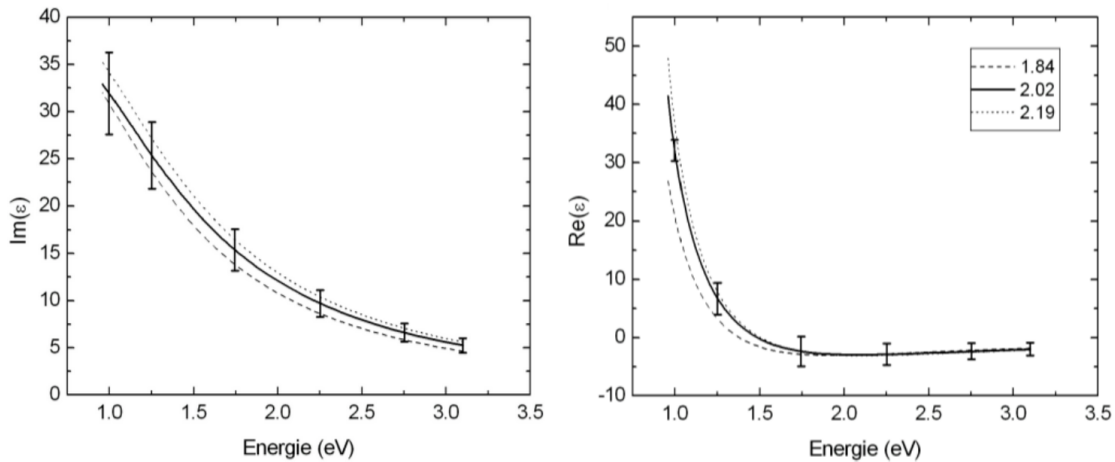
C'est pourquoi nous avons proposé de vérifier l'influence de cette rugosité en établissant un second modèle dans le seul domaine du visible, où les indices optiques déduits serviront par ailleurs comme référence dans le suivi *in situ* de la croissance de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  par voie galvanostatique (cf. p.56).

#### II-2.2.2.2 Modèle optique dans le domaine visible

Différents électrodépôts ont été réalisés avec des teneurs en bismuth allant de 1,84 à 2,19. La technique dite à multiple angle d'incidence ou VASE (*variable angle spectroscopic ellipsometry*) a été employée pour générer davantage de spectres et limiter le risque de converger vers un minimum secondaire lors de la procédure de minimalisation. Le modèle intègre donc une surcouche effective modélisant la rugosité suivant le formalisme de Bruggeman (cf p.32), trouvée de l'ordre de 10 nm, conforme

aux données AFM (Fig. II.8). La couche de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est modélisée à l'aide d'une loi de dispersion mathématique dite « Sellmeier absorbante » à cinq paramètres.<sup>22</sup>

La fonction diélectrique représentée à la figure II.10 est donc celle déterminée avec prise en compte de la rugosité de surface dans le domaine du visible (1,4-3,1 eV) pour différentes compositions s'écartant jusqu'à  $\pm 4\%$  atomique de la stoechiométrie. Aucune variation significative n'a été décelée pour ces compositions représentatives.



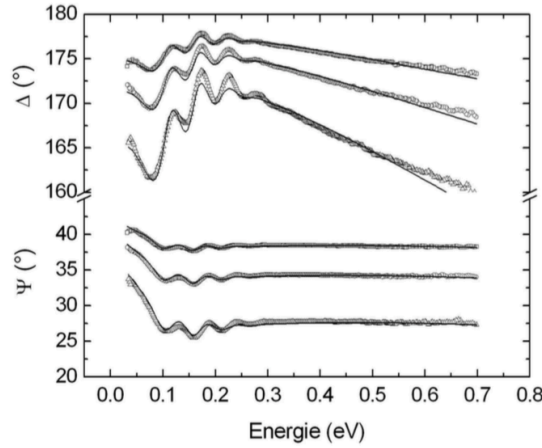
**Figure II.10** : influence de la composition sur la fonction diélectrique de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pour trois compositions représentatives (valeurs de  $2+x$  indiquées en légende)<sup>24</sup>

### II-2.2.2.3 Modèle optique dans le domaine infrarouge

Le choix d'une loi de dispersion davantage physique va nous permettre d'obtenir plus d'informations sur nos films à partir des fonctions diélectriques. Cet accès se fera par l'analyse détaillée du domaine IR qui est fondamentale pour les composés de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à très faibles gaps. Les valeurs usuellement tabulées pour les lingots de ces semi-conducteurs à *narrow band gaps* sont de  $\approx 110$  meV pour le composé binaire stoechiométrique et de  $\approx 200$  meV pour les composés ternaires visés au laboratoire à base de Se [61] (10% de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) et de Sb [70] (75% de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ).

L'approche retenue combine une relation de dispersion de type Tauc-Lorentz additionnée d'une composante de type Drude dont les paramètres ont été rappelés plus haut (cf. p. 29-30) soit  $\epsilon(E) = \epsilon_{\text{TL}}(E) + \epsilon_{\text{Dr}}(E)$  dans la gamme  $0,03 \leq E$  (eV)  $\leq 0,7$ .

On voit déjà qualitativement cette combinaison en regardant la partie imaginaire de  $\epsilon$  (Fig. II.9) qui a les traits métallique aux plus faibles énergies et semi-conducteur à peine plus haut en énergie avec le bord d'absorption d'un pic centré un peu avant 1 eV.



**Figure II.11** : exemple de spectres ellipsométriques expérimentaux et générés d'un film de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dans l'IR à trois angles d'incidence ( $45^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $65^\circ$ )

Paramètres	$E_0$ (eV)	C (eV)	A	$E_g$ (eV)	$\epsilon_\infty$	$\rho(\mu\Omega.m)$	$\tau$ (fs)	d (nm)
Valeurs	0,90	1,7	47	0,113	7,0	24	3,38	1989
Erreurs	0,03	0,1	2	0,002	0,5	2	0,04	5

**Tableau II.2** : valeurs des paramètres ajustés correspondants à la fig. II.11 ( $\chi^2=0,865$ ).<sup>24</sup>

Dans le cas où les films sont suffisamment épais pour les considérer comme semi-infnis, un total de sept paramètres sont ainsi ajustés (5 TL + 2 Drude) et de très bonnes valeurs de  $\chi^2$  sont obtenues. La présence d'oscillations dans les spectres ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) a été vérifiée pour des échantillons d'épaisseur insuffisante (fig. II.11). Ce phénomènes d'interférences a été confirmé en utilisant une variante dans le modèle comportant alors huit paramètres : le film n'est plus considéré comme semi-infini mais fini d'épaisseur d sur un substrat d'or de fonction diélectrique prédéterminée. Le tableau II.2 présente un exemple de meilleur ajustement obtenu pour un échantillon avec oscillations et les valeurs des paramètres correspondants. A noter que l'hypothèse d'une forte porosité, envisagée dans un premier temps par simulation de la différence de la fonction diélectrique obtenue et celle de valeurs de lingots de la littérature, a fait l'objet d'ajustements additionnels que je ne reproduis pas ici, et a été au final rejetée de part

les valeurs d'épaisseurs et de rendements faradiques que cela impliquait. En complément, nous verrons un peu plus loin que la porosité estimée en ce qui concerne les premiers instants de croissance reste contenue à moins de 10% (cf. p.57) pour une morphologie déjà proche de celle du *bulk*.

**Les analyses IR ont été étendues aux compositions de films présentant un excès à un déficit de Bismuth par rapport à la stoechiométrie. Les fonctions diélectriques apparaissent plus sensibles à la variation de composition que dans le domaine du visible, laissant ainsi présager quelque contraste dans les propriétés électroniques accessibles.**

#### II-2.2.2.4 Accès aux grandeurs thermoélectriques des électrodépôts

En combinant les résultats précédents avec des mesures en impédance électrochimique (diagrammes de Mott-Schottky)<sup>25</sup> et des mesures conventionnelles (Van der Pauw, effets Hall et Seebeck) nous avons pu accéder à une palette de propriétés électroniques et de transport des films de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ .<sup>26</sup> Ces résultats sont déclinés dans la présente section et la suivante.

L'efficacité thermoélectrique d'un matériau nécessite à minima de connaître sa résistivité électrique et son coefficient Seebeck, définissant ainsi son facteur de puissance et ouvrant la voie à une estimation de sa figure de mérite. Voici les principales tendances à retenir. Concernant au préalable le type de conductivité, contrairement à leurs homologues monocristallins, **les électrodépôts de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  ont tous la propriété d'être de type n, et ce quelle que soit la valeur de x.** Ce résultat est confirmé par le signe négatif des coefficients Seebeck et tensions de Hall et positif des pentes de diagrammes de Mott-Schottky ; et peut s'expliquer par la présence de défauts locaux ou d'impuretés aux joints de grain de part la nature polycristalline des films [71] dont nous verrons d'autres manifestations ci-dessous.

---

<sup>25</sup> **A. ZIMMER**, N. STEIN, L. JOHANN, H. TERRYN, et C. BOULANGER, « Characterizations of bismuth telluride films from Mott-Schottky plot and spectroscopic ellipsometry », Surface and Interface Analysis, mars 2008, p. 593-596

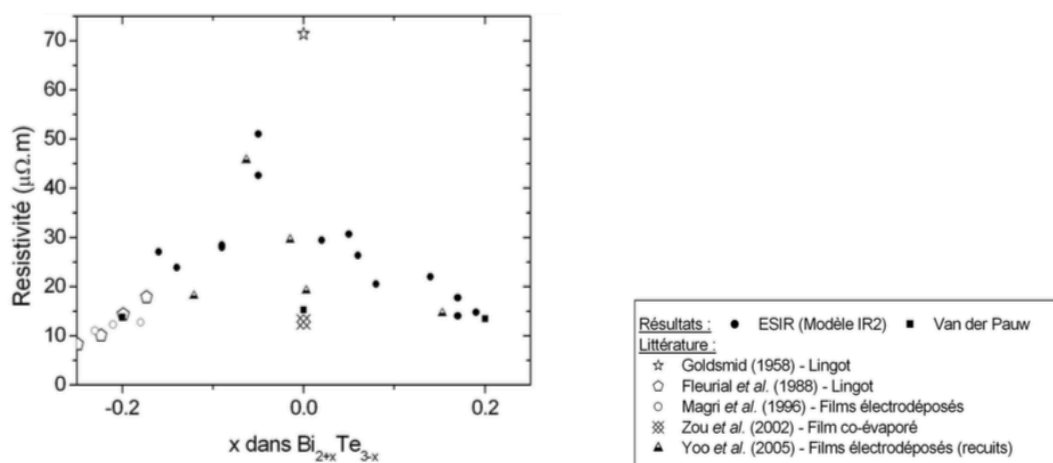
<sup>26</sup> **A. ZIMMER**, N. STEIN, H. TERRYN, L. JOHANN, et C. BOULANGER, « Analysis of carrier parameters and bandgap of electroplated  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films by infrared spectroscopic ellipsometry », physica status solidi (c), mai 2008, p. 1190-1193

Concernant la résistivité électrique, celle-ci a été évaluée à la fois par la méthode usuelle de Van der Pauw (quatre points) et par ellipsométrie spectroscopique dans l'infrarouge. Il faut ici rappeler que l'électrolyse directe nécessite le recours à un substrat électronique, rendant impossible une mesure directe par contact électrique. Par conséquent les mesures de résistivité (et d'effet Hall) sont réalisées après une étape de transfert du film par enrobage dans une résine époxy. Cette opération délicate n'étant pas sans risque pour l'intégrité des échantillons, on voit tout de suite l'intérêt qu'une mesure optique sans contact pourrait procurer. L'idée est d'accéder au facteur de puissance en évitant le recours à des transferts, puis d'estimer la figure de mérite en admettant une valeur théorique de conductivité thermique à défaut de mesure disponible. Pour la mesure Seebeck, l'électrolyse a été effectuée sur un substrat de verre métallisé au Nickel préalablement cimenté en  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  grâce aux travaux menés en parallèle par L. Scidone dans le cadre de son Doctorat [72]. Trois compositions représentatives ont été ainsi obtenues.

Les valeurs de  $\rho$  s'étalent de 5 à 50  $\mu\Omega\cdot\text{m}$  en fonction de  $x$  (Fig. II.12) et sont globalement cohérentes avec d'autres résultats sur des films polycristallins [64,71,73], mais inférieures au lingot référencé par Goldsmith en 1958 [74]. Les valeurs de résistivité montrent une même tendance qualitative de maxima autour de la stoechiométrie ( $x=0$ ) entre la mesure Hall, celle par ellipsométrie, et des mesures de Magri [74] réalisées sur des films électrodéposés dans des conditions similaires avec un accord assez quantitatif pour un excès (entre les deux premières) ou déficit (entre les trois) maximum de Bismuth ( $x=\pm 0,2$ ).

Les valeurs de  $S(x)$ , le calcul de  $FP(x)$  et l'estimation de  $ZT(x)$  sont présentées à la figure II.14 en prenant comme hypothèse une conductivité thermique de 1 W/mK [48]. **Le composé en excès de Tellure possède ainsi une valeur satisfaisante ( $ZT \approx 0,6$ ) pour ce type de matériau. Le facteur de mérite décroît ensuite fortement avec la teneur croissante en Bismuth pour atteindre la très faible valeur de 0,07. Cette évolution est évidemment corrélée à celle du**

coefficient Seebeck qui passe de 167 à 56 mV/K en valeur absolue. Les mauvaises performances des semi-conducteurs ayant un excès de Bismuth sont liées à leur type n qui devrait être théoriquement p pour cette composition. Pour y remédier, un recuit permettrait une recristallisation afin de changer la nature des porteurs : ce point faisait l'objet d'autres travaux déjà signalés sur des électrodépôts obtenus dans le cadre de précouches cémentées [72].



**Figure II.12** : évolution comparée de la résistivité pour différentes compositions de films électrodéposés de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  analysés par ellipsométrie spectroscopique infrarouge et par mesures Van der Pauw [54]

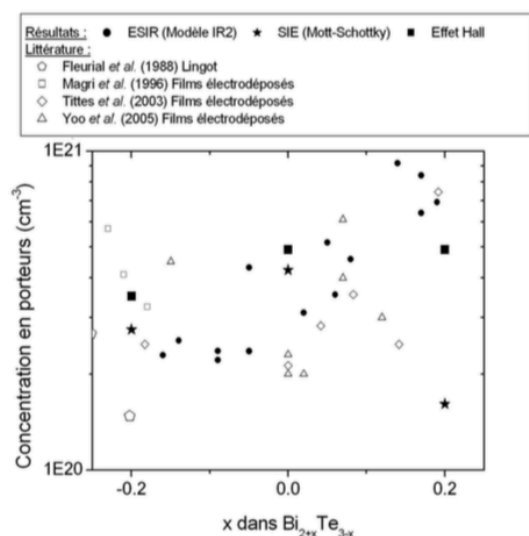
T=293 K	$\text{Bi}_{1,8}\text{Te}_{3,2}$	$\text{Bi}_{2,0}\text{Te}_{3,0}$	$\text{Bi}_{2,2}\text{Te}_{2,8}$
Coefficient Seebeck S ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	-167	-115	-56
FP ( $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ )	2021	864	232
ZT	0,59	0,25	0,068

**Tableau II.3** : résultats des mesures d'effet Seebeck et calcul des facteurs de puissance ( $\text{FP} = S^2/\rho$ ) et de mérite (ZT) pour des films électrodéposés de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  à 293 K [54]

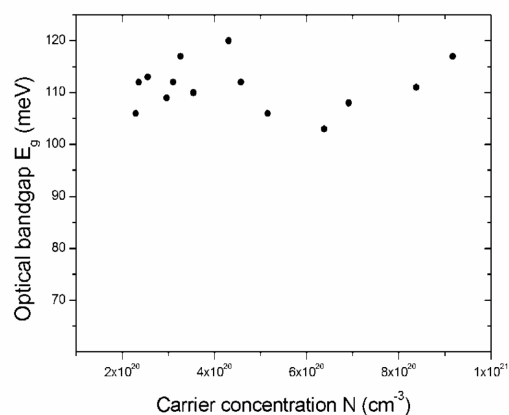
#### II-2.2.2.5 Accès aux propriétés électroniques des électrodépôts

Parmi les autres propriétés accessibles, on trouve la concentration en porteur de charge ou densité de porteurs que l'on a déterminée par trois méthodes comme résumé à la figure II.13 : la mesure de l'effet Hall, la mesure sans contact par ellipsométrie IR (transposition des paramètres  $\rho, \tau$  en N,  $\mu$ , cf. p.30) et une estimation supplémentaire faite par spectroscopie d'impédance électrochimique (pente du diagramme de Mott-Schottky divisée par la constante diélectrique basse fréquence de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  préalablement

estimée). A l'exception de la valeur déterminée par impédance en  $x=0,2$  qui appelle un commentaire<sup>27</sup>, toutes les mesures sont cohérentes et semblent montrer une augmentation de  $N$  avec une augmentation de la composition en Bismuth. Cette plage de valeurs obtenue pour une variation de composition limitée de 8 % atomique, est cohérente avec celles de la littérature pour des films électrodéposés ( $10^{20}$ - $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ ) [64,73,75], et correspond à un comportement semi-conducteur dégénéré.



**Figure II.13** : concentration de porteur de charge obtenue par différentes méthodes en fonction de la composition des films électrodéposés [54]



**Figure II.14** : gap optique obtenu par ellipsométrie en fonction de la composition des films électrodéposés <sup>26</sup>

Dans le cas de tels semi-conducteurs, le gap optique peut se retrouver modifié par deux phénomènes en compétition : un décalage « vers le bleu » ou effet d'élargissement de gap de Burstein-Moss [76,77] et un décalage « vers le rouge » ou effet de rétrécissement de gap lié à des phénomènes de diffusions électroniques (*many body effects*) [17,78]. **Les valeurs de  $E_g$  quasi-constantes autour de 0,11 eV (Fig. II.14) sont trouvées compatibles avec une telle compensation.**

Une dernière illustration possible de ces résultats est la mobilité des porteurs en fonction de la concentration en porteurs (valeurs dispersées entre 3 et 10  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , non

<sup>27</sup> la courbe de Mott-Schottky présente dans ce cas une singularité qui pourrait confirmer le défaut de conductivité de type p déjà évoqué dans la section précédente dans le cas d'un film riche en Bismuth

représentées). **Globalement la tendance indique une diminution de la mobilité avec l'augmentation de la population de porteurs de charge.** Si les valeurs sont nettement inférieures à celles de films électrodéposés ayant subi un traitement thermique [73] elles sont en accord avec celles de Magri [64] sans traitement thermique. Ainsi, comme déjà relevé pour le type de conductivité et les faibles valeurs de résistivité, ces faibles valeurs de mobilités sont sans doute à mettre sur le compte des nombreux défauts et joints de grains présents dans les composés polycristallins. Ces derniers engendrent en effet un grand nombre de collisions électroniques ce qui diminue le libre parcours moyens des électrons ou leur temps de parcours moyen que nous avons aussi déterminé comme faible (quelques fs, inférieurs d'un ordre de grandeur à la valeur du massif), et consécutivement  $\mu$ .

### ***II-2.2.3 Extension à $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$***

**Les caractérisations ont été étendues avec succès au composé  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$** <sup>28</sup> présentant un état de surface de qualité comparable à celui de  $Bi_2Te_3$ . La démarche appliquée est analogue : une étude par matrice de Mueller a révélé que l'orientation azimutale aléatoire des cristallites de  $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$  est optiquement équivalente à un matériau isotrope dans le cas de films électrodéposés de nature polycristalline. Les spectres ellipsométriques IR des échantillons de ternaire sélénié analysés conduisent à une fonction diélectrique  $\epsilon(E)$  très proche à celles de leurs homologues binaires et autorisent l'application du même modèle optique Tauc-Lorentz/Drude. Des valeurs de paramètres électroniques sont extraites et confirmées par des mesures électriques conventionnelles. Le gap optique de 0,15 eV est supérieur à celui de  $Bi_2Te_3$ . Il apparaît de faibles valeurs de ZT dues notamment par une résistivité élevée et un faible coefficient Seebeck. Tout comme le composé binaire riche en Bismuth, le composé ternaire sélénié devrait aboutir à de meilleures propriétés après une opération de recuit.

---

<sup>28</sup> **A. ZIMMER**, N. STEIN, H. TERRY, et C. BOULANGER, « Optical and thermoelectric characterizations of electroplated n- $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$  », Journal of Physics and Chemistry of Solids, octobre 2007, p. 1902-1907



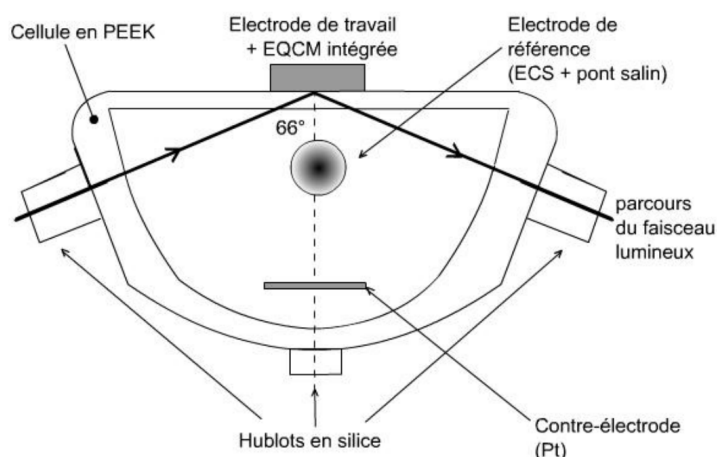
## II-2.3 Premiers instants de croissance des couches

### II-2.3.1 Etude préliminaire de l'anisotropie optique

La seconde partie de cette section est consacrée au processus d'électrocristallisation de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et nécessite de donner un complément à l'étude *ex situ* par matrice de Mueller déjà effectuée p.45. Nous avons pu mesurer *in situ* la matrice de Mueller en cours de dépôts.<sup>20</sup> **Nous concluons ainsi au caractère isotrope des couches électrodéposées polycristallines de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dès les premières couches atomiques.**

### II-2.3.2 Développement d'un banc instrumental de couplage multiple

Avant d'aller plus loin dans nos investigations il faut indiquer ici que nos travaux portant sur le monitoring de dépôt de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  par voie galvanostatique ont concouru à la mise en œuvre d'un banc de caractérisation original mêlant une microbalance à quartz électrochimique (EQCM) et un ellipsomètre spectroscopique à temps réel.<sup>29</sup> Ce banc permet de mesurer simultanément et de manière synchrone les paramètres électrochimiques, la masse du film à la surface du cristal de quartz et les spectres des angles ellipsométriques. L'élément central du montage est une cellule de couplage réalisée par J.-M. Lopez et L. Broch (Fig. II.15).



**Figure II.15** : schéma (vue de dessus) d'un des modèles de cellule de couplage utilisée pour l'analyse *in situ* du processus d'électrodéposition combinant gravimétrie et ellipsométrie

<sup>29</sup> L. BROCH, L. JOHANN, N. STEIN, **A. ZIMMER**, et R. BECK, « Real time in situ ellipsometric and gravimetric monitoring for electrochemistry experiments », Review of Scientific Instruments, juin 2007, p. 064101

Plus tard et toujours avec l'équipe ellipsométrie de l'actuel LCP-A2MC, ce sont nos travaux sur la voie potentiostatique qui seront le support à une amélioration métrologique du banc avec **le recours à un double détecteur permettant une mesure ellipsométrique plus fiable i.e. sans erreurs systématiques.**<sup>30</sup> Enfin, d'autres développements ultérieurs auxquels j'ai participé seront mentionnés dans les sections II-3 et II-4.1.

### ***II-2.3.3 Apport pour le suivi en mode galvanostatique***

Une première exploitation est de confronter les seules données gravimétriques et coulométriques pour accéder au rapport  $M/z$  où  $M$  est la masse molaire du dépôt et  $z$  le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction. En effet, quantité d'électricité  $Q$  et variation de fréquence de résonance du quartz  $\Delta f$  durant l'étape de synthèse sont interconnectées via les lois de Faraday et de Sauerbrey :

$$m = \frac{QM}{zF} = -\frac{\Delta f}{K} \quad (4)$$

où  $F$  est la constante de Faraday et  $K$  une constante expérimentale de calibration du quartz. Le tracé du graphique  $\Delta f$  vs  $KQ/F$  fournit une droite passant par l'origine de pente égale en valeur absolue à  $M/z$ . Cette démarche est appliquée à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et présentée à la figure II.16.<sup>31</sup> Une valeur de 40 g/mol est obtenue soit 10% inférieure à la théorie. Cet écart pourrait se justifier par la présence d'une co-réduction de Tellure ( $M/z=32$  g/mol) mais aucun pic associé au Tellure n'a été détecté jusqu'ici dans les expériences menées par diffraction de rayons X.

L'ensemble des données gravimétriques, électrochimiques et optiques est ensuite considéré pour décrire les instants initiaux de la croissance de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Dans ce cas de figure nous avons eu recours à un modèle optique cinétique comportant l'ajustement des indices optiques de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à l'aide d'une relation de dispersion de type « Cauchy

---

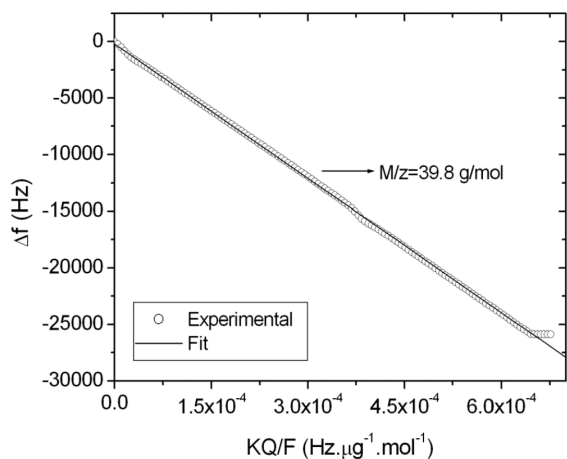
<sup>30</sup> L. BROCH, N. STEIN, **A. ZIMMER**, Y. BATTIE, et A.E. NACIRI, « Design of a real-time spectroscopic rotating compensator ellipsometer without systematic errors », Thin Solid Films 571, 3 (2014) pp. 509-512

<sup>31</sup> **A. ZIMMER**, N. STEIN, L. JOHANN, R. BECK, et C. BOULANGER, « In situ analysis of bismuth telluride electrodeposition using combined spectroscopic ellipsometry and electrochemical quartz crystal microbalance », Electrochimica Acta 52, 14 (2007) pp. 4760-4766

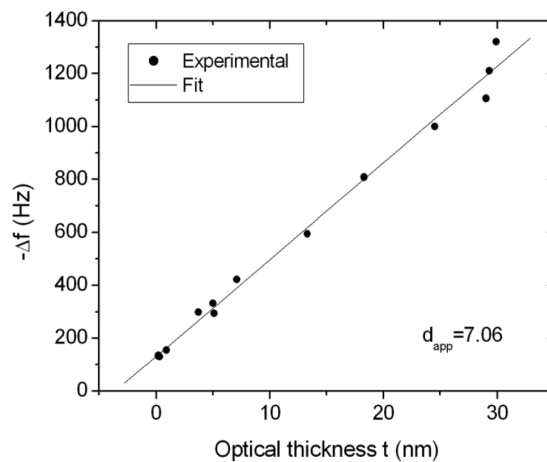
absorbante » à six paramètres. La couche, d'épaisseur ( $t$ ) variable, est le mieux ajustée si considérée comme compacte tandis que les indices de réfraction du substrat d'or et du bain de dépôt ont été prédéterminés par ellipsométrie *ex situ*. La figure II.17 fait état d'une première période d'une trentaine de secondes caractérisées par un potentiel qui évolue fortement et une prise de masse non linéaire. Cette période correspond à une variation importante des indices ( $n$ ,  $k$ ) de la couche (non représentés). D'après des observations au MEB, ce comportement est à rapprocher du recouvrement progressif de la surface d'or par le film. La modélisation cinétique indique qu'une épaisseur de 35 nm environ est nécessaire pour obtenir un film ayant des caractéristiques optiques proches de celles d'un film épais de plusieurs micromètres d'épaisseur. Au-delà de cette première période, la croissance est régulière avec des constantes optiques évoluant peu et une prise de masse linéaire. A l'œil nu, le film possède alors dès 15 s l'aspect métallique observé pour un film plus épais obtenu après 1h dans les mêmes conditions. Cette observation est confirmée par MEB qui indique une morphologie identique à la taille moyenne des cristallites près : de 100 nm après 15 s à 500 nm après 1 h. A noter qu'au-delà de cette période, l'épaisseur devient suffisante pour masquer le substrat et ne peut plus être ajustée par le modèle cinétique (la couche devient semi-infinie).

**On retiendra que les qualités morphologiques et optiques des couches apparaissent dès 30 secondes - soit pour une épaisseur de l'ordre de 35 nm - comme proches de celles d'un *bulk* électrochimique.**

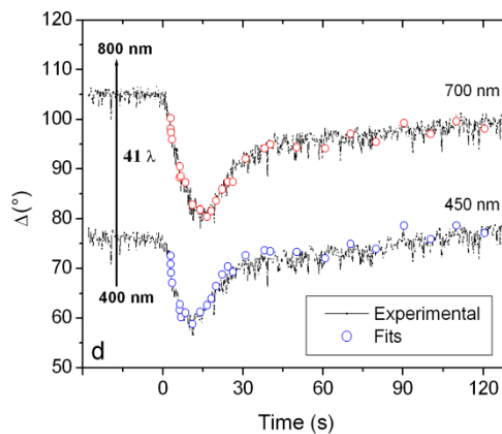
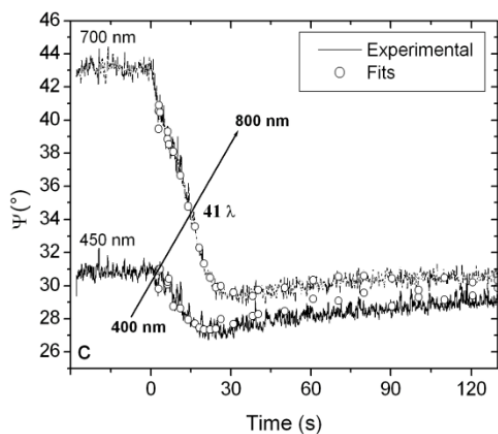
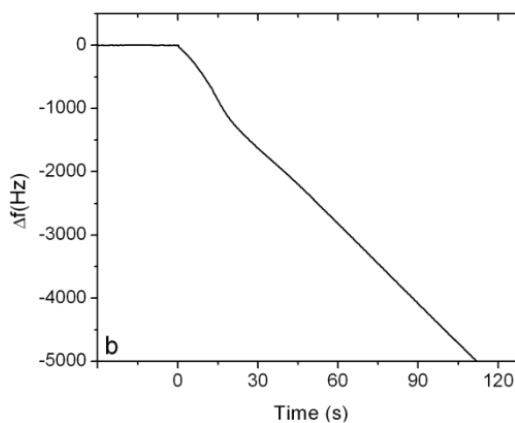
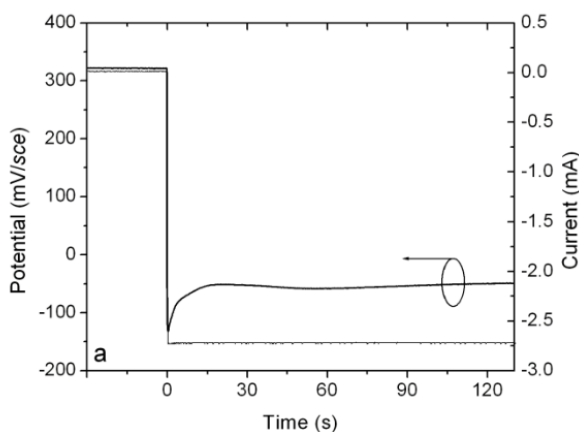
De plus, le contrôle optique de l'électrode de travail au cours d'un cycle de dépôt/redissolution a montré la **réversibilité totale du système électrochimique**.<sup>26</sup> Enfin, l'étude combinée de  $t$  et  $\Delta f$  nous a permis d'estimer la densité des électrodépôts (Fig. II.18). Par comparaison avec le matériau massif, **une densité de 7,06 est obtenue soit une porosité de 10%**.



**Figure II.16** : variation de la fréquence (EQCM) en fonction de  $KQ/F$  (coulométrie) pour accéder au rapport  $M/z$ <sup>31</sup>



**Figure II.18** : variation de la fréquence (EQCM) en fonction de l'épaisseur optique (SE) lors de l'électrodéposition de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en mode galvanostatique<sup>31</sup>

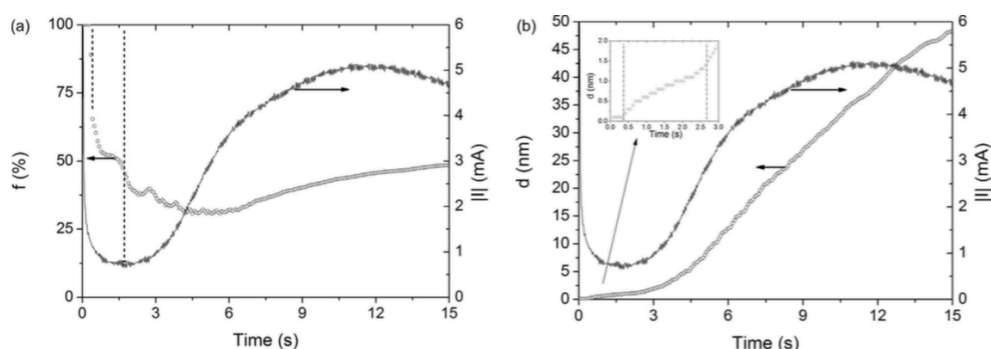


**Figure II.17** : évolution simultanée des données (a) électrochimiques, (b) gravimétriques ( $\Delta f$ ) et (c, d) optiques ( $\Psi, \Delta$ ), lors des 120 premières secondes de dépôt de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (mode galvanostatique)<sup>31</sup>

### II-2.3.4 Apport pour le suivi en mode potentiostatique

Nous terminons nos investigations par l'étude de la formation de tellurure de bismuth par voie potentiostatique.<sup>32</sup> Nous travaillons sans tensioactif pour le suivi des tout premiers instants de croissance (15 s). L'objectif est de mieux préciser le mécanisme de croissance durant cette période en s'appuyant sur le transitoire de courant, l'EQCM et l'ellipsométrie.

Le modèle optique retenu comporte plusieurs différences avec le cas précédent. Il considère la croissance d'une couche effective de type BEMA avec seulement deux paramètres ajustés : l'épaisseur ( $d$ ) et la fraction volumique de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $f$ ). La fonction diélectrique de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est considérée fixe au cours du temps et provient de l'inversion point-par-point d'un spectre *ex situ* d'un échantillon *bulk* électrochimique en tenant compte de sa rugosité de surface. Les indices optiques du substrat et du milieu ambiant sont considérés inchangés. Deux collections de données cinétiques ( $\Psi(\lambda)$ ,  $\Delta(\lambda)$ ) sont cette fois enregistrées pour chaque monitoring, correspondant aux deux détecteurs utilisés en simultané à la sortie de l'analyseur afin d'appliquer la méthode double zone.<sup>27</sup> Les résultats ( $d$ ,  $f$ ) présentés proviennent du meilleur ajustement réalisé sur les valeurs moyennées (Fig. II.19).



**Figure II.19** : évolution des paramètres ajustés de la couche BEMA : (a) fraction volumique de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (%) et (b) épaisseur (nm). Les valeurs de  $I$  sont reportées sur les deux graphiques en axe secondaire <sup>32</sup>

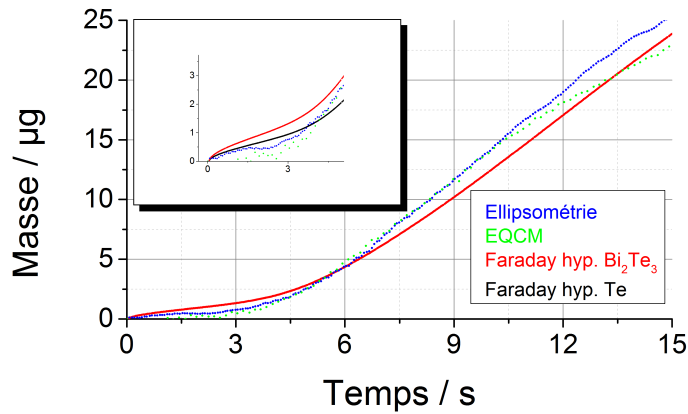
Voici les principaux enseignements à retenir : *Incubation*. Une forte diminution initiale du transitoire de courant est observée sans prise de masse concomitante détectée par la

<sup>32</sup> **A. ZIMMER**, L. BROCH, C. BOULANGER, et N. STEIN « Growth Mechanism during the Early Stages of electrodeposition of Bismuth telluride films », *Electrochimica Acta* 174 (2015) pp.376–383

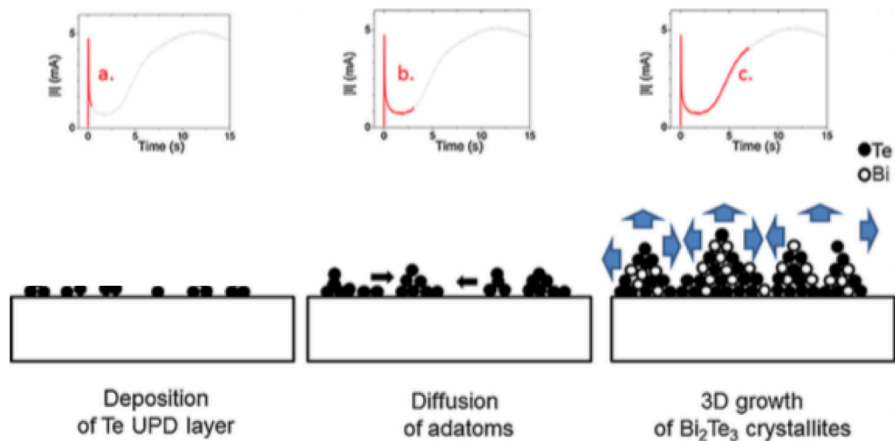
microbalance. De même, les paramètres ajustés ne révèlent aucun changement optique de la surface de 0 à 350 ms. En exploitant plus avant le chronoampérogramme par le tracé de  $|I|^{2/3}$  en fonction du temps, une période d'incubation  $t_i$  de 1 s est calculée. Cette étape peut être due à la charge de la double couche, typiquement de quelques dizaines de ms pour un métal dans un électrolyte, mais pourrait aussi provenir d'une réaction électrochimique initiale additionnelle sans prise de masse décelable et également non décelable optiquement.

*Tellure UPD.* Après 350 ms, la chute de courant s'atténue et atteint un minimum autour de 1,5 s. Il est intéressant de noter l'évolution croisée entre  $d$  et  $f$  : alors que la fraction de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de la couche chute de façon quasi-monotone de 70 à 40 %, son épaisseur commence à être ajustée et progresse jusque 1,5 nm (un peu avant 3 s, cf. insert de la figure II.19b). Ces évolutions peuvent être le signe de la croissance d'une couche ultra-mince suivie de la diffusion surfacique d'ad-atomes coalesçant en petites cristallites tridimensionnelles (*three-dimensional crystallites*, TDC). La littérature avance la possibilité de dépôts UPD de Te dans des conditions similaires [79]. Nous confirmons cette hypothèse par le double accord entre d'une part (i) la quantité de Coulomb intégrée sur le transitoire de courant entre 0,35 et 2,94 s ( $Q_{\text{exp}}=2,14$  mC) et la quantité de Coulomb théorique correspondant à une monocouche de Tellure ( $Q_{\text{ML}}\approx 2,17$  mC), et d'autre part (ii) la variation concomitante de fréquence de 22 Hz donnée par l'EQCM et la variation de fréquence théorique attendue avec le quartz utilisé pour une monocouche de Tellure (0,717 mg soit  $\Delta f_{\text{ML}}\approx 27$  Hz).

*Îlots 3D.* Au-delà de 3 s la net reprise du courant jusque 3 mA est liée à l'augmentation de la surface active correspondant à la croissance des TDC. Un tel changement est trouvé compatible avec la théorie d'électrocristallisation de croissance par nucléation progressive 3D [80]. Cette observation est aussi corrélée à l'augmentation de  $f$  et  $d$  au-delà de 5 s. Enfin à 11,5 s ( $|I_{\text{max}}|$ ) débute la coalescence :  $f$  va progressivement tendre vers 50 % tandis que  $d$  continue d'évoluer en régime linéaire jusqu'à ne plus pouvoir être ajustée (même seuil de pénétration de la lumière qu'en mode galvanostatique).



**Figure II.20** : comparaison de la masse théorique par loi de Faraday, la masse expérimentale par la loi de Sauerbrey et la masse optique obtenue par le meilleur ajustement des données ellipsométriques (adapté de <sup>32</sup>)



**Figure II.21** : illustration schématique du mécanisme de croissance proposé (adapté de <sup>32</sup>)

La figure II.20 présente une validation du modèle optique par le calcul de la masse optique, définie par le produit  $\rho S f d$ , en très bon accord avec d'une part la masse déterminée par EQCM et d'autre part les estimations possibles via la loi de Faraday.

Pour résumer (Fig. II.21), le scénario avancé des tout premiers instants de l'électrodéposition de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en mode potentiostatique comporte : (i) **une étape d'induction** (env. 1 s) suivie (ii) par la réduction d'une couche ultra mince d'ad-atomes de Tellure de type UPD, puis (iii) de la formation et la croissance de cristallites 3D de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  avant (iv) la coalescence du film au-delà de 11,5 s.

### ***II-2.3.5 Conclusion***

Cette section s'est intéressée à tout un panel de caractérisations envisageables par ellipsométrie spectroscopique de couches minces électrodéposées de semi-conducteurs à très faibles gaps de la famille des chalcogénures de Bismuth, et notamment sa référence en matière d'application thermoélectrique à température ambiante : le tellure de Bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Ces recherches ont été initiées dès mon DEA, poursuivies lors de ma thèse de Doctorat puis par des collaborations académiques libres. Elles ont au final concerné 10 publications sur le sujet sur une période globale de 10 ans.

Dans une première partie a été abordée la détermination *ex situ* des fonctions diélectriques et des diverses propriétés d'intérêt accessibles de couches minces de  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  et  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ . Dans une seconde partie ont été abordés les suivis en temps réel du processus d'électrocristallisation de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en modes galvanostatique et potentiostatique à l'aide d'un banc de couplage multiple développé pour l'occasion.

En ce qui concerne les perspectives de caractérisation *ex situ*, on peut signaler quelques travaux récents témoignant toujours de l'actualité de la méthodologie d'accès sans contact aux paramètres électroniques proposée. C'est par exemple, via le recours à la spectroscopie micro-FTIR en lieu et place de l'ellipsométrie, la cartographie des gradients de porteurs de charge via la fréquence plasma de PbTe, PbSe ou  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [81,82]. Plus récemment, c'est le regain pour la fonction diélectrique dans le moyen IR par ellipsométrie de couches de  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  obtenues par épitaxie par jets moléculaires en vue de nouvelles applications comme isolants topologiques [83], avec prise en compte d'une légère anisotropie optique dans la modélisation. Je reviendrai au chapitre IV sur une perspective de recherche proposée dans le cadre de ce regain d'intérêt pour les chalcogénures de bismuth (section IV-1.1.3) ainsi que sur l'extension de la méthodologie développée ici à de nouveaux systèmes thermoélectriques (sections IV-1.1.1 et IV-1.1.2). Enfin, en ce qui concerne la caractérisation *in situ*, les perspectives sont liées à l'extension du banc de couplage multiple à de nouvelles interfaces électrochimiques et sont directement l'objet des deux systèmes à suivre (II-3 et II-4.4).



## *II-3 Anodisation conventionnelle en milieu KOH de l'alliage de Magnésium AZ91D précédant le claquage diélectrique dans le procédé de plasma électrolytique*

### II-3.1 Positionnement des travaux

#### *II-3.1.1 Intérêt*

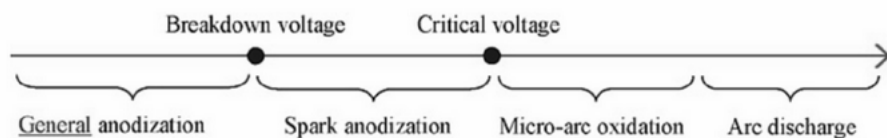
Le prochain domaine d'application couvert par mes activités couches minces concerne un procédé électrolytique pour le traitement d'alliages de Magnésium. Ces alliages ont profité du développement des économies de carburant et d'émissions de CO<sub>2</sub> par allègement des structures dans de nombreux secteurs du transport du fait de leurs faibles densités, notamment pour l'automobile et l'industrie aéronautique [84]. Néanmoins un traitement de surface est généralement requis pour contrer la forte tendance pour ce métal léger à se corroder [84]. Les techniques d'anodisation usuelles dans les industries concernées utilisent souvent des électrolytes acides et l'utilisation de composés CMR et nécessitent l'emploi de plusieurs opérations pré- et post-traitement.

En particulier, un traitement participe activement aux efforts pratiqués pour sortir le Magnésium et ses alliages de la niche dans laquelle ils sont encore aujourd'hui [85,86]. Le traitement appelé oxydation micro-arc (*micro-arc oxidation*, MAO) ou oxydation électrolytique par plasma (*plasma electrolytic oxidation*, PEO) dont les développements ont vraiment débutés à l'aune des années 1990, semble une alternative crédible, immédiate et économique auprès des industriels concernés par les alliages légers tels donc ceux de Magnésium ou encore d'Aluminium et de Titane. L'intérêt est en plus multiple : outre une meilleure tenue à la corrosion, les couches ainsi converties possèdent des propriétés tribologiques et biomédicales remarquables.

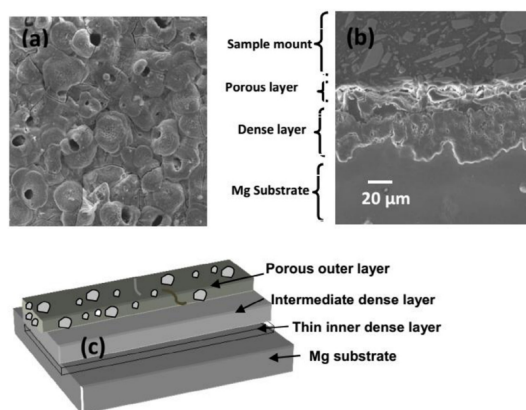
Si ce procédé « MAO/PEO » débute par une étape d'anodisation conventionnelle, il s'en distingue en fait sur plusieurs points majeurs : l'oxydation est réalisée dans un bain électrolytique aqueux de type alcalin modérément concentré et avec le concours de plasmas intervenant donc en milieu hors équilibre. Les conditions opératoires requièrent

l'application de tensions pouvant atteindre plusieurs centaines de volts ou des densités de courant dépassant  $1 \text{ A/dm}^2$  concourant au claquage de la couche diélectrique (Fig. II.22A). De part les fortes températures atteintes dans le plasma les couches obtenues sont « sèches » et denses d'épaisseur pouvant typiquement varier entre 5 et 200 micromètres. Un exemple de morphologie est proposé à la figure II.22B.

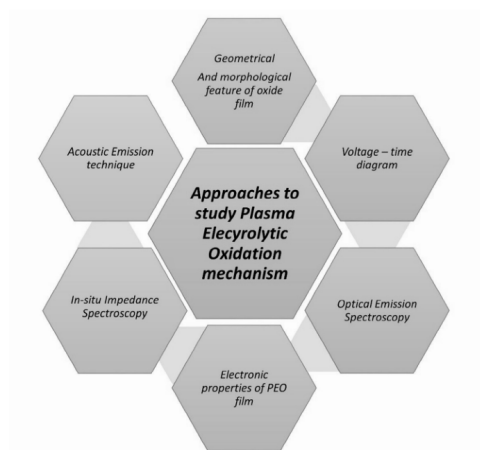
(A)



(B)



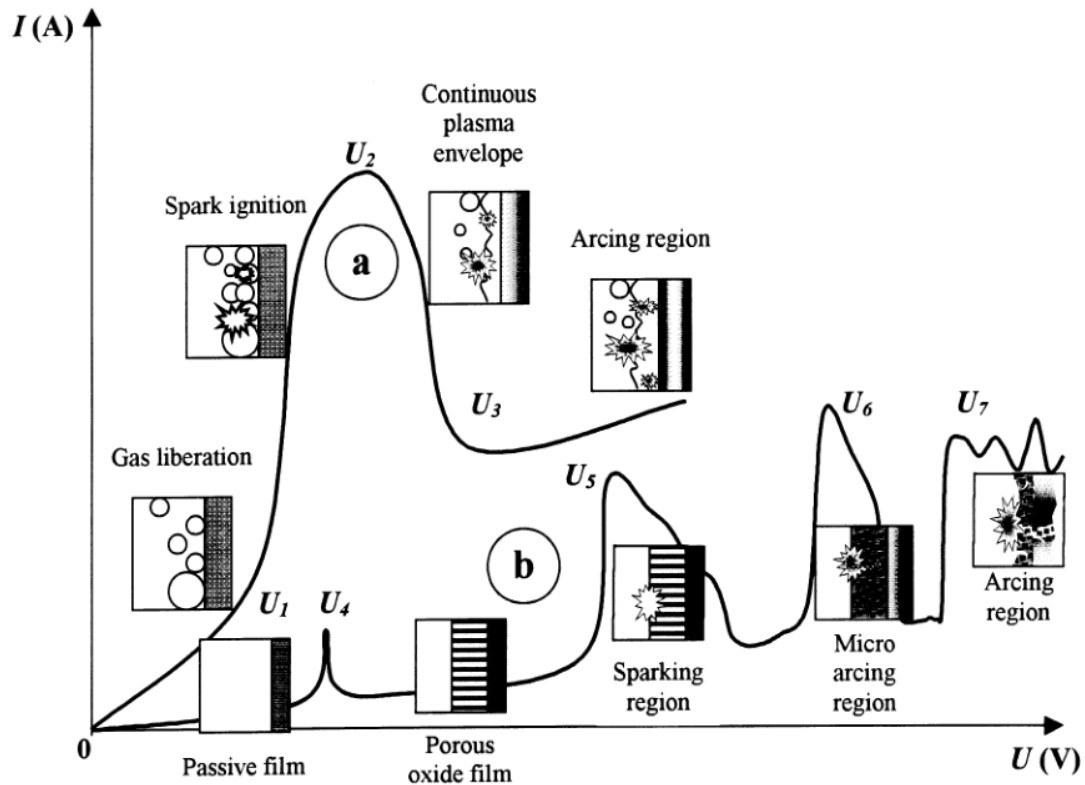
(C)



**Figure II.22** : (A) étapes utilisées dans la description du mécanisme de MAO/PEO (B) illustration de la morphologie (a, b) d'une couche obtenue sur un alliage de Magnésium AM60B et (c) vue schématique de la structure généralement observée [87] (C) récapitulatif des moyens mis en œuvre pour son étude [85]

### II-3.1.2 Cadre général d'étude et phénoménologie

La démarche pour étudier le mécanisme de formation de ce procédé est en général guidée par l'optimisation des conditions pour obtenir de meilleures propriétés. On retrouve là le besoin de contrôle des couches minces évoqué dans l'avant-propos. La tâche est ici rendue compliquée de part les nombreuses réactions tant électrochimiques, chimiques que thermiques impliquées. La figure II.22C résume quelques approches expérimentales employées dans la communauté pour étudier le mécanisme global.

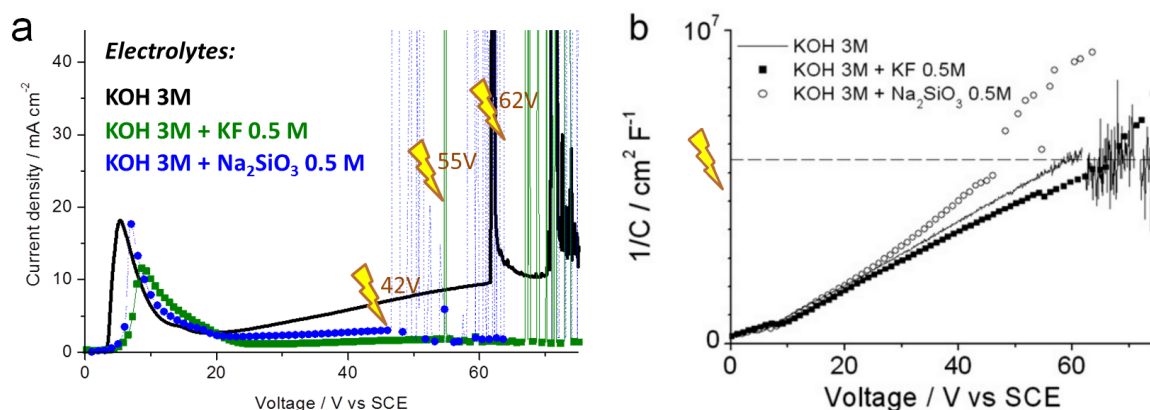


**Figure II.23** : illustration des deux types de caractéristique courant-tension pour rendre compte des processus de plasma électrolytique : (a) dans la zone proche de l'électrode et (b) dans le film diélectrique à la surface de l'électrode

Concernant la phénoménologie, Yerokhin [88] met en garde sur la distinction entre les deux descriptions usuelles faisant intervenir la formation d'une enveloppe gazeuse ( $O_2$  ou  $H_2$ ) autour de l'électrode et celle d'une couche diélectrique en surface de l'électrode. La figure II.23 présente les caractéristiques courant-tension des deux chemins envisagés ('a' et 'b') pour aboutir à un régime d'arcs. Si à bas potentiels (0 à  $U_1$  et 0 à  $U_4$ , respectivement), chacune des cinétiques suit la loi de Faraday et chaque caractéristique la loi d'Ohm, la situation se complique surtout au-delà des potentiels  $U_1$  et  $U_5$  où les différents processus peuvent être concurrents sur des aires adjacentes. Comme la résistance de ces phases de basse conductivité varie continûment il est très difficile de dire dans laquelle est initié le phénomène d'ionisation [89]. Parmi les autres travaux à signaler, Yahalom et Zahavi [90] insistent sur le rôle de la composition de l'électrolyte et d'un contrôle au niveau de l'interface film/électrolyte plutôt qu'au sein du film alors que pour Ikonopisov [91] ce sont des avalanches électroniques locales de l'électrolyte

vers le sein du film anodique permises par la force du champ électrique qui sont responsables des étincelles/décharges. Enfin, les travaux antérieurs de l'équipe *Surface et Interface, réactivité chimique des matériaux* de l'IJL ont mis en lumière le rôle des propriétés physico-chimiques de la couche isolante présente avant l'apparition des décharges [92–96]. Ainsi, le régime d'anodisation a été suivi jusqu'au stade  $U_5$  et un peu au-delà par spectroscopie d'impédance électrochimique *in situ* révélant : (Fig. II.24)

- la formation d'une couche passive très fine (quelques nm) jusque 5-7 V, suivie de sa dissolution complète ou partielle ;
- la formation régulière d'une couche diélectrique homogène à partir de 10 V qui s'interrompt pour une même valeur de capacitance quelque soit l'électrolyte envisagé (Fig. II.24b, pointillés) ;
- au-delà du claquage, le comportement se différencie selon l'électrolyte i.e. une interruption de la croissance d'oxyde dans le cas sans additif alors qu'elle se poursuit avec les additifs testés.



**Figure II.24** : courbes potentiodynamiques enregistrées sur un alliage de Magnésium AZ91 dans différents électrolytes et (b) inverse des capacitances correspondantes calculées à partir de mesures d'impédance électrochimique continues à 5 KHz (adapté de [93])

Plusieurs travaux indiquent que les propriétés finales des couches de conversion par MAO/PEO ainsi que leur composition dépendent des paramètres électriques et tout autant de la nature de l'électrode et de l'électrolyte [97–99].

### II-3.2 Mise en place de la démarche

J'aborde ici le second système électrochimique étudié par couplage avec l'ellipsométrie. C'est avec Delphine Veys-Renaux, Emmanuel Rocca et Nicolas Stein que nous avons transposé la première étape du procédé MAO/PEO usuellement réalisé dans une unité pilote semi-industriel à une cellule de couplage de moins de 50 mL de volume afin de procéder au suivi par ellipsométrie *in situ* de l'anodisation. L'objectif est de suivre la zone 0-U<sub>5</sub> (Fig. II.23) pour voir les potentialités offertes par un tel couplage afin de préciser le scénario de formation de la couche anodique en amont du claquage diélectrique. Notre choix s'est porté sur l'alliage de Magnésium AZ91D de part les travaux antérieurs sur ce système et aussi du fait d'une plus faible valeur de claquage (60-80 V) permettant de limiter le recours à des tensions trop élevées pour s'approcher au mieux de la fin de la zone de repassivation (U<sub>4</sub>-U<sub>5</sub>). Travaillant sur des substrats d'épaisseur millimétrique, le suivi par microbalance à quartz électrochimique ne fait pas sens ; par contre, une combinaison supplémentaire des techniques d'impédance électrochimique *in situ* et ellipsométrie *ex situ* sera proposée. Enfin, nous avons choisi de débiter ces études dans le cas de figure le plus simple en terme d'électrolyte, soit KOH 3 M sans additif.

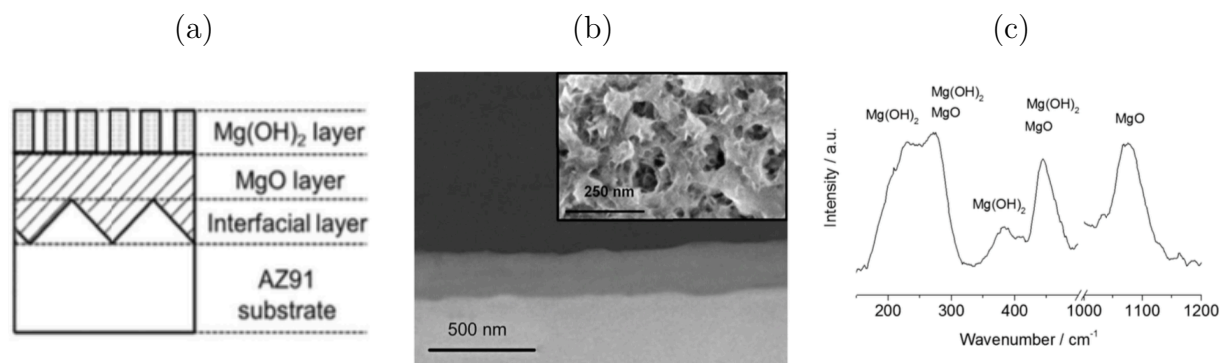
### II-3.3 Etablissement du modèle optique

Je résume ici les principales considérations et hypothèses qui ont permis de construire le modèle optique<sup>33</sup> (Fig. II.25a) à partir d'un échantillon anodisé jusque 40 V puis analysé *ex situ* par ellipsométrie, microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman. Tout d'abord, les images MEB ont révélé (i) une couche globale homogène d'épaisseur de l'ordre de 200 nm (Fig. II.25b) et (ii) une extrême surface nettement poreuse (Fig. II.24b, insert). Ensuite, la figure II.25c révèle l'analyse chimique menée par spectroscopie Raman qui fait apparaître la présence simultanée de MgO périclase (pics à 280, 440 et 1090 cm<sup>-1</sup>) et de Mg(OH)<sub>2</sub> brucite (pics à 250-280, 380 et 440 cm<sup>-1</sup>). On fait l'hypothèse de la croissance d'une couche d'oxyde de magnésium comme révélé

---

<sup>33</sup> **A. ZIMMER**, D. VEYS-RENAUX, L. BROCH, N. STEIN, et E. ROCCA, « Oxide Growth Mechanism on Mg AZ91 Alloy by Anodizing: Combination of Electrochemical and Ellipsometric In-Situ Measurements », Journal of The Electrochemical Society, 2017, p. C1059-C1066

par les précédents travaux menés par impédance électrochimique (cf. p.66) surmontée d'une couche précipitée d'hydroxyde de magnésium.



**Figure II.25** : (a) modèle optique (b) images MEB de coupe et de surface (insert) et (c) spectre Raman de la couche anodisée sur l'alliage de Magnésium AZ91D après anodisation potentiodynamique à 40 V (vitesse de 0,1 V/s) en milieu KOH 3 M) <sup>33</sup>

Le modèle optique donnant le meilleur ajustement comprend :

- (i) un substrat représenté par la fonction diélectrique  $\epsilon_{AZ91D}(\lambda)$  prédéterminée par un ajustement point-par-point,
- (ii) une couche de repassivation de MgO dense, d'épaisseur  $d_{MgO}$ ,
- (iii) une couche poreuse de Mg(OH)<sub>2</sub> de type BEMA combinant les fonctions diélectriques de l'hydroxyde  $\epsilon_{Mg(OH)_2}$  estimée d'après la littérature [100] et celle du vide  $\epsilon_{vide}$  (air assimilé au vide), de fraction volumique  $f_{Mg(OH)_2}$  en hydroxyde telle que  $f_{Mg(OH)_2} + f_{vide} = 1$ , et d'épaisseur  $d_{Mg(OH)_2}$

En outre :

- Tout comme à 0 V il est usuel de modéliser un film natif d'oxyde par une interface de type BEMA 50:50 entre le substrat et l'oxyde, il a été trouvé un meilleur accord en implémentant ce type d'interface à 40 V. Ainsi, entre les couches (i) et (ii) décrites précédemment est ajoutée une couche interfaciale BEMA de fonction diélectrique  $\epsilon_{interface}$ , de fraction volumique de MgO notée  $f_{MgO}$  et laissée ici ajustable telle que  $f_{MgO} + f_{AZ91D} = 1$  et d'épaisseur  $d_{interface}$ ,
- On considère les couches comme optiquement isotropes

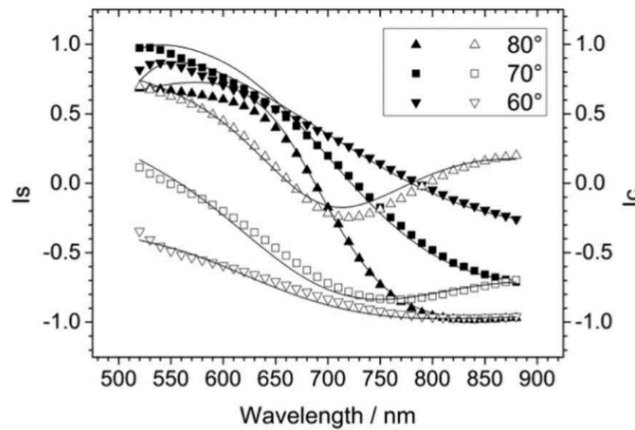
Au final, le modèle retenu comporte cinq paramètres et la technique de VASE est employée avec trois angles d'incidence (60, 70 et 80°) sur les spectres ellipsométriques ( $I_s$ ,  $I_c$ ). Enfin, certaines analyses pourront faire intervenir les épaisseurs effectives i.e. qui intègrent la fraction volumique :

$$d_{\text{MgO,eff}} = d_{\text{MgO}} + f_{\text{MgO}} \times d_{\text{interface}} \text{ (épaisseur effective en oxide)} \quad (5)$$

$$d_{\text{Mg(OH)2,eff}} = f_{\text{Mg(OH)2}} \times d_{\text{Mg(OH)2}} \text{ (et en hydroxide)} \quad (6)$$

La figure II.26a représente le bon accord obtenu entre les spectres ( $I_s$ ,  $I_c$ ) expérimentaux et générés. La figure II.28b donne les paramètres issus de l'ajustement. On notera la faible épaisseur de l'interface alliage Mg/MgO, la présence d'une couche externe de Mg(OH)<sub>2</sub> de 250 nm mais de porosité importante. L'épaisseur totale de la couche, soit  $d_{\text{MgO}} + d_{\text{Mg(OH)2}}$ , approche 250 nm en cohérence avec la valeur de 200 nm estimée par MEB (Fig. II.25b). Le modèle sera validé par deux autres potentiels d'anodisation (20 et 30 V) puis tout au long du suivi *in situ* (cf. p.72). La discussion détaillée des paramètres est effectuée dans la suite du chapitre.

(a)



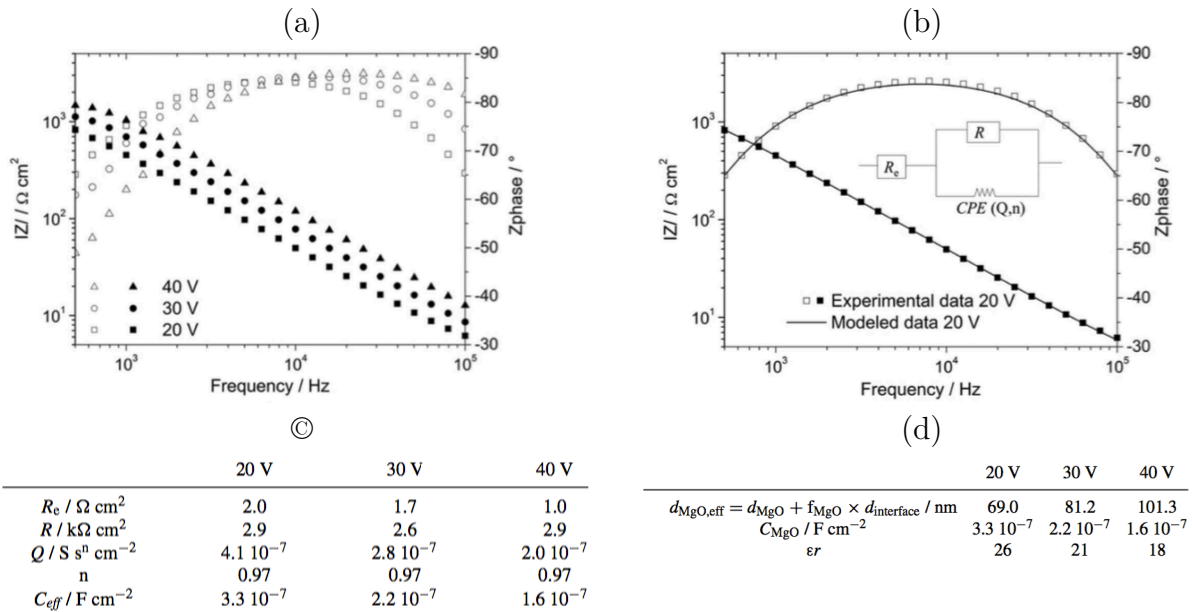
(b)

Paramètres	$d_{\text{interface}}(\text{nm})$	$f_{\text{MgO}}$	$d_{\text{MgO}}(\text{nm})$	$d_{\text{Mg(OH)2}}(\text{nm})$	$f_{\text{Mg(OH)2}}$
Valeurs	33,8	83,0	73,2	166,3	55,6
Erreurs	1,1	0,6	1,3	3,5	1,6

**Figure II.26 :** (a) spectres ellipsométriques expérimentaux (points) et générés (traits) d'une couche anodisée à 40 V dans le domaine du visible étendu au proche IR à trois angles d'incidence (60, 70 et 80°) et (b) valeurs des paramètres ajustés correspondants

## II-3.4 Apport de la combinaison de techniques EIS/SE

Avant de regarder le suivi optique *in situ*, des spectres d'impédance ont été séparément enregistrés aux trois potentiels (20, 30 et 40 V) préalablement caractérisés pour ajuster le modèle optique. En maintenant appliqué le potentiel, une plage réduite en fréquence de  $10^5$  Hz à 500 Hz est obtenue avec une amplitude de perturbation de 20 mV. Le système électrochimique évoluant rapidement à ces potentiels, l'enregistrement d'un signal à plus faible fréquence a été rendu impossible. Quel que soit le potentiel d'anodisation les spectres d'impédance représentés à la figure II.27a présentent la même allure avec une constante de temps unique sur le domaine de fréquence considéré. Comme illustré à la figure II.27b les données peuvent être ajustées à l'aide d'un circuit équivalent  $R_e(CPE, R)$  dont les principales caractéristiques sont discutées ci-après.



**Figure II.27 :** (a) diagrammes de Bode expérimentaux relatifs aux données d'impédance électrochimique *in situ* d'un alliage de Magnésium AZ91D, enregistrés après anodisation potentiodynamique à 20, 30 et 40 V (vitesse de 0,1 V/s) en milieu KOH 3 M (b) comparaison des diagrammes expérimentaux (symboles) et générés (traits) à 20 V par le circuit équivalent schématisé (c) paramètres ajustés du circuit équivalent et (d) exploitation combinant EIS et SE (voir le texte) <sup>33</sup>

*Circuit équivalent :*  $R_e$  est la résistance de l'électrolyte : sa faible valeur ( $1\text{-}2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) est due à la forte conductivité de l'électrolyte. La résistance  $R$  est assignée à la fois à la résistance de la couche dense de MgO et à la résistance de transfert de charge à

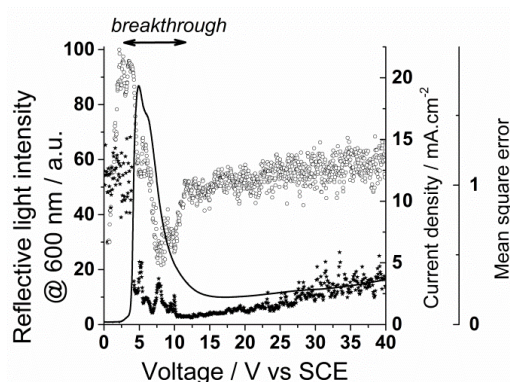


l'interface électrolyte/MgO. En effet, on peut supposer que la couche poreuse de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  comme révélée par ellipsométrie engendre une faible contribution à l'impédance. Ce type d'hypothèse est courant et vérifiée dans le cas d'autres films passifs formés dans une structure anodique multicouche comme pour l'Aluminium par exemple. Les valeurs de  $R$  sont faibles, autour de  $3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , indiquant que la couche compacte reste assez conductrice sous champ électrique. Enfin un élément de phase constante ou CPE défini par une impédance complexe telle que  $Z = [Q(j\omega)^n]^{-1}$  avec  $n \leq 1$  est utilisé pour décrire le comportement diélectrique de l'interface électrochimique. Une distribution normale de la constante de temps suivant l'épaisseur du film peut en être à l'origine. Cependant, la résistivité locale du film de MgO ne devrait pas varier significativement avec l'épaisseur et une capacitance effective notée  $C_{\text{eff}}$  peut être calculée à partir d'une série d'éléments de Voight selon la relation :  $C_{\text{eff}} = Q^{1/n} R^{(1-n)/n}$  [101].

La capacitance  $C_{\text{eff}}$  peut-être assimilée à celle de la couche d'oxyde  $C_{\text{MgO}}$  en négligeant la valeur de cette dernière par rapport à la capacitance de la couche.  $C_{\text{MgO}}$  est alors calculable par la formule relative à une capacité plate parallèle :  $C_{\text{MgO}} = \epsilon_0 \epsilon r / d_{\text{MgO,eff}}$  où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $r$  un facteur de rugosité que l'on peut introduire pour tenir compte de la surface effective des échantillons [102] et l'épaisseur effective en MgO déjà définie relativement aux données ellipsométriques. On peut donc remonter à une valeur de  $\epsilon$  ou, du-moins, à celle du produit  $\epsilon r$  (fig. II.27d). Les valeurs ainsi déterminées sont de l'ordre du double de la valeur reportée dans la littérature pour du pur MgO ( $\epsilon \approx 10$  [103]). Cette différence peut traduire (i) un oxyde relativement défectueux du fait d'une faible cristallinité ou d'une non stoechiométrie [104] et/ou (ii) de surfaces rugueuses du fait d'une rugosité résiduelle non négligeable.

*II-3.5.1 Analyse préliminaire de l'intensité lumineuse réfléchie*

La figure II.28 (premier axe de droite) rappelle la courbe potentiodynamique enregistrée de 0 à 40 V. Ce qu'il faut en retenir : pour des potentiels appliqués jusque 4 V, les densités de courant observées correspondent au premier état passif tandis qu'elles deviennent de l'ordre de dix fois supérieures au-delà de 15 V pour le second état passif (repassivation). La région-clé est entre ces deux états, qu'on nommera région de rupture (*breakthrough*). Côté optique, il faut maintenant insister sur le fait que l'interface électrochimique étudiée est grandement perturbée dans de cette région via la production de bulles d'oxygène induisant la diffusion de la lumière envoyée sur l'échantillon et diminuant la lumière réfléchie. Ce phénomène peut se voir grâce à la mesure brute de l'intensité lumineuse réfléchie. La figure II.28 présente ainsi l'intensité lumineuse réfléchie à une longueur d'onde parmi celles disponibles. Le signal optique y apparaît perturbé, chutant à 20% sur quelques volts mais rejoignant un plateau final avec une intensité importante supérieure à 50%. En conséquence, le rapport signal sur bruit est considéré comme suffisant et le niveau de confiance des données comme assez élevé pour être ajustées, ce qui sera le cas avec des valeurs de  $\chi^2$  déjà indiquées à la figure II.28 (second axe de droite) qui sont (très) basses.



**Figure II.28** : variation de l'intensité lumineuse réfléchie à 600 nm (symboles vides, axe de gauche) durant le balayage potentiodynamique de 0 à 40 V (trait, premier axe de droite) de l'anodisation de l'alliage de Magnésium AZ91D V (vitesse de 0,1 V/s) en milieu KOH 3 M. Les valeurs  $\chi^2$  du meilleur ajustement réalisé par le modèle optique sont mentionnées (symboles, second axe de droite) <sup>34</sup>

<sup>34</sup> A. ZIMMER, D. VEYS-RENAUX, L. BROCH, N. STEIN, et E. ROCCA, « In situ spectroelectrochemical ellipsometry using super continuum white laser: study of the anodization of magnesium alloy », Journal of Vacuum Science & Technology B, 37, 062911 (2019)

Il faut enfin signaler que ces résultats ont été rendus possible grâce à l'utilisation d'une source laser *supercontinuum* fibrée (dite aussi « laser blanc ») augmentant le rapport signal sur bruit de la lumière polarisée recueillie par les détecteurs comparativement à la précédente lampe Xénon utilisée jusqu'à présent comme source. C'est la grande différence apportée sur le banc à l'occasion de l'étude de ce système. En complément, une nouvelle cellule de couplage a été fabriquée permettant la circulation de l'électrolyte en cours d'anodisation via deux pompes péristaltiques et un réservoir.

### ***II-3.5.2 Modification du modèle optique***

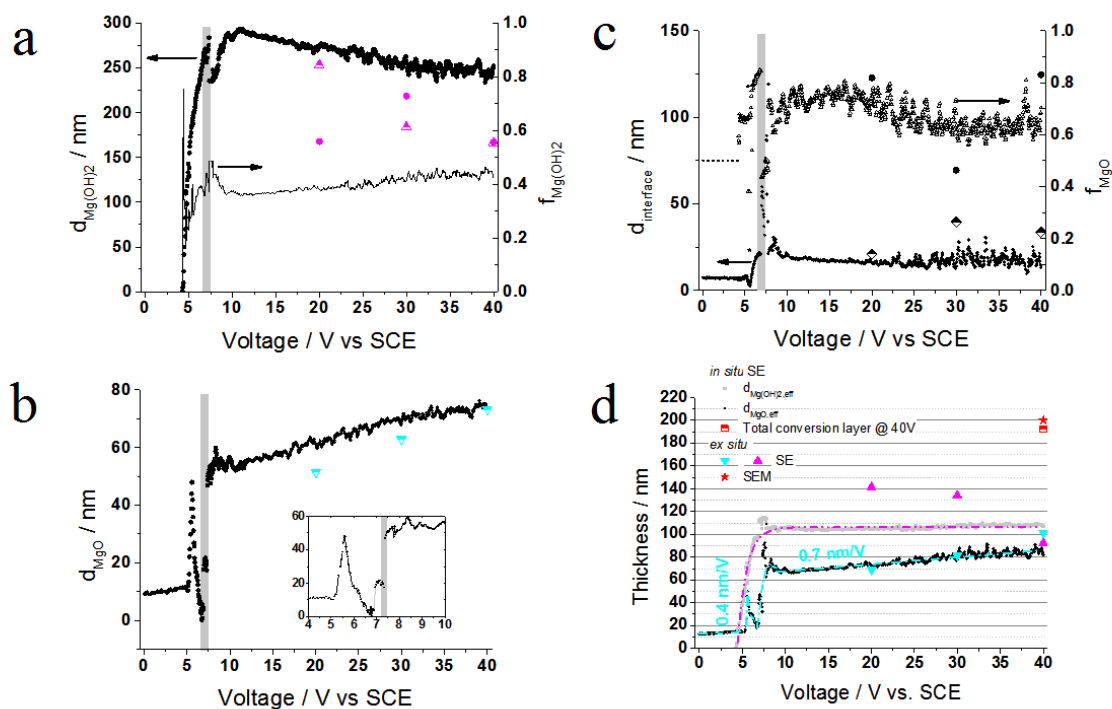
L'extension cinétique du modèle élaboré à la section II-3.3 (p. 67) se fait modulo les hypothèses suivantes :

- l'indice de réfraction du milieu ambiant est remplacé par celui de l'eau pour modéliser le milieu alcalin, ce qui modifie la notation relative à la fraction volumique de vide de la couche poreuse telle que :  $f_{\text{MgOH}_2} + f_{\text{eau}} = 1$  ;
- la couche d'interface comprend une fraction fixe  $f_{\text{MgO}} = 0,5$  de MgO dans la première étape de passivité ;
- l'apparition de la couche poreuse est laissée à l'appréciation de l'ajustement à la fin de la première étape de passivité ;
- toutes les fonctions diélectriques employées sont considérées comme constantes en fonction du potentiel d'anodisation ;
- la croissance des couches est considérée comme optiquement isotrope.

### ***II-3.5.3 Scénario proposé***

Les résultats issus du meilleur ajustement du modèle cinétique sont présentés à la figure II.29. Je résume ici le mécanisme que nous déduisons de leur observation :

**De 0 à 4 V** l'ellipsométrie confirme un premier état de surface passivé, avec une constante d'anodisation de 0,4 nm/V en MgO. Le champ électrique cause la migration à l'état solide des espèces ioniques qui sont principalement les cations dans MgO pur [104,105].



**Figure II.29** : paramètres ajustés par ellipsométrie *in situ* relatifs à (a) la couche externe Mg(OH)<sub>2</sub> (b) la couche interne MgO (c) la couche interfaciale ( $f_{\text{MgO}}$  est fixée dans la plage 0-4 V, traits pointillés) et (d) synthèse à l'aide des épaisseurs effectives de MgO et Mg(OH)<sub>2</sub> et comparaison avec le MEB à 40 V. Les zones grisées correspondent à la plage de potentiels où les erreurs du modèle entraînent des artefacts sur les paramètres ajustés. Les différents symboles à 20, 30 et 40 V correspondent aux résultats *ex situ*.<sup>34</sup>

**A 4 V**, l'interface électrochimique résulte de l'oxydation du solvant sur la surface de MgO et de celle du substrat engendrant la production de bulles de O<sub>2</sub> et d'ions Mg<sup>2+</sup>. La raison de ce changement est le recouvrement incomplet de la couche de MgO sur l'alliage de Mg comme décrit par un rapport de Pilling-Bedworth défavorable [106] entraînant des contraintes dans MgO qui le rendent plus susceptible à la fissuration/délamination. Cette hypothèse est corroborée par la faible constante de solubilité de Mg(OH)<sub>2</sub>. Ainsi malgré la diminution locale de pH à l'interface, une faible quantité relâchée de Mg<sup>2+</sup> au voisinage de la surface suffit pour considérer localement la précipitation de Mg(OH)<sub>2</sub>, qui est de fait ajustée par le modèle à partir de 4 V.

**Entre 5,5 et 7 V** la rupture de la couche de MgO est effective suggérant une exposition partielle du substrat sous-jacent (la sous-couche interfaciale n'étant pas simultanément détruite). On peut imaginer que les craquelures signalées précédemment arrivent à leur terme.

**A partir de 7 V**, une repassivation s'opère sous la « membrane » poreuse de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  : une nette reprise de croissance de  $\text{MgO}$  est alors observée entre 7 et 8 V à un taux de 35 nm/V si on le considère linéaire. A noter que l'analyse des matrices de corrélation dans cette zone de soubresauts ne révèle pas de corrélations majoritaires entre les paramètres.

**A partir de 10 V** débute optiquement le second état passif qui évolue progressivement jusqu'à 40 V, la densité de courant se stabilisant à partir de 15 V. En considérant l'épaisseur effective  $d_{\text{MgO,eff}}$ , une constante de 0,7 nm/V est calculée mettant en avant un régime linéaire étendu et de valeur plus prononcée que dans le régime 0-4 V. La couche poreuse devient quant à elle de plus en plus dense avec une épaisseur effective constante de 106 nm. La membrane peut être vue comme une protection limitant la dissolution de la couche  $\text{MgO}$  sous-jacente.

**Au final à 40 V**, l'épaisseur de couche de conversion est en accord avec les précédentes estimations *ex situ* (ellipsométrie et MEB) [fig. II29d].

### II-3.6 Conclusion

Le recours à l'ellipsométrie s'est montré particulièrement utile pour préciser le scénario des étapes de 0 à 40 V avant l'initiation des décharges électriques, dans le cas de l'alliage de magnésium AZ91D. En particulier les transitions entre les différents régimes ont pu être finement suivies en faisant apparaître une structure triplex de la couche de conversion i.e. interface/oxide/hydroxide. Ainsi, tenant compte du fait que ni l'interface ni la couche d'oxyde ne se retrouvent simultanément nulles en épaisseur dans le premier régime, la croissance de la couche d'oxyde dans le second régime, sous précipitation de l'hydroxyde, peut être vue comme un prolongement de celle développée lors du premier régime.

Cette méthodologie a été diffusée au travers de communications orales dans plusieurs communautés (matériaux, corrosion et ellipsométrie). Les perspectives en relation font l'objet d'une action de recherche précisée à la section IV-1.2.

## *II-4 Systèmes colorés*

J'ai rassemblé dans cette dernière partie de chapitre mes activités liées à la couleur de couches. Les sections II-4.2 à II-4.4 concernent le système électrochrome  $\text{Na}_x\text{WO}_{3-y}$  dont l'étude a débuté dans le cadre de la thèse de Manuel Tresse<sup>24</sup> et se poursuit depuis par des collaborations académiques libres. Il s'agira ici de voir l'apport spécifique de l'ellipsométrie au cours de l'intercalation/désintercalation de Sodium par voie électrochimique dans des couches minces obtenues par pulvérisation cathodique magnétron. La section II-4.5 illustre la prise en compte de la couleur de couches, ici celle de diamant nanocristallin dopé au Bore (BNCD) étudié lors de mes activités postdoctorales, comme critère additionnel d'ajustement de spectres ellipsométriques.

### II-4.1 Contexte et positionnement des travaux

L'apparence de produits ou matériaux intervient dans nombre de secteurs : les industries équipant notre quotidien, l'architecture, l'art, la santé et le secteur scientifique (par exemple en photonique avec le bio-mimétisme), etc. En particulier, les recherches menées sur les couches colorées peuvent dépasser les seules propriétés d'apparence (couleur, brillance) comme par exemple le contexte multi-sensoriel d'une surface [107]. La tendance est à la diversification des fonctionnalités des surfaces colorées pour que celles-ci soient multifonctionnelles, « intelligentes ». Les couches colorées peuvent résulter d'un effet interférentiel ou d'une coloration en masse (absorption) et de nombreux modèles optiques existent [108]. Surtout, l'intérêt d'une couche colorée peut provenir d'un changement de coloration de son matériau du fait d'un stimuli externe (thermique, chimique, électrique...) : on parle de matériau chromogénique [109]. Les technologies les plus avancées sont l'électrochromisme (tension électrique ou charge), le thermochromisme (température), le photochromisme (irradiation UV) et la gasochromie (exposition à des espèces gazeuses réductrices ou oxydantes).

Dans cette première section je rappellerai quelques formalismes optiques complémentaires pour l'analyse des deux systèmes colorés étudiés. Je présenterai

ensuite l'électrochromisme et plus en détails un de ses matériaux référence à savoir le bronze de tungstène que nous avons intercalé électrochimiquement avec des ions Sodium (premier système). L'étude des propriétés optiques de films de diamant nanocristallin (second système) sera le prétexte pour utiliser leur couleur comme critère additionnel d'ajustement des spectres ellipsométriques. Ce type de composés carbonés s'inscrit dans la continuité des dépôts DLC (*Diamond Like Carbon*) qui se sont déjà illustrés comme couches optiques sur une variété de substrats [110] : je n'y reviendrai pas plus en détails.

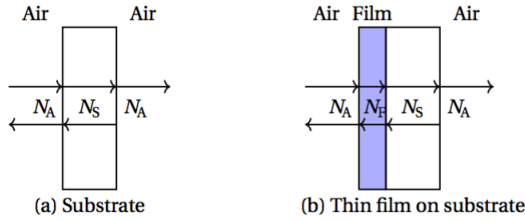
#### ***II-4.1.1 Rappels de spectrophotométrie et colorimétrie***

En plus des mesures ellipsométrique, nous serons amenés à réaliser des mesures spectrophotométriques sur les couches colorées étudiées. Les changements d'intensité de la lumière passant au travers d'un l'échantillon et de celle après réflexion sur celui-ci fournissent les spectres de transmittance et de réflexion.

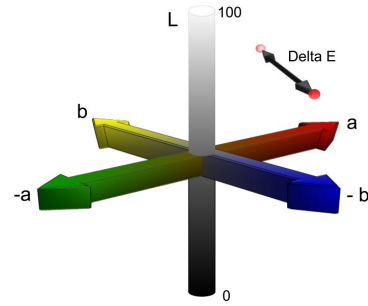
Pour un échantillon présentant une couche mince sur un substrat (figure II.30), la mesure de transmittance pose la question de la référence à prendre en compte. Celle-ci peut être le substrat, la mesure de transmittance est alors celle de la couche mais en négligeant de possibles effets de l'interface couche/substrat. L'air ambiant peut alors faire office de référence, c'est la mesure de transmittance totale de l'empilement ( $T$ , cf. Fig. II.30b) et la même procédure est appliquée au substrat nu ( $T_s$ , cf. Fig. II.30a). Il faut alors pouvoir accéder à la transmittance de la couche ( $T_c$ ) à partir de ces mesures. Je rappelle ici une des approximations pratiquées sur les matériaux transparents qui peut amener à privilégier l'emploi du rapport approché  $T/\sqrt{T_s}$  à celui de  $T/T_s$  :

$$T_c = \frac{T}{\sqrt{T_s}} \frac{N_a(N_c+N_s)^2}{N_s(N_a+N_c)^2} = \frac{T}{T_s} \frac{4N_a^2(N_c+N_s)^2}{(N_a+N_s)^2(N_a+N_c)^2} \quad (7)$$

avec  $N_a$ ,  $N_c$ ,  $N_s$  les indices de réfraction du milieu ambiant, de la couche et du substrat, formules obtenues en négligeant donc l'absorption mais aussi la diffusion et les réflexions multiples aux interfaces [111]. Pour  $WO_3/ITO$  une estimation à 600 nm donne 0,9 et 0,8 pour les facteurs correctifs respectifs ( $N_a=1$ ,  $N_c=1,9$ ,  $N_s=2$ ).



**Figure II.30** : (a, b) différents cas de milieux traversés par la lumière [111]



**Figure II.31** : espace chromatique  $L^*a^*b^*$  et illustration de l'écart entre deux couleurs  $\Delta E^*$ <sup>35</sup>

Pour la diffusion optique il faut adjoindre une sphère d'intégration au dispositif de mesure spectro-photométrique pour collecter toute la lumière. C'est ce qui sera pratiqué pour mesurer la couleur par réflexion diffuse (totale). A ce propos, c'est à la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) que l'on doit dès 1931 d'avoir posé les bases de la colorimétrie moderne. C'est ainsi que sera utilisée la norme CIE 1976 relative à l'espace chromatique  $L^*a^*b^*$ <sup>36</sup> qui retranscrit la couleur issue d'une mesure spectro-photométrique en trois variables : (Fig. II.31)

- $L^*$  : c'est la luminosité ou la clarté d'une surface neutre (sans couleurs) qui s'exprime en pourcentage sur un axe vertical ou échelle de gris entre 0 (blanc) et 100 (noir) ;
- $a^*$  : écart de la couleur sur un premier axe horizontal (du vert [-100] au rouge [+100]) par rapport à celle d'une surface grise de même luminosité ;
- $b^*$  : écart de la couleur sur un second axe horizontal (du bleu [-100] au jaune [+100]) par rapport à celle d'une surface grise même luminosité.

Il est courant d'introduire l'écart ou la différence de couleur entre deux points de cet espace, noté  $\Delta E^*$  tel que :

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

<sup>35</sup> Golden Artist Colors, Inc., En ligne : [www.justpaint.org](http://www.justpaint.org) (consulté le 31/05/2020)

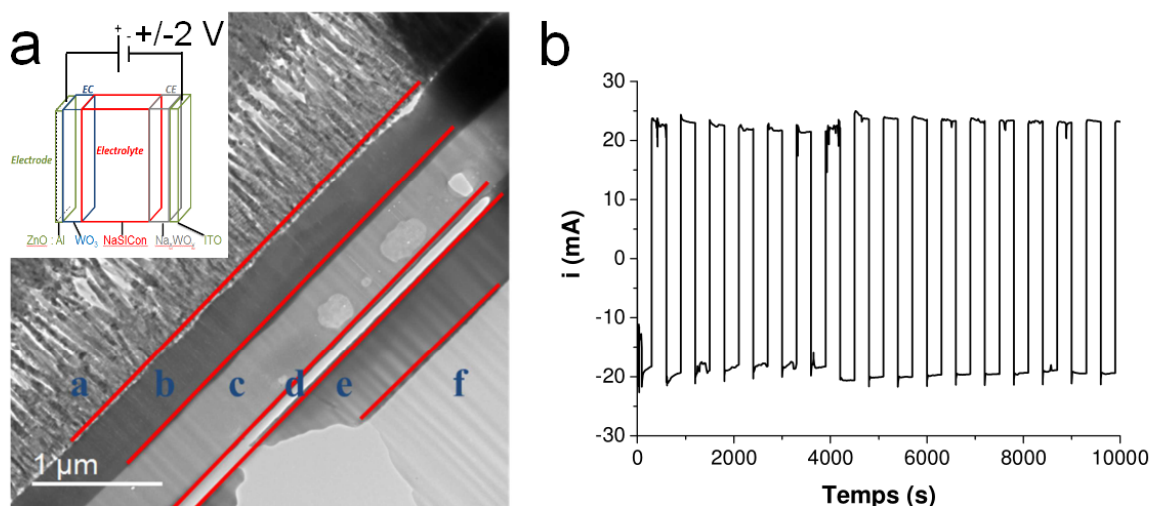
<sup>36</sup> <http://www.cie.co.at/publications/colorim-trie-partie-4-espace-chromatique-lab-cie-1976> (consulté le 31/05/2020)



### II-4.1.2 Intérêt de l'électrochromisme

Un démonstrateur réalisé au laboratoire<sup>37</sup> représenté à la figure II.32 illustre le principe de la technologie électrochrome :

- une demi-cellule « électrode » i.e. matériau électrochrome  $\text{WO}_3$  sur un substrat d'oxyde transparent conducteur (TCO) qui va bleuir avec une tension cathodique appliquée aux bornes de l'ensemble du dispositif et réversiblement redevenir transparente avec une tension anodique ;
- une demi-cellule « contre-électrode », i.e.  $\text{Na}_x\text{WO}_y$  sur substrat TCO, qui va jouer le rôle de réservoir à cations qui sont insérés / désinsérés dans  $\text{WO}_3$  ;
- un électrolyte, ici du NaSICON pour arriver à un dispositif « tout-solide ».



**Figure II.32** : (a) micrographie MET d'un dispositif électrochrome (schématisé en insert) basé sur la l'intercalation de Sodium : a-AZO, b- $\text{WO}_{3-y}$ , c-NaSICON, d- $\text{Na}_x\text{WO}_y$ , e-ITO, f-Verre (b) cycles chronoampérométriques réalisés avec des pulses de potentiels de  $\pm 2$  V<sup>24</sup>

Si les premières expériences sur le changement de coloration du bronze de tungstène  $\text{WO}_3$  remontent au début du XIX<sup>e</sup> siècle (Berzélius, Wöhler), le progrès dans les dispositifs technologiques qui en ont découlé a été plutôt lent. La technologie est à présent installée depuis près d'un demi-siècle mais elle a souffert du développement de techniques non standards comme pour l'obtention de TCO et de couches à nanoporosités contrôlées sur de larges surfaces. L'insertion des charges dans les couches

<sup>37</sup> Thèse M. TRESSE, IJL (2016) co-direction D. HORWAT, C. BOULANGER, équipes CEM/POEME

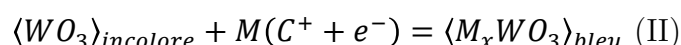
électrode et contre-électrode a aussi dû être optimisée tout comme le choix de l'électrolyte qui ne doit pas permettre de courants de fuite entre les deux. Enfin, la demande de durabilité i.e. de performances sur des cycles longs d'insertion/désinsertion de cations est devenue stratégique. Tous ces challenges ont été remportés et la technologie est bien en voie de démocratisation : c'est ainsi qu'un bâtiment près de Lausanne est annoncé en 2021 avec une façade entièrement électrochrome et connectée<sup>38</sup> ou qu'une enquête californienne révèle sur ce type d'application à grande échelle/surface qu'outre les baisses de consommation (climatiseurs, néons) un confort visuel accru est plébiscité par les utilisateurs pour le travail sur écran comme vis à vis de la luminosité ambiante [112].



**Figure II.33** : Fenêtres électrochromes à base de  $WO_3$  (© SageGlass)

### *II-4.1.3 Oxyde de tungstène*

La technologie qui a drainé toute la communauté électrochrome est donc basée sur la migration du proton ou d'un ion alcalin dans l'oxyde de tungstène  $WO_3$ . La coloration bleuâtre (fig. II.33) des couches résultantes est obtenue par double injection d'électrons et de cations ( $M^+$ ) selon la réaction chimique globale : (i.e. électrochromisme cathodique)



Néanmoins il s'avère que le proton ou l'ion Lithium souvent utilisés sont difficilement quantifiables et que les dispositifs technologiques fonctionnant sur la base de la

<sup>38</sup> <https://www.millenniumcenter.com/> (consulté le 31/05/2020)

migration du proton sont hautement sensibles à l'hygrométrie pendant la synthèse et pendant leurs durées de vie. C'est pourquoi des cations plus gros potentiellement associés à une dynamique plus lente présentent un intérêt pour le développement de nouveaux dispositifs électrochimiques. L'intercalation de Sodium ou de Potassium dans les films de  $\text{WO}_3$  est souvent mentionnée dans la littérature mais fait rarement l'objet d'études détaillées [113–115]. Par ailleurs, dans le contexte de dispositifs « tout-solide » en particulier des batteries toutes solides aux ions Sodium (*sodium ion batteries*, NIBs), le système  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  présente le double avantage du Sodium en matière d'abondance et de coût [116]. Il faut ici signaler que l'oxyde de tungstène présente de nombreux autres domaines d'applications parmi lesquels le photochromisme [117], la plasmonique [118], la photocatalyse [119,120], les capteurs [121] mais aussi justement le stockage de l'énergie [122,123] où il est parfois associé avec d'autres matériaux comme par exemple des nanocomposites  $\text{M}_x\text{WO}_3/\text{ZnO}$  [124].

C'est dans ce cadre général que l'objectif des travaux de thèse de Manuel Tresse<sup>24</sup> était de développer des connaissances sur l'évolution des propriétés de films minces de  $\text{WO}_3$  au cours de l'intercalation réversible de Sodium et du rôle de la sous-stœchiométrie en oxygène ( $\text{WO}_{3-y}$ ), autre piste pour colorer et modifier les propriétés [125]. Pour se faire, la pulvérisation cathodique magnétron réactive a été utilisée pour ajuster la morphologie et la composition de films avant d'étudier leurs propriétés. C'est alors au cours de ces travaux que l'apport de l'ellipsométrie a été envisagée.

#### ***II-4.1.4 Phénomène de coloration de $\text{M}_x\text{WO}_{3-y}$***

La coloration des films à base d'oxyde de tungstène provient de la génération cumulée de transitions électroniques impliquant les différents degrés d'oxydation du tungstène mais le mécanisme diffère selon leur nature cristalline. Dans le cas cristallisé, c'est la délocalisation d'électrons qui domine et qui pourra se traiter par un comportement de type Drude alors que dans le cas amorphe c'est la localisation d'électrons qui l'emporte et qui sera décrite par des modèles d'absorption polaronique ou analogues. A noter que les cas amorphe et nanocristallin présentent de meilleures propriétés de coloration que

le cas cristallin [126–128]. Je me limiterai à donner dans la suite quelques unes des descriptions valables pour le cas amorphe étudié. En ce qui concerne le cas cristallin, quelques remarques peuvent être formulées :

- Dans le cas d'un oxyde sous-stoechiométrique  $\text{WO}_{3-y}$ , des sites  $\text{W}^{5+}$  ont pu être observés [129] et des relaxations locales du réseau peuvent donner ici aussi lieu à des polarons voire peut-être des bi-polarons [130]; en particulier pour  $y > 0,1$  (comportement métallique) en coexistence avec l'absorption d'électrons libres et sans elle pour  $y < 0,1$  (comportement isolant) [131]. L'oxyde de tungstène peut se présenter sous plusieurs formes cristallines issues de la structure idéale de type pérovskite composée d'octaèdres  $\text{WO}_6$  en fonction de la température et de la teneur en oxygène mais varie aussi en fonction de Sodium directement incorporé lors de la synthèse des couches. Des études ont montré que le bronze  $\text{Na}_x\text{WO}_{3-y}$  peut ainsi passer d'un état transparent ( $x < 0,3$ ) à toute une palette de couleurs entre le bleu ( $0,3 < x < 0,5$ ) et le jaune or ( $x = 1$ ) et voir sa conductivité électronique augmenter [132,133]. Des modèles ont été par ailleurs avancés pour expliquer le comportement isolant.<sup>23</sup>
- Dans le cas de nanoparticules, une résonance plasmon de surface localisée (*localized surface plasmon resonance*, LSPR) d'électrons libres a été avancée [118,134,135] parfois combinée avec une absorption polaronique [134,136].

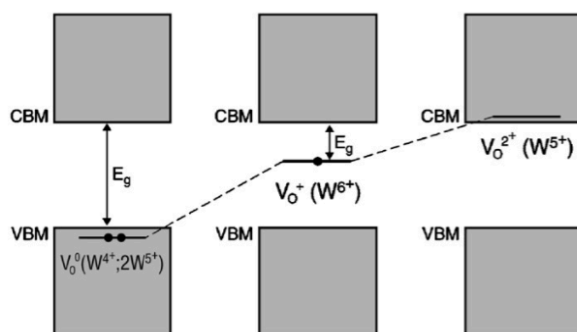
Pour ce qui concerne l'oxyde de tungstène amorphe, plusieurs descriptions subsistent dans la littérature. Pour simplifier, il s'agit de deux descriptions relativement analogues et d'une troisième leur étant complémentaire : les petits polarons, le transfert de charge intervalent (dite théorie ICT ou IVCT) et le modèle de Deb sur le rôle des lacunes d'oxygène. La théorie IVCT est responsable d'absorptions dans de nombreux composés de métaux de transition [137]. C'est Crandall & Faughnan [138] qui suggèrent que l'absorption observée dans le visible et proche IR est attribuable à un transfert intervalent ou à un transfert de charge pour Deneuille et al. [139] : ce modèle suppose que les électrons injectés se localisent sur les ions  $\text{W}^{6+}$  afin de former  $\text{W}^{5+}$  et que la

coloration résulte du transfert d'électrons depuis les sites  $W^{5+}$  vers les sites  $W^{6+}$  adjacents [140,141]. De manière analogue, l'autre description plus communément répandue est celle d'un processus de sauts de polarons entre sites de tungstène adjacents tel que : [142]



Plusieurs types de polarons pouvant exister, c'est la formation dite de petits polarons qui est majoritairement suggérée [130,143]. Les deux descriptions sont alternatives d'une transition ou d'un saut entre deux sites  $i$  et  $j$  adjacents sous l'absorption de photon. D'un point de vue diagramme de bandes, c'est le remplissage des états de conduction ( $W\ 5d\ O\ 2p$ ) qui est responsable de la coloration bleuâtre avec un large pic d'absorption centré autour de 1,3 eV [113,128,144].

Parmi les formalismes proposés pour rendre compte des spectres optiques de telles couches désordonnées, on trouve fréquemment employés les modèles de saturation de site (dits statistiques) ou la théorie de Bryskin. Les bases calculatoires de ces deux approches seront exposées dans la section suivante. C'est ainsi que l'analyse relativement récente de films déposés par pulvérisation  $M_xWO_{3-y}$  ont eu recours à ces deux modèles : statistiques pour des films de  $H_{0.35}WO_3$  [145] et  $Li_xWO_{2.89}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) [146] et suivant Bryskin pour des films de  $Li_xWO_{3-y}$  (avec  $0 \leq x \leq 0.27$  et  $0 \leq y \leq 0.27$ ) [143].



**Figure II.34** : modèle de Deb (d'après [147])

Reste la question du rôle des lacunes d'oxygène qui n'est pas abordé par les approches précédentes. C'est initialement Deb [148] qui a avancé l'idée d'un piégeage électronique

par les défauts introduits, ici les lacunes d'oxygène, à la manière des centres de couleurs dans les solides ioniques (*F-centers* [149]). Repris plus récemment [147], son modèle est basé sur la présence de lacunes d'oxygène associées aux ions  $W^{4+}$ . Lorsqu'une lacune neutre  $V_O^0$  est créée ( $W^{4+}$  ou  $2 W^{5+}$ ), son niveau d'énergie doit se situer à proximité ou dans la bande de valence (VBM) avec deux électrons (Fig. II.34). Lorsqu'un électron est retiré la lacune devient positive et exerce une répulsion coulombienne sur les ions tungstènes les plus proches les déplaçant et augmentant le niveau d'énergie du défaut dans le gap optique. La transition de  $V_O^+$  à  $V_O^{2+}$  - ou de  $W^{5+}$  à  $W^{6+}$  - contribue à la coloration de la couche. En complément, la similitude des spectres optiques de films amorphes  $Li_{0,04}WO_3$  et  $Li_{0,15}WO_3$  avec respectivement ceux de films  $WO_{2,93}$  et  $WO_{2,73}$  montre clairement l'effet équivalent de lacunes  $V_O^+$  et de l'intercalation d'ions Lithium sur la quantité d'ions  $W^{5+}$  [143].

#### *II-4.1.5 Description des modèles d'absorption polaroniques usuels*

Les deux modèles présentés ci-après qui seront utilisés se basent tous les deux sur une ou des distributions gaussiennes (ou apparentées) pour représenter la dispersion en énergie de l'absorption des couches électrochromes actives (coefficient d'absorption  $\alpha(E)$ , partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon(E)$  ou conductivité optique  $\sigma(E) = \epsilon_0 \epsilon_2(E)$ , à partir de mesures spectro-photométriques ou ellipsométriques).

Sur la base du modèle dit de saturation de site représentant la transition «  $W^{5+}=W^{6+}$  » [150], Berggren et Niklasson [146] ont proposé une version généralisée suite à l'existence de sites  $W^{4+}$  révélée pour des couches sous-stoechiométriques [125]. Les trois types de transitions «  $W^{n+}=W^{m+}$  » (ou «  $m/n$  » avec  $m,n=[4,5,6]$ ) y sont modélisées. Pour ces auteurs, une première étape consiste à ajuster dans leur cas le spectre optique de l'absorption  $\alpha(x)$  d'une couche intercalée à un taux  $x=Li/W$  donné (corrigée de l'absorption d'une couche non intercalée  $\alpha(0)$ ) par trois gaussiennes dont les amplitudes relatives sont assimilées aux nombres relatifs de transitions électroniques  $P$ . Dans une seconde étape, ces derniers sont eux-mêmes ajustés avec une constante de proportionnalité propre à chaque transition en fonction de  $x$  et selon les expressions

analytiques données ci-après. Les auteurs trouvent un bon accord qualitatif et l'assignation suivante en a été faite : un premier pic, fixé à 1,4 eV lors de l'ajustement, est relatif à la transition 5/6 ( $P \propto 2x(2-x)^3$ ), un second pic, ajusté cette fois entre 2,45-2,7 eV, est relatif à la transition 4/6 ( $P \propto 2x^3(2-x)$ ) et le troisième pic, aussi fixé, à 3,37 eV est relatif à la transition 4/5 ( $P \propto x^2(2-x)^2$ ). Le tableau II.4 résume quelques unes des valeurs proposées dans la littérature suivant ce premier modèle et qui seront discutées dans la suite.

Bronze / transitions	4/5	5/6	4/6	Ref.
Na <sub>0,01</sub> WO <sub>3</sub>	-	1.293 eV <sup>#</sup>	-	[144]
Li <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> (10 mC/cm <sup>2</sup> Li <sup>+</sup> )	1.75 eV <sup>*</sup>	1.05 eV <sup>*</sup>	-	[151]
Li <sub>x</sub> WO <sub>2,89</sub> (0<x<1.80)	3.37 eV <sup>*</sup>	1.4 eV <sup>*</sup>	2.45-2.7eV <sup>*</sup>	[146]
H <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> (0<x<0,5)	>~1 eV <sup>#</sup>	~1-2 eV <sup>*</sup>	-	[152]
H <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> (x=0,02, 0,12, 0,20)	-	1 eV <sup>#</sup>	1.6 eV <sup>#</sup>	[141]
H <sub>0,35</sub> WO <sub>3</sub>	⊛	1.24 eV <sup>#</sup>	⊛	[145]
WO <sub>3</sub> brut de synthèse	-	-	-	[153]

**Tableau II.4** : valeurs reportées des transitions « W<sup>n+</sup>=W<sup>m+</sup> » responsables de l'absorption de couches M<sub>x</sub>WO<sub>3-y</sub> selon une approche statistique ou apparentée ; \* valeur ajustée avec gaussienne #valeur ajustée avec lorentzienne ⊛valeur ajustée mais minoritaire (non disponible) -valeur non ajustée

Le modèle d'absorption polaronique de Bryskin [154] est typiquement utilisé pour des spectres présentant un large profil en gaussienne asymétrique correspondant à des sauts polaroniques à proximité du niveau de Fermi dans la densité d'états énergétiques (de type « W<sup>5+</sup>=W<sup>6+</sup> »). Des transitions intrabandes entre des niveaux d'énergie localisés sont considérés avec une densité d'états suivant une distribution Gaussienne telle que  $D(E) \approx e^{-E^2/2\Gamma^2}$  où  $\Gamma$  est la largeur de bande et faisant intervenir l'énergie de saut de petit polaron  $E_a$  et le niveau de Fermi  $\mu$  (mesuré à partir du maximum de la densité d'états) dans les expressions suivantes à ajuster simultanément dans les trois régimes :

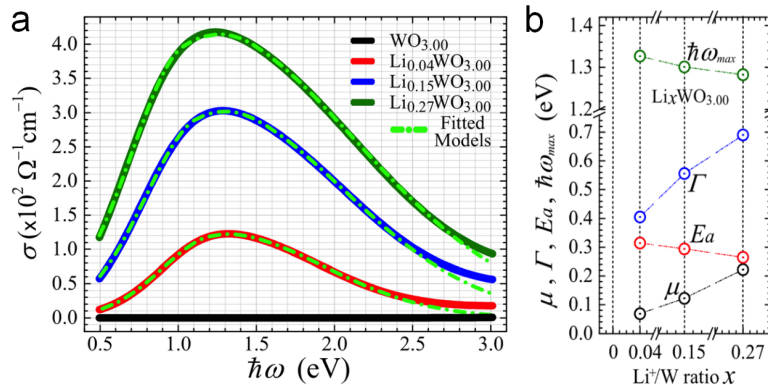
$$\sigma_{Br1}(E) \approx Ae^{-\frac{\mu^2}{\Gamma^2}} e^{-\frac{(E-4E_a)^2}{8E_a E_{low}}} \text{ pour } E < 4E_a[1 - (\mu E_{low}/\Gamma^2)] \quad (9-a)$$

$$\sigma_{Br2}(E) \approx Ae^{-\frac{\mu^2}{2\Gamma^2}} e^{-\frac{(E-4E_a-\mu)^2}{8E_a E_{low}+2\Gamma^2}}$$

pour  $4E_a[1 - (\mu E_{low}/\Gamma^2)] < E < 4E_a[1 + (\mu E_{low}/\Gamma^2)] + 2\mu \quad (9-b)$

$$\sigma_{Br3}(E) \approx Ae^{-\frac{(E-4E_a)^2}{8E_a E_{low}+4\Gamma^2}} \text{ pour } E > 4E_a[1 + (\mu E_{low}/\Gamma^2)] + 2\mu \quad (9-c)$$

$E_{\text{low}}$  est un facteur provenant de l'étude du régime à basse température : la valeur de 0,123 eV relative à l'oxyde de tungstène amorphe [155] est utilisée par Triana et al. [143] qui ont appliqué ce modèle sur des films amorphes de  $\text{Li}_x\text{WO}_{3-y}$  comme déjà mentionné en p.54. La figure II.35 illustre un exemple d'ajustements et l'évolution des paramètres associés en fonction du ratio  $x$  dans le cas stoechiométrique.  $E_{\text{max}}$  est le maximum dans la fonction de Bryskin tel que :  $E_{\text{max}} \approx 4E_a + \mu$ . Les auteurs analysent les évolutions comme suit : (i) le niveau de Fermi (Fig. II.35b, noir) est trouvé proche de 0 i.e. proche du maximum de  $D(E)$  pour de faibles valeurs de  $x$  et augmente graduellement avec celui-ci. Cette augmentation est cohérente avec les électrons émanant des lacunes d'oxygène et/ou insérés avec les cations  $\text{Li}^+$ , remplissant progressivement les niveaux libres comme déjà évoqué avec l'existence d'états polaroniques dans la partie basse de la bande de conduction, (ii) le décalage vers le rouge pour  $E_{\text{max}}$  (Fig. II.35b, vert) relié à l'augmentation de  $\mu$ , doit être due à la diminution de l'énergie de liaison des polarons, (iii) pour sa part  $E_a$  (Fig. II.35b, rouge) devrait augmenter pour un système désordonné du fait de la différence d'énergie accrue entre l'état initial et final ; la justification de sa (légère) réduction pour des taux de lithiation supérieurs à 0,05 provient du recouvrement partiel des puits de potentiel alors que le traitement de  $E_a$  dans le modèle ne le considère pas, (iv) enfin  $\Gamma$  (Fig. II.35b, bleu) est attendu augmenter en remplissant davantage les états de conduction, i.e. d'avoir une distribution étendue, ce qui est bien nettement observé.



**Figure II.35** : exemple d'ajustements (a) par l'approche de Bryskin et (b) évolution des paramètres associés pour le traitement de l'absorption de films  $\text{Li}_x\text{WO}_{3.00}$  [143]



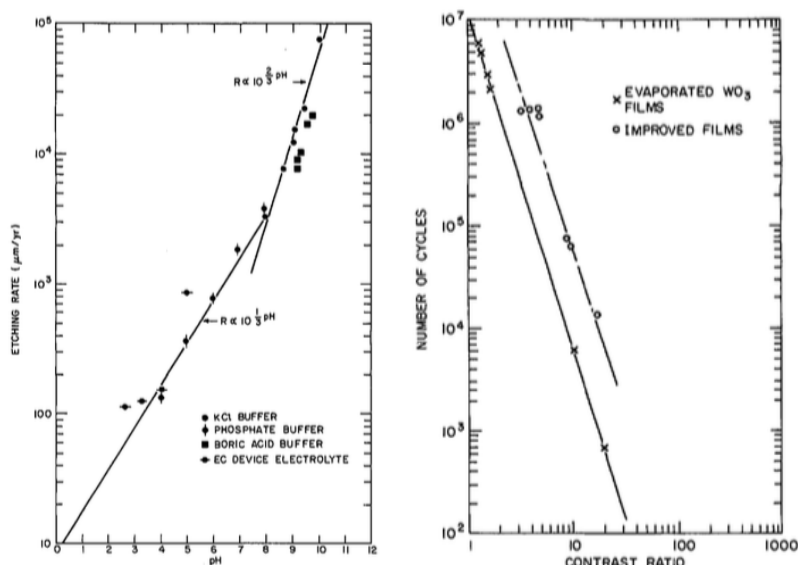
#### ***II-4.1.6 Dynamiques et performances électrochromiques ; apport de l'ellipsométrie***

Pour terminer cette mini-revue de modèles, on peut signaler ceux se rapportant à des aspects cinétiques qu'ils s'agissent de ceux ayant trait aux dynamiques spécifiques de coloration ou de blanchiment (ces processus n'étant pas strictement « symétriques ») ou à leur dégradation (durée de vie, notamment sous conditions de cyclage). Au-delà, on soulignera les quelques études menées par ellipsométrie qui permettent d'appuyer certaines de ces descriptions en vue de notre étude *in situ*.

Tout d'abord, une illustration de cette non équivalence entre coloration et blanchiment est donnée par Faughnan & Crandall [156] pour qui une force contre-électromotrice au niveau de l'interphase barrière électrolyte/couche de  $\text{WO}_3$  permet de différencier les deux processus en mode potentiostatique. Cette force, qui apparaît du fait de l'augmentation du potentiel chimique de  $\text{H}_x\text{WO}_3$  (par rapport à la contre-électrode) à mesure que  $x$  augmente, va freiner l'insertion des protons car celle-ci est opposée au voltage appliqué, limitation qui disparaît lors du blanchiment. La question d'un gradient de concentration dans le film est un autre modèle proposé en mode galvanostatique (Green [157]) parmi d'autres qui sont passés en revue dans l'ouvrage de référence de P. Monk [114] qui rappelle que si ces modèles sont convaincants pris isolément, ils ne permettent pas encore un consensus pleinement satisfaisant.

Sur les critères de mérite en matière de dispositif technologique (vitesse de changement de coloration, mémoire optique, etc. [113]) il est intéressant de s'attarder sur la durée de service. Une première limitation est la dissolution de l'oxyde en milieu aqueux qui est fortement corrélée au pH de la solution (Fig. II.36, gauche). De surcroît en milieu acide, typiquement  $\text{pH} \approx 3$  dans un tel dispositif, une dégradation subsistera et sera amplifiée sous conditions de cyclage. Arnoldussen [158] a ainsi montré (i) que les films de  $\text{WO}_3$  amorphes sont davantage assimilables à des solides moléculaires de trimères  $\text{W}_3\text{O}_9$ , (ii) que leur dissolution (quiescente) est favorisée par un solvant comme l'eau en produisant directement des ions polymériques (polytungstates et non tungstates) et (iii)

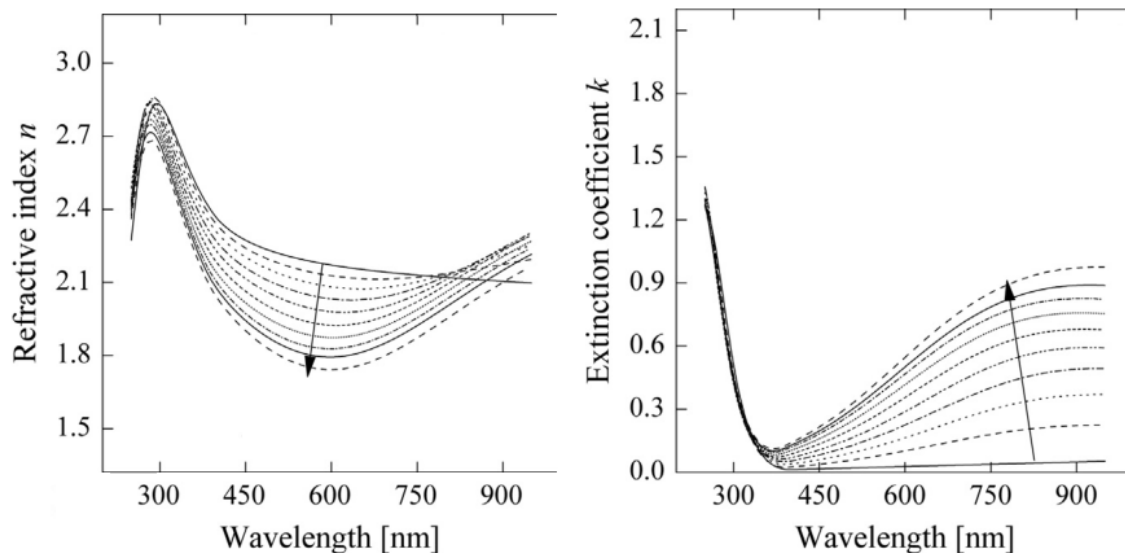
que celle-ci est renforcée par une érosion à long terme avec la répétition des cycles de coloration-blanchiment en perturbant la couche de Helmholtz (via un chassé-croisé entre anions de l'électrolyte  $[\text{SO}_4^{2-}]$  et polytungstates, avec les ions  $\text{H}^+$   $[\text{M}^+]$  hydratés). Ainsi cette dissolution « assistée par voltage » met en avant le double rôle de l'eau : nécessaire pour bien pénétrer l'électrolyte dans la morphologie ouverte des films et assurer les performances dudit dispositif mais pénalisante à terme (Fig. II.36, droite).



**Figure II.36** : [Gauche] évolution du taux de dissolution de  $\text{WO}_3$  en milieu aqueux en fonction du pH et [Droite] évolution du contraste optique de  $\text{H}_x\text{WO}_3$  (visible) en fonction du nombre de cycles [156]

L'observation macroscopique de couches ainsi cyclées révèle en effet des textures granuleuses voire des zones de délamination. Evidemment une microstructure plus dense de films augmente leur durée de vie mais en contrepartie aussi leurs temps de coloration et de blanchiment [159]. Il est à mentionner que si le phénomène de dissolution peut être ralenti dans un électrolyte non aqueux il peut subsister si les films sont suffisamment hydratés [158,160]. Cependant, il manque encore des données sur la dégradation pour l'intercalation du Sodium en milieu aqueux. À notre connaissance les détails sur l'évolution de la morphologie d'un film sur un cycle de sodiation-désodiation et sur la durée de plusieurs cycles ne sont pas disponibles à ce jour pour ce milieu. Ainsi pour aller au-delà de mesures de transmission [146,151,159] permettant de suivre la modulation optique du processus de coloration, les méthodes optiques basées sur

l'ellipsométrie spectroscopique par réflexion sont des alternatives crédibles. Si des recherches importantes ont été menées en ce sens sur les systèmes  $\text{WO}_3/\text{M}_x\text{WO}_3$  par différents groupes, elles reposent essentiellement sur des mesures monochromatiques/spectroscopiques ex situ ou monochromatiques in situ [134,141,152,153,161–165]. Par exemple, la dissolution en solution aqueuse en circuit ouvert de films de  $\text{WO}_3$  a été contrôlée par ellipsométrie [166], mettant en évidence une cinétique d'ordre zéro pour les différents milieux aqueux testés. Cependant, cette étude, réalisée à partir d'ellipsométrie monochromatique, n'a pris en compte que les variations d'épaisseur sans intégrer les processus d'hydratation et/ou de rugosité en raison des limites inhérentes à la méthode à une seule longueur d'onde. Seules quelques études ont traité d'une approche spectro-électrochimique complète [145,167]. Ainsi Witham et al. [167] ont d'abord extrait la pseudo-fonction diélectrique (à 400 nm) pendant 3 cycles de processus d'hydrogénation-déshydrogénation ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ ) et l'ont modélisé en utilisant un milieu de type BEMA entre les états pleinement coloré et transparent. Ils ont ensuite validé leur modèle sur l'étape de coloration dans une gamme spectrale (310-830 nm). Camirand et al. [145] ont de leur côté accédé aux courbes de dispersion de  $n$  et  $k$  (250-950 nm) sur l'intervalle  $0 < x < 0,32$  pendant 36 cycles de processus d'hydrogénation-déshydrogénation en mode chronoampérométrie (fig. II.37). Les auteurs ont obtenu certaines propriétés du film en lien avec leurs états transparents, telles les évolutions de la rugosité ou de la perte d'épaisseur. Enfin, ils ont testé un modèle basé sur une couche de type BEMA à la manière de Witham et d'un autre sur une couche à gradient d'indice sans améliorer  $\chi^2$ . Cette dernière option fait écho à l'hypothèse d'une distribution non uniforme des cations injectés dans l'épaisseur de film lors du processus de réduction (Green). L'ellipsométrie fait partie des techniques qui permettent de démontrer un tel comportement ; c'est ce qui a été proposé par exemple dans le cas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  [168] mais qui n'a pas encore été probant pour  $\text{WO}_3$  [162,169–171]. Pour  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , il est signalé que la taille des ions Sodium pourrait favoriser une couche à  $x$  élevé en surface à l'interface du film faisant face à l'électrolyte eu égard à leur diffusion plus limitée [172,173].

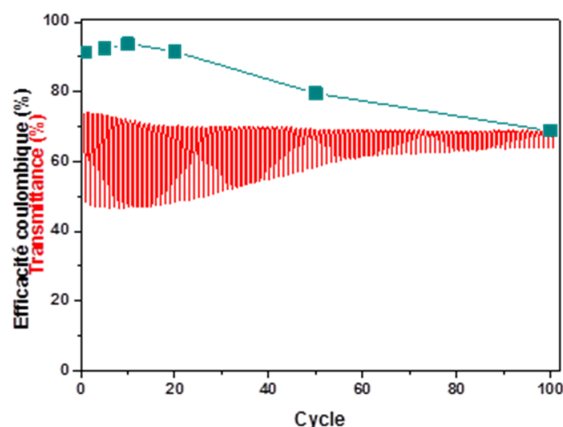


**Figure II.37** : exemple d'évolution des indices (n,k) obtenue par ellipsométrie *in situ* ( $\Delta t=2s$  entre 2 courbes) pour un échantillon de  $WO_3$  lors de l'intercalation de protons par chronoampérométrie en solution aqueuse (adapté de [145])

Pour appréhender la problématique dans laquelle nous nous inscrivons, il est important de noter que nous ne nous placerons pas à l'échelle d'un dispositif technologique mais à celle d'une demi-cellule électrochromique pour réaliser typiquement une centaine de cycles de sodiation-désodiation en milieu aqueux ( $Na_2SO_4$  0,1 M tamponné à  $pH \approx 2,7$ ). Ainsi si le nombre de cycles est bien en deçà de ce qui se pratique dans des études ayant trait aux dispositifs (plusieurs centaines), il est ici tout à fait justifiable :

- de part des conditions expérimentales antérieurement déterminées<sup>24</sup> qui montrent une nette dégradation des performances de la couche électrochromique au bout de ce laps de temps en milieu aqueux (Fig. II.38),
- de part la comparaison sur cette même durée avec d'autres milieux qui vont limiter la dégradation<sup>39</sup>,
- de part la compatibilité raisonnable de cette durée avec la mise en place d'un monitoring temps réel par ellipsométrie *in situ*.

<sup>39</sup> Pour mention il s'agit du recours à un milieu liquide ionique ou aqueux avec cape solide de NaSICON. Ces alternatives sortent néanmoins de la problématique fixée dans le cadre des travaux présentés.



**Figure II.38** : évolution de la transmittance *in situ* (600 nm) d'un film de  $\text{WO}_3$  lors de l'intercalation d'ions Sodium par voltampérométrie cyclique en solution aqueuse ; et efficacité coulométrique <sup>24</sup>

Pour résumer, la double question à traiter sera au vu des travaux antérieurs mentionnés, (i) est-ce que l'ellipsométrie *in situ* est en mesure de suivre l'évolution chimique au cours d'une telle séquence de cyclages électrochimiques ? et (ii) si oui, qu'apporte-t-elle de plus comme informations par rapport à un suivi de type transmittance *in situ* comme celui mentionné ?

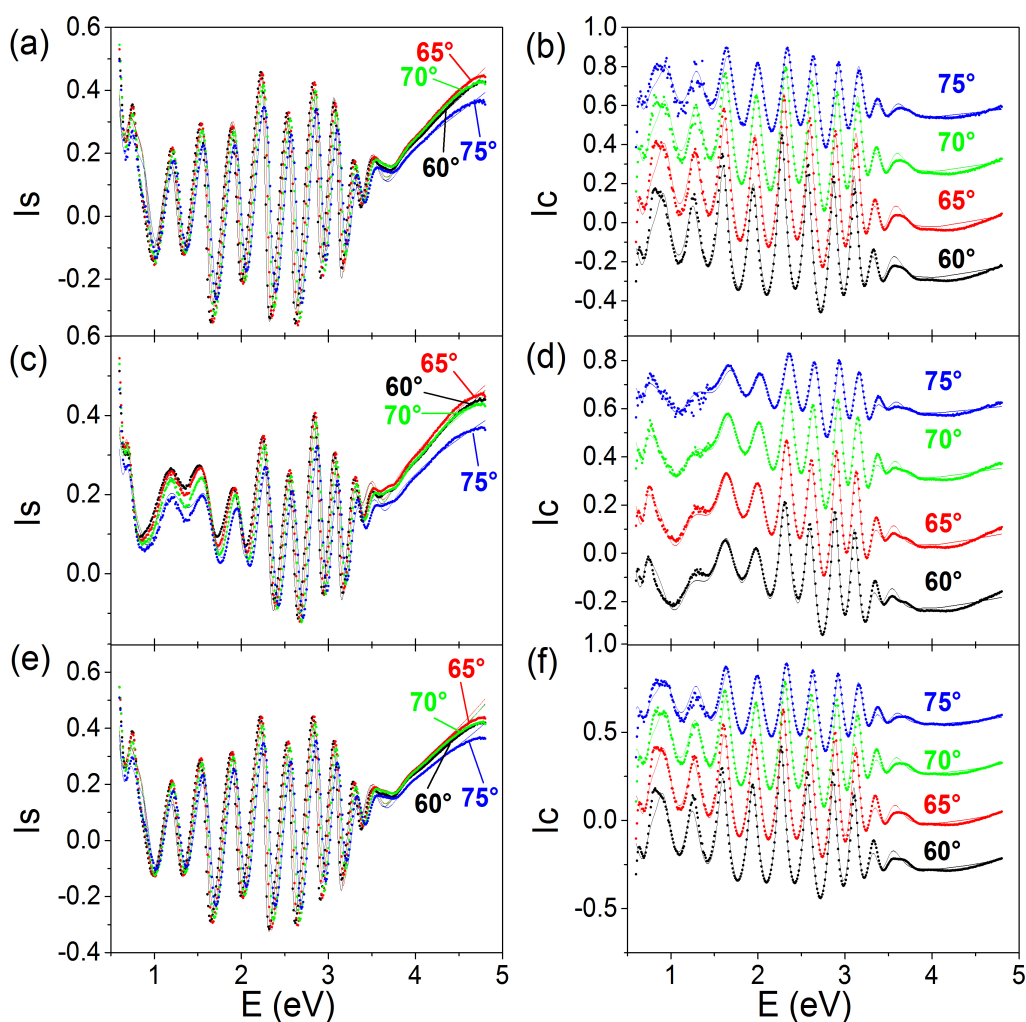
#### II-4.2 Apport ex situ : origine du mécanisme de coloration dans le bronze de tungstène

Des films minces nanocristallisés ou amorphes  $\text{WO}_y$ , capables d'échanger des ions sodium avec une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ont d'abord été synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisés par ellipsométrie spectroscopique *ex situ* dans le domaine 0.60-4.81 eV.<sup>40</sup> Différents niveaux d'intercalation ont été réalisés par chronampérométrie ; ces états sont notés  $\text{Na}_{0,1}\text{WO}_3$ ,  $\text{Na}_{0,2}\text{WO}_3$  et  $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_3$ . Sont également désignés l'état brut de synthèse par  $\text{WO}_3$  et l'état désinséré par  $\text{Na}_0\text{WO}_3$ . Ne focalisant pas ici l'étude de la sous-stoechiométrie en oxygène l'écriture chimique complète  $\text{Na}_x\text{WO}_{3-y}$  est expressément omise.

Les spectres ellipsométriques ( $I_s$ ,  $I_c$ ) obtenus par multiple angle d'incidence sont représentés à la figure II.39 (points). Le modèle optique employé consiste en quatre phases : (i) le substrat d'ITO/verre surmonté (ii) d'une couche électrochrome active, elle-même surmontée (iii) d'une couche de rugosité représentée par l'approximation de

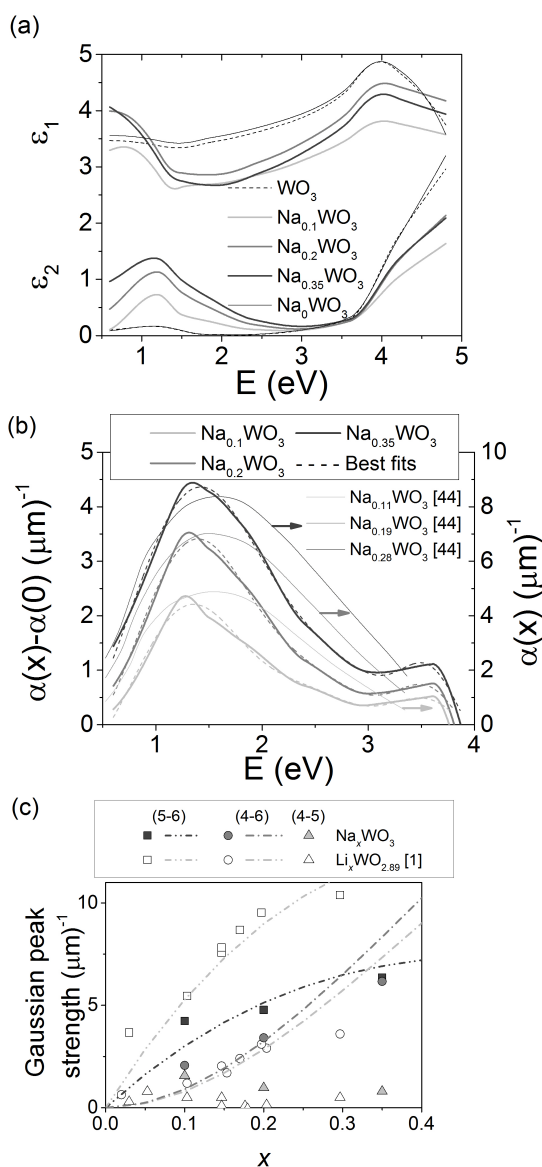
<sup>40</sup> **A. ZIMMER**, M. GILLIOT, M. TRESSE, L. BROCH, K.E. TILLOUS, C. BOULANGER, N. STEIN, et D. HORWAT, « Coloration mechanism of electrochromic  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  thin films », Optics Letters, mars 2019, p. 1104-1107

Bruggeman, mélange de la couche électrochrome et (iv) de l'air assimilé au vide comme milieu ambiant. Les paramètres ajustés sont l'épaisseur de la rugosité de surface, l'épaisseur et la fonction diélectrique de la couche électrochrome active. Le traitement de cette dernière repose sur la méthodologie de splines contraintes exposée p.31. Dans le cas présent, une décomposition de la fonction diélectrique en huit parties (soit neuf points de connexion) sur l'ensemble du domaine spectral a été utilisée. Les constantes optiques du substrat ont été prédéterminées par ellipsométrie avec une approche par loi de dispersion. On observe un bon accord général entre les données expérimentales et ajustées (figure II.39, traits).



**Figure II.39** : spectres ellipsométriques ( $I_s$ ,  $I_c$ ) expérimentaux (symboles) et ajustés (traits) à plusieurs angles d'incidence pour les différents états de la couche active : (a-b)  $\text{WO}_3$ , (c-d)  $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_3$  et (e-f)  $\text{Na}_0\text{WO}_3$  <sup>39</sup>

Les fonctions diélectriques obtenues pour les cinq états étudiés (brut, insérés, désinséré) sont représentées à la figure II.40a. Aux plus hautes énergies mesurées, les spectres de  $\epsilon_2$  laissent apparaître les bords d'absorption quelque soit l'état et sont en accord avec les valeurs usuelles de gap de ce matériau (entre 3 et 3,4 eV) [148,174]. Aux plus faibles énergies du spectre de  $\epsilon_2$  est révélée une bande d'absorption située à 1,14 eV pour les états  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  dont l'amplitude croît avec le taux d'intercalation  $x$  de Sodium.



**Figure II.40** : (a) spectres de la fonction diélectrique obtenues par splines contraintes (b) spectres d'absorption calculés pour application du modèle de saturation de site (c) résultats de l'application du modèle : amplitudes des Gaussiennes ajustées en fonction du taux de Sodium pour les trois transitions polaroniques (i-j) mentionnées <sup>39</sup>

Le résultat majeur concerne le **traitement post-fit des absorptions correspondantes à ces spectres de  $\epsilon$**  qui peuvent être calculées (fig. II.40b) ; leurs formes asymétriques sont caractéristiques de transitions polaroniques pouvant être déconvoluées au moyen de plusieurs modèles introduits p.84. Si le modèle de Bryksin [154] n'a pu donner entière satisfaction pour les différentes insertions de cations réalisées, c'est le **modèle de saturation de site** [146] qui a permis les assignations suivantes (fig. II.43c) : une **transition à 1,3 eV  $W^{5+} \Leftrightarrow W^{6+}$**  notée (5-6), une **transition à 2,43 eV  $W^{4+} \Leftrightarrow W^{6+}$**  notée (4-6) et une **transition à 3,7 eV  $W^{4+} \Leftrightarrow W^{5+}$**  notée (4-5).

Parmi les études comparables déjà citées (cf. Tableau II.4, p.85) on note que pour le bronze  $H_{0,35}WO_3$  [145] la transition (5-6) est trouvée majoritaire à 87 % suivie des transitions (4-6) à 9% et (4-5) à 4%. Si nous relevons qualitativement la même tendance de distribution jusque  $x=0,2$  en Sodium la différence s'estompe au-delà entre les transitions (5-6) et (4-6) jusqu'à arriver à un niveau quasi-égal (46 et 48%) et une transition (4-5) à 6%, pour un taux d'intercalation analogue en Sodium ( $Na_{0,35}WO_3$ ). On notera aussi la bonne adéquation entre les expressions analytiques de l'évolution des amplitudes des Gaussiennes utilisées pour les deux transitions majoritaires en fonction du taux d'intercalation en Sodium avec celles reportées dans le cas du Lithium [146] : (fig. II.40c)

$$\overbrace{P(1,3 \text{ eV})}^{W^{5+} \Leftrightarrow W^{6+}} = 2,20 \times (2x)(2-x)^3 \quad (10-1)$$

[Littérature : 2,85 pour P(1,4 eV)]

$$\overbrace{P(2,43 \text{ eV})}^{W^{4+} \Leftrightarrow W^{6+}} = 25 \times x^2(2-x)^3 \quad (10-2)$$

[Littérature : 22 pour P(2,45-2,7 eV)]

*NB* : Concernant la transition (4-5) dont l'allure de l'amplitude de la Gaussienne associée en fonction de  $x$  ressemble à celles d'autres systèmes  $M_xWO_3$  reportés



[146,152], Zhang et al. [125,175] l'interprètent en terme de sous-stoechiométrie en oxygène. On notera d'une part sur la figure II.39a que si les spectres des états  $\text{WO}_3$  et  $\text{Na}_0\text{WO}_3$  se superposent presque parfaitement, une légère absorption peut être décelée vers 1,1 eV qui pourrait en effet être reliée à une légère sous-stoechiométrie en oxygène des films comme déjà signalé [143,176]. L'extension de cette approche à différents niveaux de sous-stoechiométrie n'a pas encore été envisagée mais fera l'objet de l'action de recherche proposée à la section IV-1.3.1.

#### II-4.3 Autres apports de l'ex situ et corroborations du modèle optique

En complément, l'épaisseur de la couche active met en évidence l'expansion de volume concomitante à l'intercalation cationique dans ce type de couche à porosité colonnaire [177,178]. L'ajustement réalisé par le modèle ex situ indique une expansion de près de 4% avec une épaisseur passant de 396 nm ( $\text{WO}_3$ ) à 413 nm ( $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_3$ ) puis à 398 nm ( $\text{Na}_0\text{WO}_3$ ). En outre le modèle optique a été validé (i) par des mesures complémentaires effectuées par AFM et MEB, (ii) des mesures de transmittance qu'il a été possible de simuler par le modèle pour deux demi-cellules électrochromiques (autour 400 nm et 900 nm d'épaisseur de couche active) et (iii) par les données in situ de la prochaine section. Enfin, l'hypothèse d'une résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) a été écartée : il est ainsi confirmé l'absence d'effets d'électrons libres dans ce type de films amorphes.

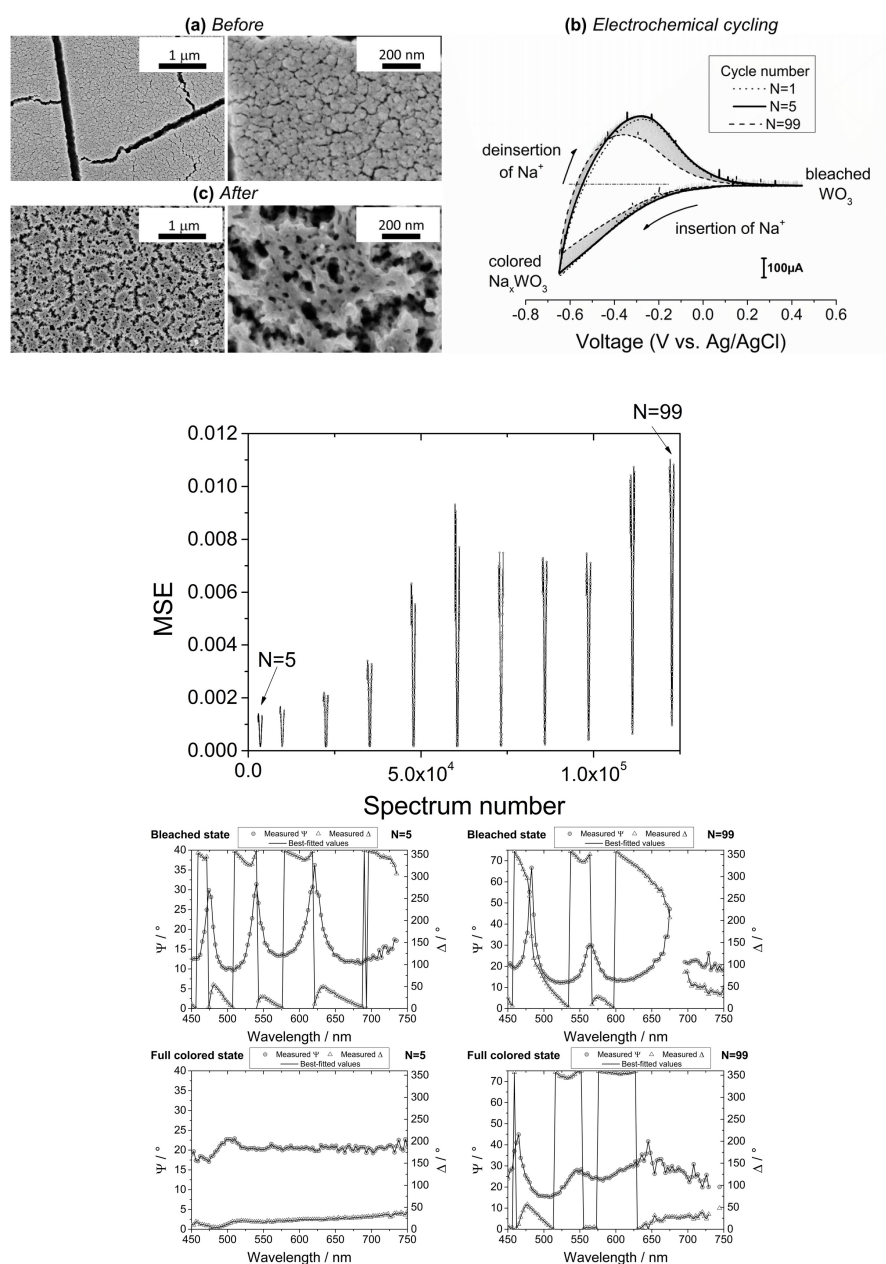
#### II-4.4 Apport in situ : suivi du cyclage électrochimique

A la lumière des travaux de la littérature mentionnés et pour aller au-delà des suivis monochromatiques de transmission *in situ* réalisés pendant les travaux de thèse de M. Tresse,<sup>24</sup> nous avons choisi de transposer in situ le précédent modèle optique ex situ, c'est-à-dire de l'appliquer continûment entre les états pleinement transparent et pleinement coloré ( $0 \leq x \leq \approx 0,35$ ) afin d'explorer les possibilités offertes par un suivi spectro-électrochimique.<sup>41</sup> Pour se faire, la cellule de couplage du banc de

---

<sup>41</sup> **A. ZIMMER**, M. GILLIOT, L. BROCH, C. BOULANGER, N. STEIN, D. HORWAT « Morphological and chemical dynamics upon electrochemical cyclic sodiation of electrochromic tungsten oxide coatings extracted by in situ ellipsometry », Applied Optics, 59, 12 (2020) pp. 3766-3772

caractérisation multiple a été adaptée pour recevoir les échantillons  $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{verre}$  et permettre le suivi *in situ* de leur cyclage électrochimique en milieu aqueux sodé. Des films de  $\text{WO}_3$  de composition analogue à celle étudiée précédemment (1,7 sccm  $\text{O}_2$ ) ont été suivis simultanément par voltampérométrie cyclique et ellipsométrie *in situ*. La figure II.41 illustre l'évolution des voltampérogrammes dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tamponnée à environ 2,7 unités pH ainsi que le changement profond de morphologie avant et après cette séquence.

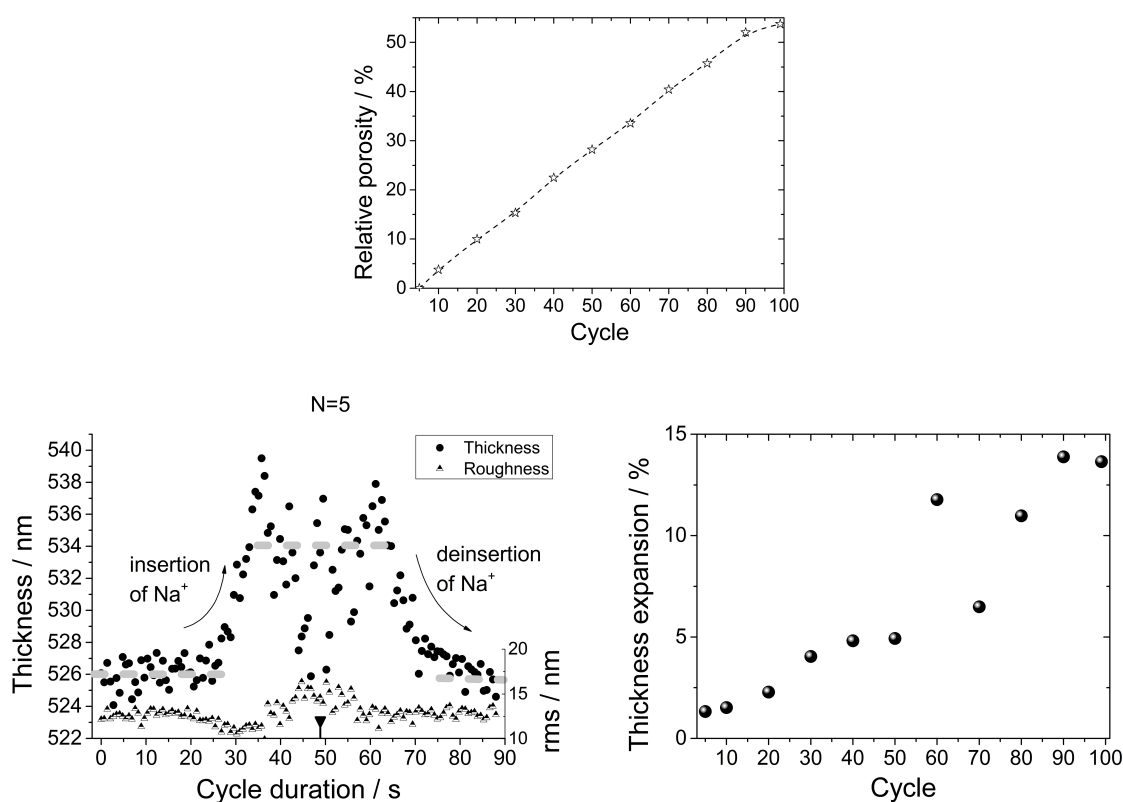


**Figure II.41 :** [Haut] morphologie des films avant (a) le cyclage électrochimique (b) et après (c) [Centre] Ecartes quadratiques moyens ( $\chi^2$ ) au cours du cyclage d'après le modèle optique à base de splines contraintes (seuls 11 cycles sont ajustés pour minimiser l'effort de calcul, chaque cycle étant constitué d'env. 129 spectres) [Bas] Exemples de 4 spectres ( $\Psi(\lambda)$ ,  $\Delta(\lambda)$ ) expérimentaux et ajustés<sup>41</sup>

Il a été possible d'étendre avec succès le modèle par splines contraintes en mode cinétique sur une durée de 99 cycles de sodiation/désodiation comme le montrent les faibles valeurs de  $\chi^2$  et leur illustration à la figure II.41 par le bon accord sur les quelques spectres y représentés.

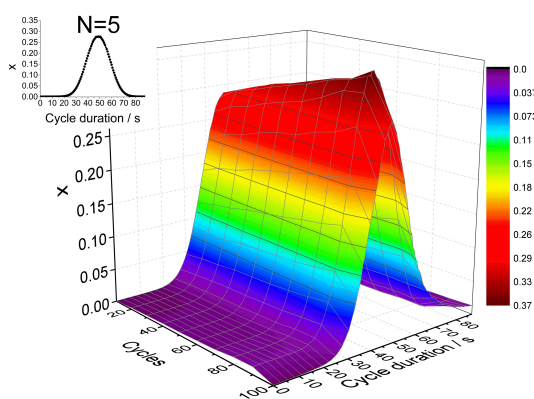
Voici les principaux enseignements tirés de notre approche :

**S'agissant de l'évolution des constantes optiques** celles-ci sont trouvées conformes avec les tendances reportées sur le système  $H_xWO_3$  (diminution de  $n$  et augmentation de  $k$  lors de la coloration) [fig. II.41a] et avec nos résultats *ex situ* précédents les encadrant (fig. II.41b). Surtout, **leur exploitation a permis de remonter à une porosité relative** sur la base de l'hypothèse d'une prise continue de la fraction d'électrolyte dans la couche [159] à l'aide d'un traitement post-calculatoire (BEMA), comme représenté à la figure II.42.



**Figure II.42** : évolution des paramètres morphologiques : [Haut] porosité relative en fonction du cyclage [Bas gauche] exemple de l'épaisseur et de la rugosité au cours du cycle N°5 [Bas droite] expansion de l'épaisseur (définie au maximum d'insertion de Sodium) en fonction du cyclage. Le cycle N°5 est considéré comme la référence (i.e. activé et non dégradé).<sup>41</sup>

En poussant l'approche spectro-électrochimique i.e. en combinant ces dynamiques morphologiques (épaisseur, porosité) avec les données électrochimiques (charge) c'est le taux de Sodium ( $x$ ) dans  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  qui est accessible en fonction d'un cycle de sodiation-désodiation, et ce au cours de la séquence des 99 cycles (fig. II.43).



**Figure II.43** : détermination spectro-électrochimique du taux en Sodium ( $x$ ) dans le film de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  en fonction du cyclage électrochimique (Insert : cycle de référence, N°5).<sup>41</sup>

La quantité de Sodium ainsi cartographiée met en évidence une valeur de pic (maxima d'insertion) qui augmente légèrement jusqu'au cycle N°90, en lien direct avec le changement observé de morphologie i.e. qu'à chaque cycle la couche est plus poreuse permettant d'étendre d'autant le volume molaire [109]. Ainsi à mesure que la couche d'oxyde de tungstène se dissout, elle s'accommode mieux de l'expansion de volume durant la phase cathodique et permet à plus d'ions Sodium d'être incorporés par unité de volume. Cette tendance est cohérente avec le fait que des films de morphologie ouverte permettent une insertion de cations plus efficace que des films denses [159,179].

L'atténuation temporelle de la pseudo-fonction diélectrique extraite s'explique donc principalement par une incorporation progressive de plus de la moitié d'électrolyte (50% dès le 90<sup>e</sup> cycle) que dans les premiers cycles. Incidemment, le volume corrigé disponible pour l'injection engendre une quantité de Sodium qui augmente légèrement en cours de cyclage ( $\approx +0,1$ ).

## II-4.5 Prise en compte de la couleur dans l'ajustement ellipsométrique : le cas du diamant nanocristallin dopé au Bore

L'écart quadratique moyen ou figure de mérite de fit  $\chi^2$  est le critère de choix utilisé pour valider un modèle optique en ellipsométrie. Cependant sa seule valeur ne saurait être suffisante pour assurer l'exactitude physique du modèle employé. Le recours à des caractérisations additionnelles est souvent incontournable pour s'affranchir - ou du moins minimiser - le risque de converger vers une solution purement mathématique lors de la procédure d'ajustement (c'est le problème des minima secondaires déjà évoqué).

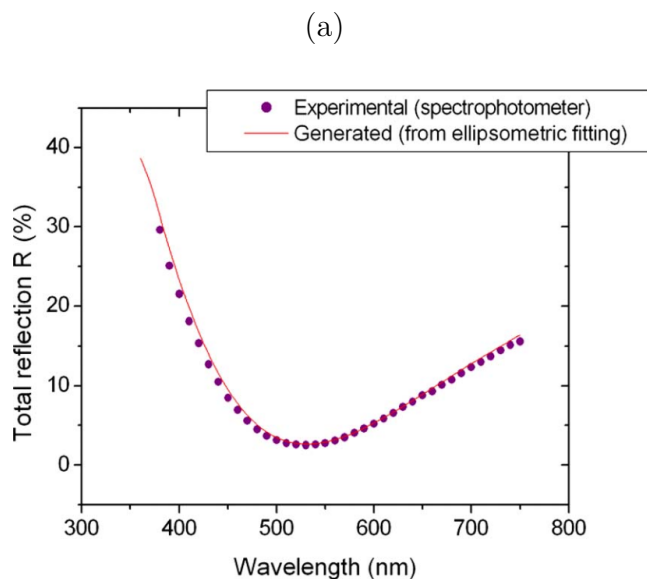
Une collaboration avec Ken Haenen et Oliver Williams du campus de Diepenbeek à Hasselt m'a permis d'étudier un système de couches de minces se prêtant à une validation originale du modèle optique utilisé pour analyser leurs spectres ellipsométriques.<sup>42</sup> Il s'agit de films de diamant nanocristallins (*nanocrystalline diamond*, NCD) déposables sur de nombreux matériaux [180] et présentant de vastes applications : on peut citer les dispositifs électro-mécaniques micro- et nanométriques [181] ou encore les biocapteurs [182]. Ici les couches optiques étudiées sont obtenues sur substrat Silicium par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD) avec une large incorporation de Bore ( $[B(CH_3)_3]/[H_2] \approx 6500$  ppm) permettant d'envisager un comportement métallique [183] voire supraconducteur à très basse température [184]. Des caractérisations par ellipsométrie sur films de diamant microcristallin commencent à être répertoriées dans la seconde moitié des années 1990 [185,186] et à partir de 2004 pour les NCD [187,188].

Le point intéressant est que des colorations apparaissent dans les films synthétisés avec une transition entre du pourpre pour le film le plus fin (20 minutes de dépôt) référencé ci-après 2-70313 et du gris pour le film le plus épais (100 minutes) référencé 2-70406. Outre des mesures par microscopie électronique en transmission, ce sont des mesures de réflexion totale à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration qui

---

<sup>42</sup> **A. ZIMMER**, O.A. WILLIAMS, K. HAENEN, et H. TERRY, « Optical properties of heavily boron-doped nanocrystalline diamond films studied by spectroscopic ellipsometry », Applied Physics Letters, septembre 2008, p. 131910

ont été réalisées dans le domaine 360-750 nm. La figure II.44a présente le spectre mesuré pour l'échantillon 2-70313 et permet ainsi de quantifier la couleur de cet échantillon par les trois coordonnées du CIELAB (cf. I-2.2.3.1) :  $L^*=23,62$ ,  $a^*=23,24$  et  $b^*=-20,83$ .



(b)

Model	1	1	2	2
Film	2-70313	2-70406	2-70313	2-70406
$\chi^2$	2.51	7.52	2.32	3.43
$\Delta E^*$	1.06	8.54	13.8	10.1

**Figure II.44** : (a) illustration des spectres expérimental (points) et généré par le modèle 1 (trait) de réflexion totale pour le film de B-NCD 7-70313 et (b) résumé des critères de sélection (erreur quadratique moyenne  $\chi^2$  et écart de couleur  $\Delta E^*$ )<sup>42</sup>

L'idée est d'utiliser cette quantification de la couleur expérimentale d'un échantillon pour la confronter aux couleurs générées par des modèles proches que l'on cherche à départager ou comme validation supplémentaire d'un modèle préexistant. En effet, pour des systèmes un peu complexes les valeurs de  $\chi^2$  acceptables peuvent atteindre 10 voire davantage. Dans ce cas l'écart de couleur  $\Delta E^*$  (cf. p. 78) peut servir comme critère d'adéquation plus physique. J'ai choisi ici d'insister sur la démarche plus que sur les propriétés optiques dérivées du matériau.

Après une étape d'initiale de passage au crible de plusieurs modèles basiques, deux modèles ont été retenus de structure identique : air/rugosité de surface/film BNCD/Si. C'est l'approche par lois de dispersion et par loi de mélanges de Bruggeman qui sont utilisés. La différence réside dans la combinaison des relations de dispersion : soit deux oscillateurs harmoniques de Lorentz (un dans l'IR, l'autre dans le visible) soit un oscillateur de Lorentz (IR) et un oscillateur de type Tauc-Lorentz (visible). La figure II.25b présente les valeurs de  $\chi^2$  et  $\Delta E^*$  obtenus par les deux modèles sur les échantillons 2-70313 et 2-70406.

Couleurs et épaisseurs sont le mieux décrites par le modèle 1 qui est retenu. On peut noter par exemple que le modèle 2 révélait un meilleur accord en terme de  $\chi^2$  pour l'échantillon 2-70406 et une plus forte différence  $\Delta E^*$ . En comparant avec l'estimation faite par TEM, l'épaisseur fournie par le modèle 2 apparaît surestimée ce qui permet d'exclure ce modèle, tous les autres paramètres morphologiques comme électroniques étant plausibles. On voit dans ce cas de figure précis, l'avantage que peut donner une relative simple mesure de couleur.

Brièvement, concernant les propriétés optiques de ces films fortement dopés au Bore, leurs indices de réfraction sont trouvés proches de ceux de films non dopés et composites mais c'est leurs coefficients d'extinction qui sont très élevés dans le moyen IR entraînant par là des valeurs non nulles inhabituelles le proche IR. Ceci peut s'expliquer par le taux de Bore : il est en effet reconnu que celui-ci induit un niveau d'accepteur à 0,37 eV qui engendre une absorption accrue aux énergies supérieures [180,189]. La position du pic de Lorentz est trouvée en accord avec cette valeur (0,3 eV) au-moins en ce qui concerne le film 2-70313 qui présente les plus fortes valeurs de  $k$ . D'autres développements sont apparues nécessaires pour affiner l'influence du temps de dépôt sur la fonction optique du film plus épais.

## II-4.6 Conclusions

Cette section s'est intéressée à la caractérisation optique et/ou à la meilleure compréhension de phénomènes de films minces présentant une coloration.

La première partie a été dédiée au mécanisme de coloration dans les films de bronze de tungstène  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  et à leur dégradation au cours du cyclage électrochimique en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La détermination préalable par ellipsométrie *ex situ* des fonctions diélectriques s'est faite à l'aide d'un seul et unique modèle optique pour décrire leurs différents états, sur la base d'une paramétrisation par splines contraintes. Ce même modèle a été ensuite transposé pour le suivi *in situ* du système au cours d'une centaine de cycles de sodiation/désodiation. Tout d'abord, le pic mis en évidence sur la partie imaginaire de la fonction diélectrique vers 1,14 eV et responsable de la coloration bleutée des films, peut être décrit par trois transitions polaroniques impliquées entre 1,3 et 3,6 eV comme l'a révélé l'analyse *ex situ* du coefficient d'absorption selon le modèle de saturation de site. Les résultats *in situ* montrent quant à eux que la dégradation est compatible avec une incorporation progressive de l'électrolyte au sein de la couche atteignant une quantité jusqu'à moitié plus importante au-delà du 90<sup>e</sup> cycle que celle incorporée dans les premiers cycles. Incidemment, le volume corrigé disponible pour l'injection engendre une quantité de Sodium qui augmente légèrement en cours de cyclage. Les perspectives relatives à ces travaux sont détaillées à la section IV-1.3.

La seconde partie a abordé les propriétés de films de diamant nanocristallin dopés au Bore. En particulier la présence d'un sous-gap d'absorption caractéristique de l'incorporation de cet élément a été mise en évidence et a été corroborée par une approche générant la couleur des couches comme critère additionnel de l'ajustement des spectres ellipsométriques. Concernant les perspectives au niveau de l'approche simulation-prédiction des couleurs, je signalerai ici les autres systèmes de l'équipe de Bruxelles où elle a été employée : surfaces d'acier revêtues d'oxydes thermiques ou de couches organiques [190] ou encore d'Aluminium anodisé électro-coloré [191].



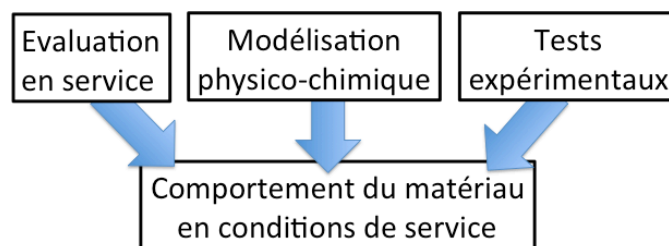
### III. Thème secondaire : Simulations de la corrosion de l'Aluminium

Mon thème secondaire rassemble mes contributions en lien avec le management de la corrosion de l'Aluminium et ses alliages pour l'aéronautique. Les interfaces électrode/électrolyte impliquées ici vont permettre d'étudier certaines formes de corrosion d'intérêt pour le secteur qu'on cherchera à simuler au laboratoire à la fois par des montages/tests et par des expériences numériques. La section III-1 rappelle le contexte industriel dans lequel s'inscrivent ces recherches, et les résultats font l'objet des sections III-2 et III-3.

#### *III-1 De la corrosion de l'aluminium en aéronautique*

##### III-1.1 Positionnement des travaux

Dans le contexte de l'allègement des structures dans l'industrie aéronautique, l'alliage d'aluminium AA2024 (Al-Cu-Mg) à l'état T3 est encore largement employé pour la conception du fuselage des flottes civiles, et ce pour encore quelques décennies. L'alliage AA2024, avec ou sans revêtement (*cladding*), constitue de fait un matériau référence pour modéliser la corrosion. Les modélisations et simulations (expériences que l'on peut qualifier de numériques) de tels matériaux et de leur comportement ont été révélées comme déterminantes pour réduire le temps de développement d'un avion [192]. Dans ce cas, le but est de permettre une meilleure protection de surface tout en scrutant certains facteurs révélés lors de telles prédictions par le calcul. C'est ainsi mieux comprendre comment influe le milieu environnant sur les futures solutions de protection de surface et *in fine* permettre leurs validations par des essais expérimentaux (Figure III.1). Au laboratoire, il importe donc idéalement de pouvoir disposer de tests simples (robustes) de simulation par l'expérience et, dans la mesure du possible, de leurs pendants numériques.



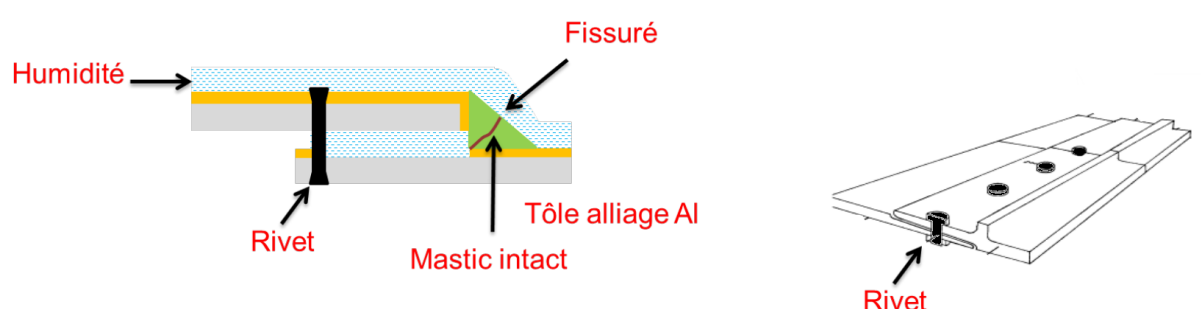
**Figure III.1** : résumé de l'approche combinant expérimentations et modélisations physico-chimiques (déterministes, probabilistes) sur la base de données d'entrée recueillies en service visant à définir une protection de surface accrue en matière aéronautique (d'après [192])

Le phénomène de corrosion de l'Aluminium (métal et alliages) est complexe et nécessite de faire la distinction entre la corrosion d'une structure constituée d'un tel alliage (un assemblage par exemple) et la corrosion de cet alliage. Cette dernière est souvent étudiée en prenant en compte des propriétés-clefs du matériau telles sa microstructure alors que l'analyse de la corrosion d'un élément structural va plus largement prendre en compte la géométrie, les conditions environnementales, l'interaction avec les divers matériaux, la présence de films protecteurs, ou encore l'endommagement rencontré durant l'utilisation. Concernant la microstructure de cet alliage, elle le rend sensible à la corrosion localisée qui est liée à l'existence de phases intermétalliques de composition et de propriétés électrochimiques différentes de la matrice (de type  $\theta$   $Al_2Cu$  et surtout de type S  $Al_2CuMg$ ). Les besoins des industriels en la matière recouvrent donc plusieurs échelles : corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire, corrosion par crevasse ou encore corrosion galvanique macroscopique. Les fondements de ces processus ainsi que les approches par simulation sont exposés dans divers ouvrages et articles de revue [193,194].

### III-1.2 Corrosion d'assemblages de type joints de recouvrement

Il s'agira de simuler la corrosion de l'élément de structure aéronautique situé à l'intérieur des joints de recouvrement (*lap joints*), zone sensible où le plan de protection de la structure peut être mis en défaut (figure III.2). Il a été détecté de nombreux cas de corrosion de pièces métalliques dans de tels assemblages. Ceux-ci sont en général assurés par des rivets et l'interstice entre les deux parties assemblées est comblé vis-à-

vis de l'environnement extérieur par un obturateur. Néanmoins celui-ci peut fissurer et engendrer un risque d'infiltration d'humidité entre les parties assemblées.



**Figure III.2:** représentation schématique du piégeage de l'humidité à l'origine de la corrosion interstitielle dans un assemblage riveté entre deux tôles d'alliages d'aluminium

Ce piégeage d'humidité, plus ou moins concentrée en ions agressifs (typiquement des ions chlorures), peut ainsi entraîner des endommagements ou encore aggraver des dommages existants. La compréhension de la corrosion dans ce type de zone reste difficile en raison de la difficulté pratique d'observer la zone sans la détruire. Cette maintenance est coûteuse en pièces de rechange, en temps d'entretien et d'immobilisation au sol (approche traditionnelle dite *find it-fix it*). Le plus délicat pour modéliser ce type d'endommagements est la description des conditions de transport de matière contrôlant l'évolution chimique du milieu électrolytique piégé dans l'interstice. Plusieurs approches peuvent être ici considérées :

- analyser la composition chimique du milieu confiné suite au piégeage sur un assemblage réel, puis effectuer des essais sur des échantillons immergés dans un électrolyte de même composition,
- concevoir des cellules d'essais mimant l'assemblage.

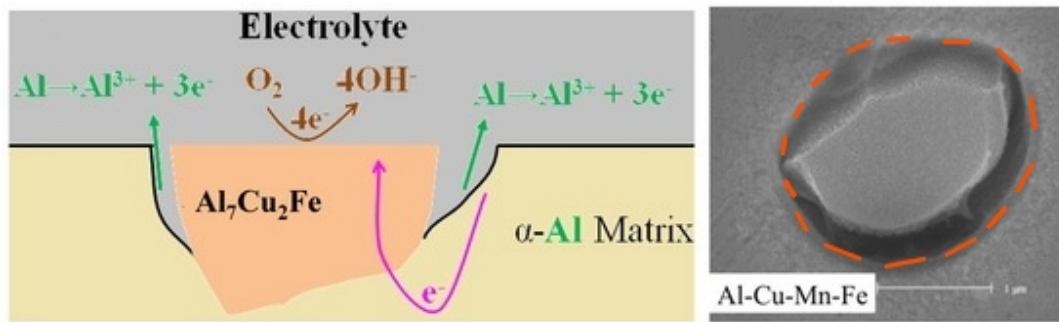
C'est cette seconde option qui sera ici privilégiée. S'il existe bien des tests normalisés pour des cas de corrosion par crevasse pouvant rendre compte de la sensibilité d'alliages utilisés pour la constitution de parties assemblées [195], ils ne permettent pas de reproduire les conditions de confinement proches de la réalité (typiquement des

interstices de 100 à 200  $\mu\text{m}$ ) de part la spécificité des phénomènes de transport des espèces chimiques dans la cavité ainsi réalisée.

Pour ce qui est de leur modélisation numérique, ce sont les lois de transport des espèces chimiques qui régissent à la fois le transport dans la cavité à l'origine de la présence d'un gradient de composition et d'un gradient électrique ainsi que les échanges de la cavité avec le milieu extérieur [195]. Il s'agit concrètement de la résolution de l'équation de Nernst-Planck mais il apparaît des différences notables entre les études sur le choix des conditions aux limites comme pour celui des réactions homogènes à considérer dans la cavité. Il y a en effet débat sur le formalisme qui permet de définir les lois de dissolution en fonction du potentiel électrique en solution ou du pH de l'électrolyte. En fait, cette approche par simulation reste peu usitée pour ces assemblages de part les difficultés pour définir des essais de validation [196].

### III-1.3 Corrosion microstructurale par tranchée

En plus de cette forme de corrosion interstitielle, sera également simulé une forme de corrosion microstructurale de cet alliage pouvant intervenir du fait de l'existence en surface des particules intermétalliques considérées comme des sites préférentiels pour initier le creusement d'un sillon (*trenching*) entre ces particules et la matrice environnante d'aluminium (figure III.3). Bien que le phénomène ait été déjà très largement documenté d'un point de vue phénoménologique [197], seuls quelques études se sont intéressées à quantifier un taux local de corrosion. Cela provient sans doute de la difficulté inhérente à mesurer des particules intermétalliques isolées. En effet, le chevauchement des champs de diffusion individuels où a lieu la réaction de réduction du dioxygène (ORR) tend à les homogénéiser sur un temps long et engendre une couche de diffusion supérieure aux distances entre particules [198]. Il devient alors impossible d'investiguer localement un changement de pH qui pourrait servir à valider les modèles proposés dans la littérature [199].



**Figure III.3:** illustration de la corrosion microstructurale par creusement d'un sillon (*trenching*) autour d'une phase intermétallique Al-Cu-Fe (adapté de [200]).

### III-2 Corrosion d'assemblage de type joint de recouvrement

Cette section s'inscrit dans la problématique développée au sein du projet SICOM sur le management de la corrosion de l'alliage d'Aluminium 2024 utilisé par l'industrie aéronautique.<sup>43</sup> Les premiers résultats obtenus ont permis de jeter les bases d'une modélisation physico-chimique de transport réactif d'une cavité en milieu confiné et de réaliser un prototype de cavité instrumentalisée pour la valider. Leurs prolongements sont le fruit des travaux de thèse de Thi My Linh Le.<sup>44</sup> J'en résume ici les principaux enseignements.<sup>45</sup>

#### III-2.1 Méthodologie de tests de corrosion « LJSC »

Le premier objectif de la thèse était de développer une méthodologie permettant de reproduire, de manière contrôlée, la corrosion d'un alliage d'aluminium en situation de joint de recouvrement (fig. III.2) afin d'effectuer des observations complétées par des mesures chimiques et électrochimiques. En substance il s'agit d'un assemblage artificiel consistant en un bloc d'alliage AA2024-T3 recouvert par un couvercle transparent en acrylique vissé et équipé de différentes sondes qui se positionne de telle manière à former un fin espacement constant (200 µm) sur tout le long de la cavité (figure III.4).

<sup>43</sup> Programme européen FP-6 SICOM (n°AST5-CT-2006-030804)

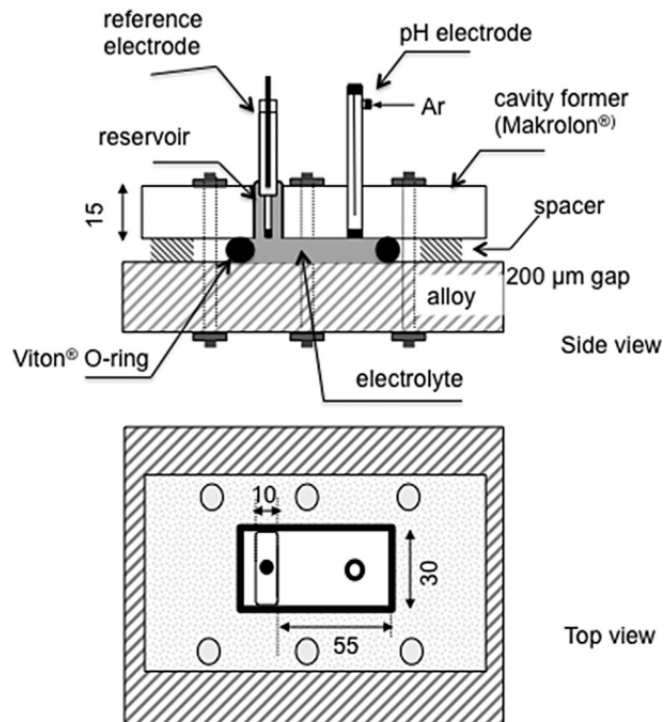
<sup>44</sup> thèse, EIC LICB, T.M.L. LE, 2010-2013, codirection R. OLTRA, [A. ZIMMER](#)

<sup>45</sup> [A. ZIMMER](#), R. OLTRA, et T.M.L. LE, « A lap joint simulant laboratory test method of aluminium alloys: A lap joint simulant laboratory test method », *Materials and Corrosion*, décembre 2015, p. 1512-1518

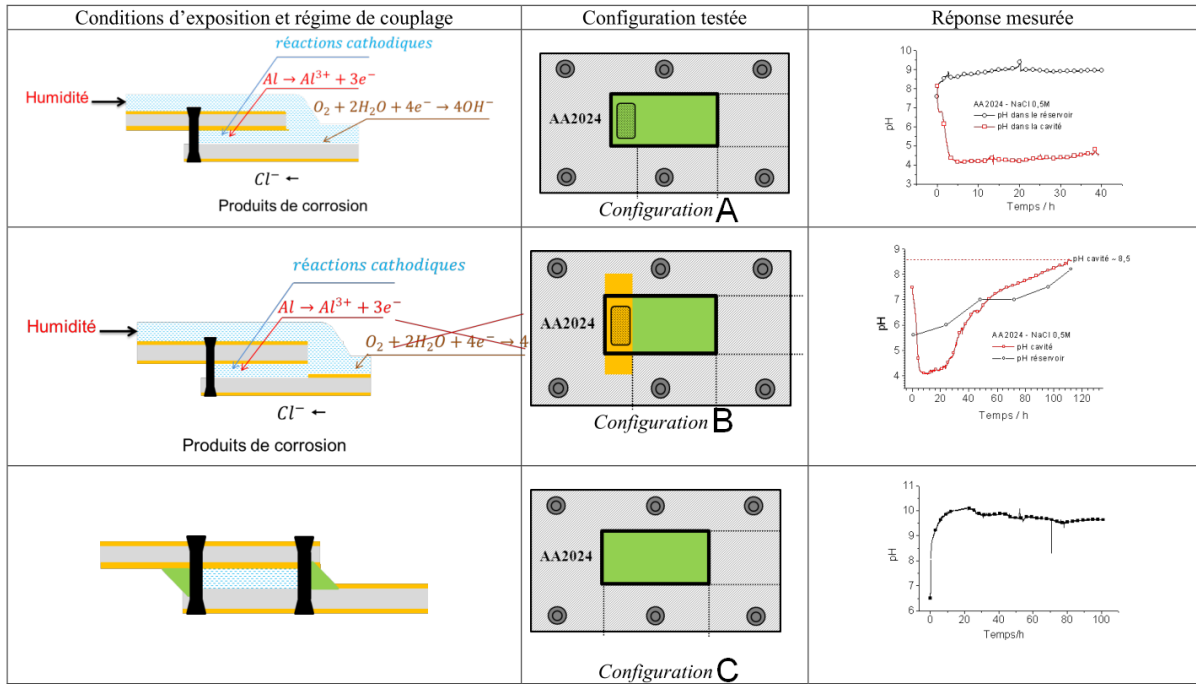
### III-2.1.1 Cavités instrumentalisées

C'est ainsi que des cavités mimant l'assemblage aéronautique réel ont été réalisés et calibrées à l'échelle du laboratoire afin de reproduire diverses conditions correspondant aux cas de corrosion rencontrés (LJSC, *lap joint simulant cavity*). Trois situations réelles ont ainsi pu être étudiées en conditions de corrosion libre : (figures III.4 et III.5)

- configuration « A » : cavité ouverte sur une surface d'alliage non revêtue ; cette situation peut résulter d'un défaut de peinture par exemple et d'un défaut d'obturation ;
- configuration « B » : cavité ouverte sur une surface d'alliage peinte, empêchant toute réaction électrochimique à l'extérieur ; cette situation correspond au seul défaut de l'obturateur ;
- configuration « C » : cavité totalement occluse ; cette situation peut provenir d'une surface extérieure de la cavité séchant plus rapidement que la surface intérieure, ou résulter du piégeage d'humidité par craquelure de l'obturateur puis auto-cicatrisation de celui-ci.



**Figure III.4** : représentation schématique de la cavité instrumentalisée (capteurs intégrés de pH et de potentiels), un réservoir permet le positionnement de l'électrode de référence et de la contre-électrode.



**Figure III.5** : synthèse des résultats de la méthodologie proposée des cavités instrumentalisées (LJSC, *lap joint simulant cavity*)

### III-2.1.2 Bilan des mesures et discussion

La méthodologie a permis d'identifier le pH comme paramètre le plus robuste pour simuler les conditions d'exposition. La configuration A autorisant le dépôt des réactions cathodiques sur la surface extérieure (réservoir) engendre un contraste important en terme de pH entre la cavité qui demeure acide et le réservoir qui s'alcalinise ( $\Delta pH \approx 4$  unités) [fig. III.5]. La configuration B permet de découpler la contribution du transport de masse de celle du couplage électrique, car les réactions cathodiques (ORR, HER) ne sont cette fois plus autorisées sur la surface extérieure alors que l'électroneutralité dans la cavité peut être contrôlée par le transport de masse en bouche (ions chlorures). Une acidification relativement au pH de départ se développe rapidement après 20 h avant que le pH ne devienne légèrement alcalin dans la cavité comme dans le réservoir [fig. III.5]. Une fois l'état d'équilibre atteint, l'attaque concerne la cavité dans son intégralité de façon assez homogène. Enfin, l'établissement d'un pH (mesuré au centre de la cavité) autour de 9,5-10 unités pH constitue le principal résultat de la configuration C [fig. III.5]. Le plateau observé après 20 h atteste que l'équilibre est atteint. Un autre suivi mené jusque 148 h fait lui apparaître une

déplétion progressive en liquide. Ce test confirme qu'en absence d'échanges entre l'intérieur et l'extérieur de la cavité la corrosion stoppera du fait de la déplétion en espèces oxydantes nécessaires à son moteur cathodique.

Au final, il apparaît que la conduite de ces trois séries d'expériences, réalisées en conditions de corrosion libre, est bien plus aisée que de précédents essais réalisés en conditions de contrôle potentiostatique où les données étaient erratiques du fait de la précipitation de produits de corrosion. Ce test de simulation a permis une analyse fiable du contrôle par le transport de masse et de la localisation des réactions. Le dispositif a pu être transposé à d'autres situations plus réalistes encore comme un cycle sec-humide (configuration A avec réservoir allant s'asséchant).

### III-2.2 Bilan des expériences numériques et discussion

Le second objectif était de tester l'application de modèles de transport réactif en milieu confiné pour voir s'il était possible de simuler les réponses mesurées expérimentalement et donc de prévoir l'évolution d'un tel assemblage sur le long terme.

Dans la limite des difficultés de résolution rencontrées sur des temps longs, il a été possible de valider par quelques simulations numériques les configurations A et C même s'il reste des questions importantes sur le choix des conditions aux limites en ce qui concerne la loi de dissolution de la semelle métallique. Néanmoins, l'exploitation en termes d'endommagement (i.e. dissolution du métal de la cavité) reste délicate même si l'évaluation par simulation numérique confirme sa distribution dans le cas d'essais en potentiel libre en présence de couplage et sa localisation dans le cas d'essais additionnels réalisés en mode potentiostatique (non présentés).

Il importe surtout de noter que les simulations obtenues doivent être prises comme une base de réflexion, permettant de confirmer certaines tendances. Les conditions aux limites utilisées restent loin d'être en capacité de simuler la réalité complexe des conditions d'assemblage. Celle-ci s'explique par le fait que très vite l'électrolyte dans la cavité devient diphasique voire triphasique (précipitation, dégagement gazeux).



On retiendra donc comme encourageant le fait que l'on puisse simuler par l'expérience et par le calcul le comportement de la cavité hermétique, situation de loin la plus représentative. Le milieu emprisonné tendra donc plus vers une alcalinisation que vers une acidification d'autant plus que la nature même des tôles assemblées et des conditions d'exposition seront proches de la réalité à savoir de tôles peintes donc électriquement isolantes et une évaporation de l'électrolyte du côté « réservoir » (fig. III-4).

### *III-3 Corrosion microstructurale par tranchée*

Cette section est adossée au projet SICORAL <sup>46</sup> complémentaire du projet SICOM. Les résultats couvrent un volet instrumental avec la réalisation d'une expérience de pistolet à hydroxydes pour mimer la corrosion par tranchée,<sup>47</sup> et un volet numérique avec la validation par un modèle de transport réactif.<sup>48</sup> Ce dernier est le fruit des travaux de thèse de Claire Sorriano.<sup>49</sup> J'en résume ici les principaux résultats.

#### III-3.1 Expérience du pistolet à hydroxydes

Dans cette expérience, un montage SECM a été utilisé pour générer une alcalinisation afin de promouvoir la dissolution locale d'un film mince d'aluminium en mimant la présence d'une particule intermétallique sur laquelle se déroule l'ORR. La cellule utilisée est représentée à la figure III.6. Brièvement, le corps de cellule est composé d'un polymère et l'échantillon y est monté horizontalement. Un bipotentiostat est utilisé pour polariser les deux électrodes de travail : (i) l'ultramicroélectrode (UME) en Platine de diamètre 25  $\mu\text{m}$  positionnée à proximité (entre 25 et 29  $\mu\text{m}$  selon les essais) de l'interface électrolyte/Al (ORR générée), et (ii) le film d'aluminium d'épaisseur 200

---

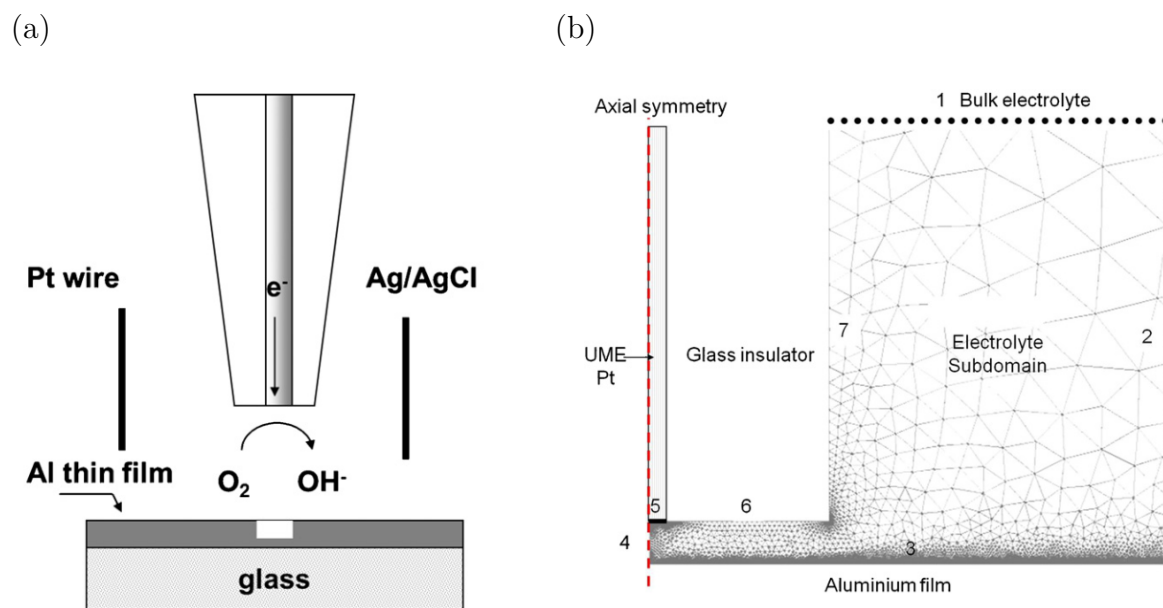
<sup>46</sup> Programme ANR (n°05-RNMP-003)

<sup>47</sup> R. OLTRA, **A. ZIMMER**, C. SORRIANO, F. RECHOU, C. BORKOWSKI, et O. NEEL, « Simulation of pH-controlled dissolution of aluminium based on a modified Scanning Electrochemical Microscope experiment to mimic localized trenching on aluminium alloys », *Electrochimica Acta*, août 2011, p. 7038-7044

<sup>48</sup> C. SORRIANO, R. OLTRA, **A. ZIMMER**, B. VUILLEMIN, B. VUILLEMIN, et C. BORKOWSKI, « Microstructural corrosion of aluminium alloys: a predictive finite element model based on corrosion-mimicking experiments: An FEM model of microstructural corrosion of aluminium alloys », *Surface and Interface Analysis*, octobre 2013, p. 1649-1653.

<sup>49</sup> thèse, EIC LICB, C. SORRIANO, 2009-2012, codirection R. OLTRA, B. VUILLEMIN

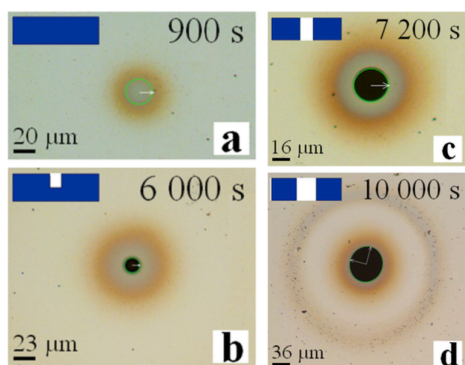
nm déposé par PVD sur substrat de verre (maintenu dans une région à courant de passivité stabilisé). Les films ont été prétraités pendant 3 s dans un bain de soude dilué (0,25 mM). Pour l'expérience numérique correspondante, la géométrie utilisée pour modéliser la pointe de SECM avec le logiciel COMSOL Multiphysics est présentée à la figure III.6b où les dimensions caractéristiques sont indiquées en légende. Parmi les hypothèses du modèle de transport réactif, il est à noter le recours à une loi de dissolution de l'aluminium dépendante du pH.



**Figure III.6** : expérience du « pistolet » à ions hydroxydes utilisé pour générer localement une alcalinisation : (a) montage du microscope électrochimique (SECM) et (b) maillage de la portion du système modélisée par méthode aux éléments finis (FEM), de frontières aux dimensions suivantes : #2 : 1 mm, #3 : 1.125 mm, #4 : 30  $\mu\text{m}$ , #5 : 12,5  $\mu\text{m}$ , #6 : 125  $\mu\text{m}$

**Le montage SECM a permis d'obtenir un endommagement localisé continu et reproductible de l'aluminium.** La figure III.7 présente les observations optiques après l'interruption de l'expérience pour quatre durées. **Une période d'incubation chimique a été identifiée et vérifiée par un modèle numérique à l'état stationnaire** (activation de l'aluminium dans un volume très localisé sous l'UME). Dès 6000 s (fig. III.7b) le basculement dans une étape de propagation est effectif, des clichés supplémentaires de la face opposée indiquent des trous cylindriques débouchant dès 7200 s (fig. III.7c). En assumant une forme cylindrique, qui est observée en pratique,

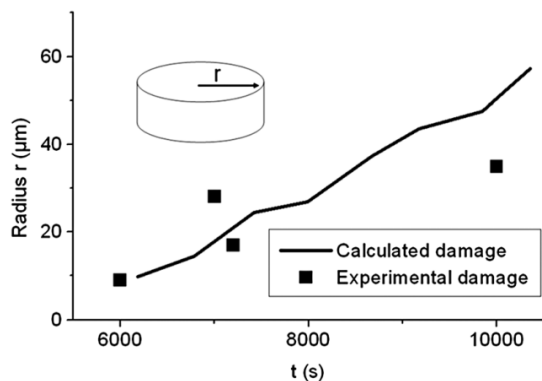
une loi de dissolution apparente peut être déduite de l'évolution de ce dommage, exprimée en terme de volume dissous par unité de temps (fig. III.8a, points). Le même résultat peut être déduit de la simulation numérique de l'expérience (fig. III.8a, trait) : un relatif bon accord est observé entre les deux approches conduisant à un taux de l'ordre de  $150 \text{ ng/cm}^2/\text{s}$ , en accord avec les valeurs de pertes de masse surfaciques de Prior et Keir à pH neutre [201].



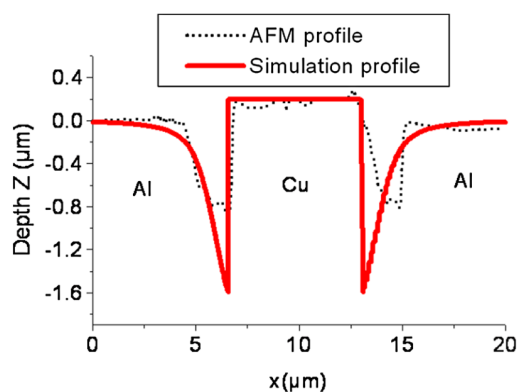
**Figure III.7** : illustration de la formation de l'endommagement après arrêt de l'expérience SECM à différents temps (a-d). Les inserts schématisent les vues en coupe des trous cylindriques observés.

### III-3.2 Expérience de sillon autour d'une particule isolée de Cuivre

Le modèle a été validé sur une autre géométrie, à savoir la dissolution autour d'une particule pure de Cuivre isolée (cathode) dans une matrice d'aluminium. Le recours à la technique de la microcellule électrochimique a permis d'appliquer un potentiel à la particule désirée et d'observer un endommagement reproductible. Celui-ci a été estimé par AFM et confirmé par le modèle de transport réactif (fig. III.9).



**Figure III.8** : comparaison des rayons expérimental et calculé de l'endommagement cylindrique créé par l'expérience du « pistolet » à hydroxydes décrit à la figure III.6



**Figure III.9** : comparaison des profils expérimental et calculé du sillon créé autour d'une particule de Cuivre isolée après 15 min de polarisation à  $-0,8 \text{ V/ECS}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 0,1 M}$

### *III-4 Conclusions*

Ce chapitre s'est intéressé aux simulations « analogiques » comme numériques de processus de corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 rencontrés dans l'industrie aéronautique. Au niveau expérimental, le premier cas mimé était la corrosion d'un élément structurel d'un assemblage aéronautique par joint de recouvrement à l'aide de cavités instrumentalisées. Le second cas reproduit était la corrosion par creusement de sillon à l'aide de deux expériences menées par des techniques électrochimiques locales. Dans les deux cas, les expériences ont validé des endommagements reproductibles permettant donc une confrontation avec un calcul.

Au niveau des expériences numériques, le bilan est plus contrasté. Les deux cas étudiés illustrent le niveau de raffinement nécessaire mais aussi les limites de telles simulations par modèle de transport réactif. Parmi les points à retenir, il faut noter que la prise en compte d'une loi de dissolution de l'Aluminium dépendante du pH a été décisive dans les deux cas. On notera aussi que les conditions de corrosion libre, plus réalistes, sont les plus compliquées à résoudre sur des temps longs de plusieurs dizaines d'heures.

Dans le premier cas, si toutes les configurations expérimentales testées n'ont pu être reproduites par le calcul, la situation la plus représentative de cavité occluse qui s'alcalinise à long terme l'a été convenablement. Parmi les limites, l'endommagement quantitatif reste délicat à simuler, de même qu'il est difficile de voir comment introduire des valeurs discriminantes dans les paramètres d'entrée pour l'étude d'autres alliages d'aluminium.

Dans le second cas, l'endommagement réalisé par le « pistolet » à hydroxydes sur un film d'Aluminium a pu être correctement reproduit, de même que celui réalisé autour d'une particule cathodique isolée, confirmant la dissolution électrochimique induite par chimie de la matrice avoisinante. Le modèle de sillon devra être validé au-delà des premières étapes et intégrer la présence de chlorures par exemple et la prise en compte de produits de corrosion pour représenter la propagation de ce type de corrosion.

## IV. Projets scientifiques

Fort des méthodologies développées dans mon thème principal de recherche (II), je propose d'aborder dans un premier temps trois nouvelles actions de recherche s'inscrivant en continuité directe de problématiques investiguées jusqu'ici (fig. IV.1). Souhaitant poursuivre au-delà mon implication dans le couplage avec la technique de l'ellipsométrie spectroscopique, toujours en lien avec un contrôle *operando* de la réactivité de surface de matériaux/interfaces mais en débordant du seul cadre électrochimique, je proposerai alors une action plus prospective qui pourrait amener à de futures collaborations.

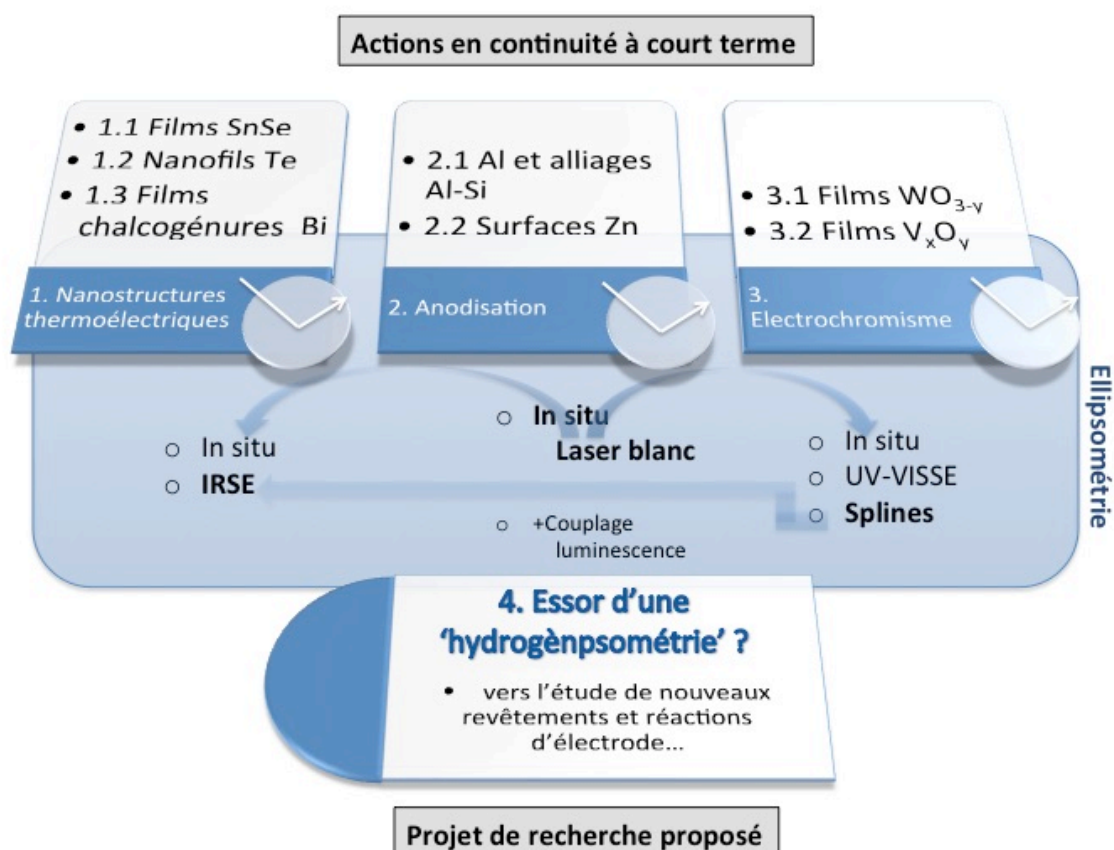


Figure IV.1 : structure des actions de recherche envisagées

## *IV-1. Trois actions de recherche à court terme en continuité*

Parmi les actions en cours ou en passe de l'être, on trouve de nouveaux systèmes ou nouvelles problématiques de recherches menées jusqu'à présent à savoir : l'électrocristallisation de semi-conducteurs thermoélectriques, l'étape d'anodisation conventionnelle du traitement d'anodisation micro-arc et l'étude de systèmes colorés en particulier de systèmes électrochromes.

### IV-1.1 Nanostructures thermoélectriques

L'action 1 proposée s'inscrit dans l'objectif général de synthèse électrochimique de nouveaux matériaux thermoélectriques de l'équipe *Chimie et Electrochimie des Matériaux*. Cette première action est scindée en trois volets.

#### ***IV-1.1.1 Couches minces de SnSe***

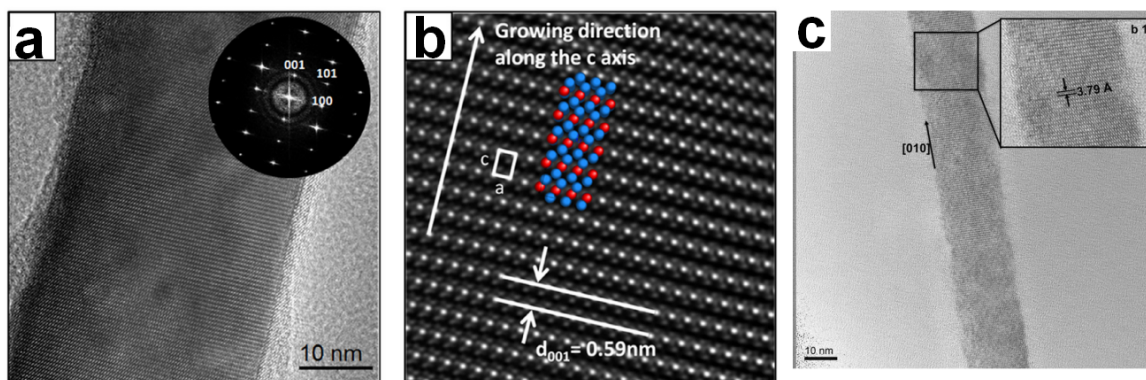
Un premier volet d'étude abordera la caractérisation *ex situ* de couches minces de séléniure d'Etain, composé pour lequel des performances thermoélectriques remarquables ont été relevées [202,203]. Si la valeur du gap reste débattue [204], une valeur dans le proche IR rendrait très attractive toute la méthodologie développée sur la famille des chalcogénures de Bismuth. Les premières études s'appuieront sur les développements actuels concernant la synthèse électrochimique de SnSe<sup>50</sup>. En outre, la caractérisation *in situ* pourra être ultérieurement envisagée si le volet *ex situ* est concluant.

#### ***IV-1.1.2 Nanofils de Te***

Un second volet s'intéressera à des nanofils de Tellure monocristallins à haut facteur de forme obtenus en milieu liquide ionique basse température [205]. Leur qualité cristalline est illustrée à la Figure IV.2a-b et on peut noter la proximité avec celle obtenue par synthèse biogénique représentée à titre de comparaison (fig. IV.2c). L'application visée est l'intégration de systèmes type cœur-coquille ainsi que des films hybrides inorganiques-organiques à partir de ces nanofils de Tellure, systèmes en mesure d'apporter un surcroît d'efficacité thermoélectrique.

---

<sup>50</sup> Thèse en cours, CEM IJL, M. DE VOS, 2018-2021, direction N. STEIN.



**Figure IV.2** : (a, b) images HRTEM et FFT de nanofils de Te synthétisés par électrochimie [205] et (c) image HRTEM de nano-bâtonnets de Te biogéniques [206]

Le travail envisagé s'inscrit dans l'analyse des propriétés de nanostructures qui soulève de nombreux défis métrologiques. D'après la littérature [207–212] confirmée par de premiers essais menés au laboratoire,<sup>51</sup> la plage d'absorption dans le visible et l'UV serait à privilégier pour un contrôle morphologique des structures. De manière complémentaire un essai d'analyses collectives de nanofils en suspension est prévu au courant de cette année chez Horiba Scientific qui a développé une nouvelle cellule ellipsométrique à prisme pour l'étude de colloïdes [213]. Cette étude s'appuiera sur les derniers développements de l'équipe en matière de synthèse en milieu liquide ionique<sup>52</sup>.

#### *IV-1.1.3 Films minces de la famille des chalcogénures de Bismuth*

En collaboration avec Mickaël Gilliot du LISM qui poursuit le développement de son propre code de calcul de splines contraintes [214], comme déjà illustré dans le domaine du visible avec le système électrochrome à base de l'oxyde de tungstène, nous proposons d'étudier un système qui permette d'envisager l'extension de ce code dans l'IR. La modélisation de la fonction diélectrique de chalcogénures de Bismuth pourrait ainsi servir de support pour débiter cette action en revisitant nos anciennes données exploitées initialement par une approche combinant des lois de dispersion. Par ailleurs, plusieurs raisons nous confortent dans ce choix de ré-exploration de films de la famille de composés de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  :

<sup>51</sup> A. ZIMMER, S. LEGEAI, L. THIEBAUD, L. BROCH, N. STEIN, Congrès Matériaux 2018, Strasbourg, 19-23 novembre 2018; et mémoire de stage M2, CEM IJL, N. KANA, 2019, tutrice S. LEGEAI

<sup>52</sup> Thèse en cours, CEM IJL, K. AL HOKAYEM, 2019-2022, codirection N. STEIN, S. LEGEAI

- la collaboration débutée dans le cadre d'un projet I-Link CSIC-CNRS avec Olga Caballero de l'IMN (Madrid) nous permet de disposer de nouvelles couches électrochimiques de ternaires (Bi-Te-Se) à caractériser ;
- la collaboration académique non financée initiée avec Thierry Girardeau de l'Institut P' (Poitiers) pour la fourniture de spectres IRSE dans l'attente d'un nouvel ellipsomètre IR à Metz<sup>53</sup> ;
- enfin le contexte actuel dans la communauté ellipsométriste où cet outil de modélisation supplémentaire pourrait susciter un engouement eu égard au besoin d'amasser des preuves expérimentales de l'existence de la nouvelle classe de matériaux des isolants topologiques dont les composés chalcogénures V-VI s'avèrent être des archétypes [215] (voir nota bene ci-dessous).

*N.B.* Des travaux récents sur le composé lamellaire modèle  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [216] ont distingué l'ellipsométrie pour étudier les effets topologiques de surface qui nécessitent des mesures associées aux transitions de bandes. L'analyse de la fonction diélectrique a révélé de subtils effets de redistribution en fonction de l'épaisseur des couches et ouvre la voie d'un support à de futurs calculs de structures de bandes pour ces matériaux.

#### IV-1.2 Anodisations

La seconde action poursuit l'élaboration de couche d'oxyde par plasma électrolytique avec l'équipe *Surface et Interface, réactivité chimique des matériaux* de l'IJL (Delphine Veys-Renaux et Emmanuel Rocca) sur deux autres systèmes métalliques qui prennent de l'ampleur dans ce type de revêtement céramique :

- il s'agit d'une part des **alliages de fonderie Al-Si** en milieu silicate. Si les investigations du comportement à l'anodisation de solutions solides d'alliages ont reçu un intérêt considérable, l'anodisation d'alliages contenant des phases intermétalliques secondaires l'est moins [217–219] ;

---

<sup>53</sup> Projet CPER MEP : matériaux - énergie – procédés Axe Nouveaux matériaux écologiquement durables



- d'autre part il s'agit de **surfaces de Zinc** pour palier la tenue à la corrosion longue durée du fait de standards environnementaux orientant la recherche vers des solutions sans réactifs toxiques. Là aussi, si l'anodisation de zinc a déjà été amplement étudiée à bas potentiel pour d'autres applications, très peu d'études concernent son étude à haut potentiel et au-delà du potentiel de rupture diélectrique [220,221].

Dans les deux cas, il s'agira de progresser dans la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les mécanismes d'anodisation aboutissant au claquage diélectrique, en réinvestissant la méthodologie déployée sur l'alliage de magnésium AZ91D. De manière analogue, les études s'effectueront en régime continu simple pour une analyse plus compréhensible des comportements électrochimiques et en milieu alcalin pour ajuster au mieux composition et taux de croissance des couches anodiques [92].

Pour se faire, des études préliminaires en cours de dépouillement ont débuté sur de l'aluminium pur anodisé jusque 80 V durant mon CRCT. Pour le zinc, il s'agira de compléter les premiers stades mis en avant dans le cas d'une anodisation en milieu alcalin [222] en focalisant la première étape d'anodisation contrôlée par la diffusion à l'état solide des ions oxyde sous l'effet du champ électrique qui se poursuit jusque vers 150 V avec oxydation de l'eau soutenue. Il sera intéressant de voir dans quelle mesure le montage avec laser blanc permettra de suivre cette interface ainsi perturbée. Enfin, il est à signaler qu'un couplage supplémentaire a été rendu possible sur le banc de mesure avec la possibilité de suivre le phénomène d'électro- ou de galvano-luminescence<sup>54</sup>. Celui-ci est observé dans certaines conditions sur métaux valves, et n'est plus trop documenté depuis les travaux en 2012 d'un groupe de l'université de Belgrade [223]. Son étude pourrait servir à explorer certains « phénomènes de désexcitations » pour peu que l'approche de la tension de claquage soit possible sans dommage ni pour la cellule de couplage ni pour l'échantillon, ce qui reste à démontrer.

---

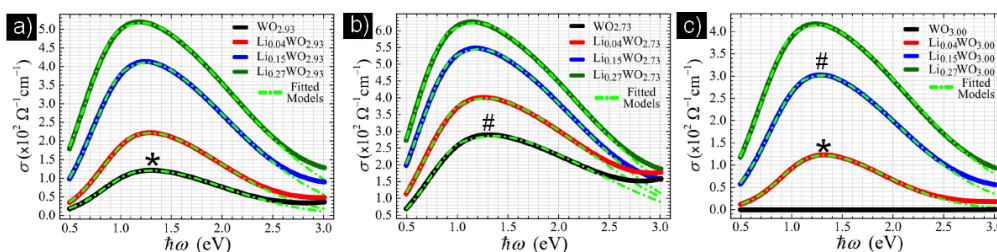
<sup>54</sup> Adaptation de la cellule de couplage réalisée avec Laurent Broch (LCP-2AMC) et José-Manuel Lopez (UFR SciFA)

### IV-1.3 Systèmes colorés

Enfin l'action 3 proposée s'inscrit dans la poursuite de l'étude de systèmes électrochromes, scindée en deux volets.

#### IV-1.3.1 Poursuite de l'étude de films de $WO_{3-y}$

La première partie de cette action sera dédiée à l'approfondissement du rôle de la sous-stoechiométrie dans le contrôle de la coloration dans les films de trioxyde de tungstène  $WO_{3-y}$  amorphes obtenus par pulvérisation cathodique magnétron réactive dans l'équipe *Propriétés Optiques et Electriques des couches Minces pour l'Energie* de l'IJL (David Horwat et Eric Tillous), et en collaboration également avec Mickaël Gilliot du LISM. En effet, la déficience en oxygène de telles couches désordonnées va influencer leurs propriétés électriques, optiques et de transport [224]. S'agissant des spectres optiques l'obtention de valeurs de sous-stoechiométries suffisamment contrastées pourrait nous permettre de souligner le rôle des lacunes d'oxygène comme Triana et al. l'ont fait sur le système  $Li_xWO_{3-y}$  en montrant l'effet équivalent de lacunes  $V_{O^+}$  et de l'intercalation d'ions Lithium sur la quantité d'ions  $W^{5+}$  [143] (fig. IV.3).

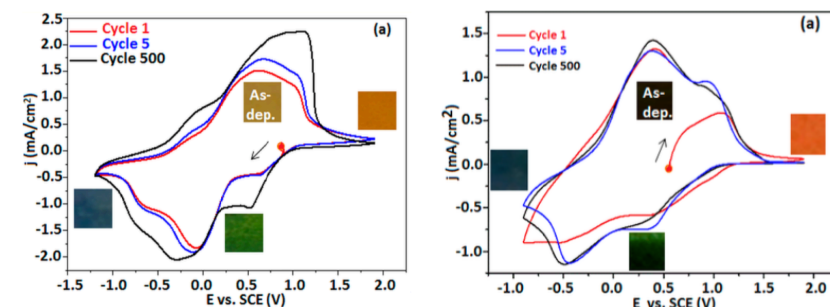


**Figure IV.3 :** (a-c) spectres de conductivité optique expérimentaux et ajustés par le modèle de Bryskin pour différents films  $Li_xWO_{3-y}$  (d'après [143]). Les symboles '\*' et '#' montrent la similitude entre certains spectres (films stoechiométriques lithiés et films sous-stoechiométries non lithiés)

#### IV-1.3.2 Extension à l'étude de films de type « $VO_x$ »

La seconde partie de cette action sera consacrée à percer plus avant l'origine des colorations multiples obtenues dans un autre système de référence pour des applications électrochromes, celui à base d'oxydes de Vanadium. Une collaboration académique non financée a été initiée avec Aline Rougier et Issam Mjejri de l'ICMCB (Pessac) pour

étudier la lithiation de films d'écriture générique «  $\text{VO}_x$  » en apportant notre approche polaronique utilisée pour la sodiation de films de type  $\text{WO}_x$ .



**Figure IV.4** : voltampérogrammes cycliques de films de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (gauche) et  $\text{V}_2\text{O}_3$  (droite) en milieu lithié (vitesse de balayage 20 mV/s) mettant en évidence l'état brut de synthèse (As-dep.), les deux états réduits (vert, bleu) et l'état oxydé (orange) [225]

En effet, le phénomène à l'origine du mécanisme d'électrochromisme en deux étapes de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (orange à vert, puis vert à bleu dans le sens de la lithiation, voir Fig. IV.4) reste débattu. Les mêmes colorations ont été observées par leur équipe sur des films obtenus par diverses routes (« Dr Blade », pulvérisation cathodique conventionnelle et HiPIMS) mais aussi de manière plus inattendue à partir de films de  $\text{V}_2\text{O}_3$ , ou encore de films amorphes de  $\text{VO}_x$  ( $x=1,5 ; 2$ ) [225–227]. Des investigations laissent à penser que les trois couleurs accessibles soient associées avec deux voire trois degrés d'oxydation des ions Vanadium. Ainsi une analogie pourrait être envisagée pour chiffrer la présence des états +III, +IV et +V du Vanadium à la manière des états +IV, +V et +VI du Tungstène dans  $\text{WO}_x$ .

#### IV-2. Projet de recherche

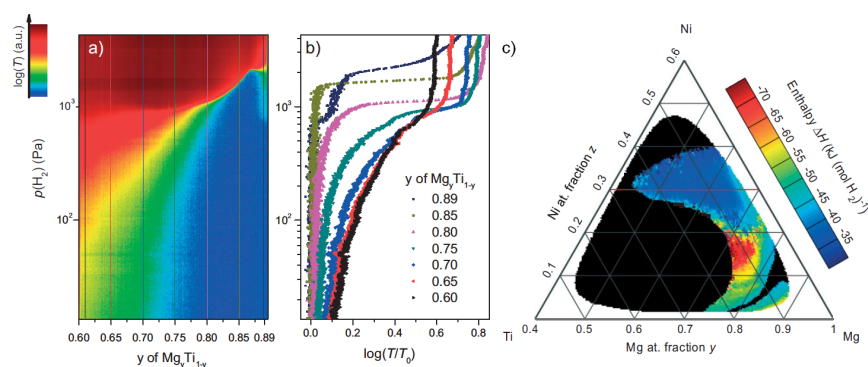
Dans le domaine des énergies renouvelables le développement de nouvelles solutions impulse un effort important de recherche fondamentale pour identifier et comprendre les mécanismes physico-chimiques sous-jacents de propriétés parfois (souvent) combinées de matériaux fonctionnels. Dans le secteur de l'hydrogène, il en a par exemple découlé l'émergence d'une méthodologie originale de type combinatoire à base de monitoring optique proposé par un groupe de la Vrije Universiteit Amsterdam [228], baptisée « hydrogénographie » (cf. IV-2.1), qui permet de cribler l'absorption

d'hydrogène dans un métal par mesure de transmittances. Faisant des émules telle l'« oxynitrogénographie » pour le monitoring d'oxynitrides de Tantale pour les réactions de *water splitting* [229], cette méthodologie est actuellement scrutée par la communauté ellipsométriste avec le possible essor d'une « hydrogènsométrie », que je proposerai d'aborder avec cette action plus à risque (cf. IV-2.2).

#### IV-2.1 Contexte de l'hydrogénographie

Depuis les années 2000, le développement de systèmes mobiles de stockage réversible de l'hydrogène a drainé de nombreuses recherches comme dans l'automobile : hydrogène liquide, hydrures métalliques et adsorption physique [230]. Pour les aspects thermodynamiques relatifs à la formation de nouveaux hydrures à partir d'hydrogène moléculaire par exemple, l'approche standard consiste à synthétiser des échantillons massifs et à suivre leurs réactions d'hydrogénation via des techniques volumétriques ou gravimétriques afin d'enregistrer des isothermes pression-concentration pour remonter à leurs enthalpies de formation. Cette approche présente l'inconvénient de multiplier les essais pour toutes les compositions chimiques investiguées. Le recours à des couches minces est devenue une alternative intéressante car leur nanostructure peut être contrôlée par les conditions de dépôts. Du fait des faibles quantités de matière et de larges surfaces, la diffusion et l'échauffement local sont minimisés, les cinétiques rapides et le temps de mesure s'en trouve fortement diminué. De plus, un grand nombre de compositions peuvent être déposées sur un même substrat en recourant à une approche combinatoire, et le fort contraste optique observé par hydrogénation dans le cas du Magnésium a conduit à l'émergence de l'hydrogénographie [228]. Outre des cartographies de l'absorption-désorption sur des centaines de compositions d'alliages métalliques visés (cas du système Mg-Ti, fig. IV.5a), il est ainsi possible de remonter à leur stabilité grâce aux isothermes (fig. IV.5b) dans le but d'identifier de manière accélérée une composition optimum attractive pour une application de stockage mobile par exemple (cas du système Mg-Ni-Ti, fig. IV.5c).

De son côté, le Max Planck Institut a pour sa part étudié des méta-surfaces de Magnésium à l'aide de mesures de réflectance pour suivre la génération de couleurs plasmoniques [231] et le suivi des cinétiques d'effacement/restauration via la transformation de phase entre Mg et MgH<sub>2</sub> qui ouvre de nombreuses applications : afficheurs colorés (nanopixels), stockage de données, cryptographie. Au delà de ces deux exemples, il est à noter que la présence d'une transition métal-isolant n'est pas requise pour ce type de suivi et donne là un caractère universel à l'hydrogénographie (cf. contrastes de structure électronique observés dans les systèmes boranate [tout isolant] ou Pd-H [tout métallique]).



**Figure IV.5** : illustration de l'hydrogénographie : avec le système Mg<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub> (a) log de la transmittance fonction de la pression en H<sub>2</sub> et de la fraction en Mg durant l'hydrogénation (b) isothermes pression-transmittance pour différentes compositions ; et le système Mg-Ni-Ti : (c) enthalpies déterminées par les pentes des graphiques de Van't Hoff de chaque pixel ainsi monitoré. Des valeurs comprises entre -30 et -48 kJ/mol H<sub>2</sub> sont ciblées pour une application de stockage mobile [228,232].

#### IV-2.2 Une carte à jouer pour l'ellipsométrie ?

En 2019 Maria Losurdo [233] a publié de premières investigations par ellipsométrie des cinétiques d'hydrogénation de systèmes à base de Magnésium (méta-surfaces comme nanoparticules encapsulées). L'avantage concurrentiel de l'ellipsométrie sur des mesures optiques plus usuelles (i.e. de multiples propriétés d'intérêt extractibles vs R/T) a été dernièrement rappelé lui conférant un rôle prometteur dans le challenge de l'économie de l'hydrogène, résumé pour l'occasion par le terme « hydrogenopsométrie »<sup>55</sup>.

<sup>55</sup> M. LOSURDO « Potential and perspective of ellipsometry in materials science », Keynote, Congrès ICSE-8, Barcelone (31/5/19)

Quel que soit le futur matériau ou nanostructure envisagé, si de l'ellipsométrie *in situ* par réflexion sur une gamme étendue de longueurs d'ondes se doit d'être proposée pour suivre par exemple un processus d'hydrogénation-déshydrogénation, il faudra déjà s'attacher à définir avec soin les conditions expérimentales/métrologiques favorables à la détection du contraste optique correspondant (type d'hydrogénation, qualité de l'interface optique, etc.). Ensuite, à la manière de la démarche combinatoire poursuivie pendant mon séjour postdoctoral,<sup>56</sup> il s'agira pour moi d'être à même de proposer des modèles corrélant caractéristiques et cinétiques d'un matériau pour répondre aux besoins formulés dans cette communauté tels mettre en avant un design, progresser dans une sélection de matériaux, ou contribuer à améliorer une forme de stockage. Les domaines d'application déjà couverts par l'hydrogénographie fournissent une liste non exhaustive de pistes à explorer pour identifier un système et des équipes susceptibles d'être intéressées par une démarche impliquant une ellipsométrie de couplage (couches catalytiques encapsulantes Pd/Mg-Ni pour l'adsorption d'hydrogène [234], matériaux d'électrode pour les batteries de type MgX [235], revêtements intelligents commutables pour collecteurs solaires avec Mg-Ti [236], etc.).

### *IV-3. Conclusion*

Pour résumer, en parallèle aux actions 1 à 3 déjà lancées, ma priorité sera d'avancer sur les contours de l'action 4 (fig. IV.1) en me saisissant des opportunités de méthodologies présentées dans la littérature pour démarcher et susciter de nouvelles collaborations sur le terrain d'un couplage ellipsométrique, avec ou donc *sans* interface électrochimique. Comme tout projet, il sera amené à évoluer en fonction des moyens de financement et d'investigations auxquels j'aurai accès dans l'environnement incertain que sera le mien eu égard à mon projet de mobilité. Néanmoins le réseau de collaborations que je me suis constitué devrait me permettre de m'adapter et de poursuivre des travaux en lien avec la communauté ellipsométriste.

---

<sup>56</sup> **A. ZIMMER**, S. VAN GILS, M. DE MEYER, G. HUYBERECHTS, H. TERRYN, J. PAUL « High throughput methodologies for screening of thin films », Congrès WSE-5, Deux-Ponts (03/03/09)

## V. Annexes

### V-1. Actions ponctuelles de recherche

#### V-1.2 Electrodeposition et caractérisation de films de Tellure

La première action a concerné le monitoring optique d'une synthèse électrochimique de films de Tellure en milieu citrate, permettant d'augmenter sensiblement la solubilité des ions Tellure du bain d'électrolyse et par là même d'envisager un processus de dépôt accéléré [237]. Une étude préliminaire a été initiée avec la convergence de compétences entre d'une part (i) mes travaux sur l'électrocrystallisation du tellure de bismuth et le développement du banc de couplage multiple et (ii) celles du professeur Remigiusz Kowalik (université AGH) sur le système du Tellure lors de son séjour en 2017.<sup>57</sup> Nonobstant la qualité *ex situ* des films obtenus dans des conditions plus respectueuses de l'environnement ( $3 < \text{pH} < 5$ ), la signature optique *in situ* de dépôts UPD (*under potential deposition*) s'est révélée être non triviale. Parmi les verrous identifiés, on peut citer le qualité de préparation de surface à apporter au substrat EQCM (électrode de travail) et le recours à une source lumineuse de rapport signal sur bruit amélioré.

#### V-1.3 Caractérisation de polyélectrolytes assemblés couche par couche

La seconde action a eu pour objet la modification de surface de membranes commerciales utilisées pour la séparation industrielle de catalyseurs dilués par nanofiltration en collaboration avec Halima Alem-Marchand de l'équipe Nanomatériaux et santé de l'IJL. La modification permettant des propriétés de séparation améliorées a consisté en une activation par plasma froid et l'assemblage couche-par-couche (20-50 nm) de polyélectrolytes sur le dessus des membranes. Quatre paires ont été utilisées, à savoir PAH/PAA, PAH/PSS, PDDA/PAA, et PDDA/PSS, pour recouvrir la membrane de type poly(diméthylsiloxane). L'ellipsométrie *ex situ* a été utilisée pour contrôler la morphologie des assemblages composites formés sur wafers de Silicium (10 bicouches).<sup>58</sup>

---

<sup>57</sup> R. KOWALIK, N. STEIN, C. BOULANGER, **A. ZIMMER**, « Analysis of new results on environmentally friendly electrodeposition of Te thin films », 3<sup>rd</sup> e-MINDS Workshop, COST, Barcelone, (25-27 octobre 2017)

<sup>58</sup> M. MORSHED, **A. ZIMMER**, L. BROCH, H. ALEM, D. ROIZARD, « PDMS membranes modified by polyelectrolyte multilayer deposition to improve OSN separation of diluted solutes in toluene », Separation and Purification Technology, 237, (2020) 116331

*V-2. Bibliographie sélective*





# Growth Mechanism during the Early Stages of electrodeposition of Bismuth telluride films



Alexandre Zimmer<sup>a,b,1,\*</sup>, Laurent Broch<sup>b</sup>, Clotilde Boulanger<sup>a</sup>, Nicolas Stein<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, UMR 7198 CNRS, 1 Bd Arago CP 87811, F-57078 Metz Cedex 3, France

<sup>b</sup> LCP-A2MC, Institut Jean Barriol, Université de Lorraine, 1 Bd Arago CP 87811, F-57078 Metz Cedex 3, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 March 2015

Received in revised form 29 May 2015

Accepted 31 May 2015

Available online 3 June 2015

### Keywords:

In-situ ellipsometry

nucleation

electrocrystallization

first steps of electrodeposition

bismuth telluride

## ABSTRACT

An optical-electrochemical study on the initial stages of bismuth telluride ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) electrodeposition onto gold substrate is presented in this work. Numerical methods were applied on both electrochemical and optical data to obtain the relevant kinetic parameters from electrocrystallization theoretical equations and ellipsometric models in order to describe this system in the relevant 0–15 seconds range. The in-situ ellipsometry and electrodeposition analysis reveals a three-step mechanism. After an induction time including the double layer charge, the formation of a monolayer of tellurium is highlighted, followed by the adatom surface diffusion. Then, the growth of three-dimensional  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crystallites is observed according to a progressive nucleation and a linear growth rate. Experimental and theoretical details about each technique are given and analyzed.

©2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nowadays it is a challenging requirement in a great number of devices in the field of energy to achieve a finer control of morphology of thin film components in regard of their respective efficiency maximizing research efforts. In this purpose, in situ characterization techniques are of helpful interest, especially in situ real time visible spectroscopic ellipsometry that is a nondestructive surface-sensitive metrology tool [1]. For solar cells, such control can concern heterostructure devices based on sputtered  $(\text{Ag,Cu})(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films [2], where in situ ellipsometry can monitor the nucleation, coalescence, and grain or bulk growth processes together with an access to an optical composition or particle size fingerprint and will constitute a prospective way for tunable optical properties e.g. band gap engineering.

In the same way, complex electrolyte/electrode interfaces which exist during electrochemical processes in liquid media can also be studied by in situ ellipsometry. Recent examples were given by Prato et al. [3] who distinguished over- and under-potential deposition regimes (OPD and UPD, respectively) of copper electrodeposition on gold substrate or by Ahlers et al. [4] who studied the macroscopic properties of a collagen film on a gold substrate evidencing a change of water content during the

potential induced adsorption process. In addition to in situ ellipsometry, simultaneous recording of gravimetric data through the use of a synchronized electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) has been proposed by our group for the purpose of studying the electrodeposition (ECD) of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films in aqueous medium [5,6]. Similar approach was used by Rodenhausen et al. for the monitoring of ultra-thin organic layers [7].

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and related materials are the best thermoelectric material operating at room temperature [8]. Due to their limited efficiency, efforts are made to enhance their transport properties through nanostructuring [9]. Thus, superlattices could be an attractive way as proven by the results of Venkatasubramanian [10]. Among the methods synthesizing  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films, ECD appears as an interesting low cost approach with high growth rate [11]. However the electroplating of compact thin films with the targeted composition of binary or ternary compounds remains challenging due to three dimensional and non-epitaxial growth modes. The most promising results were obtained by Zhu et al. [12,13] thanks to the Electrochemical Atomic Layer Epitaxy technique in the UPD regime but exhibiting low growth rate in contrast with the OPD mode.

In that context, we have investigated the first steps of electrocrystallization of bismuth telluride in order to have a better understanding of the OPD growth mechanism. Alternatively to conventional in situ approaches like Scanning Tunneling Microscope, the used methodology was to study jointly the evolution of the optical response, the gravimetric data and the current transient, when operated in the potentiostatic mode with a fixed cathodic potential value applied to the electrode.

\* Corresponding author.

E-mail address: [alex.zimmer@ellipsometrie.fr](mailto:alex.zimmer@ellipsometrie.fr) (A. Zimmer).

<sup>1</sup> Permanent address: ICB UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Av. A. Savary, BP 47870 F-21078 Dijon Cedex, France

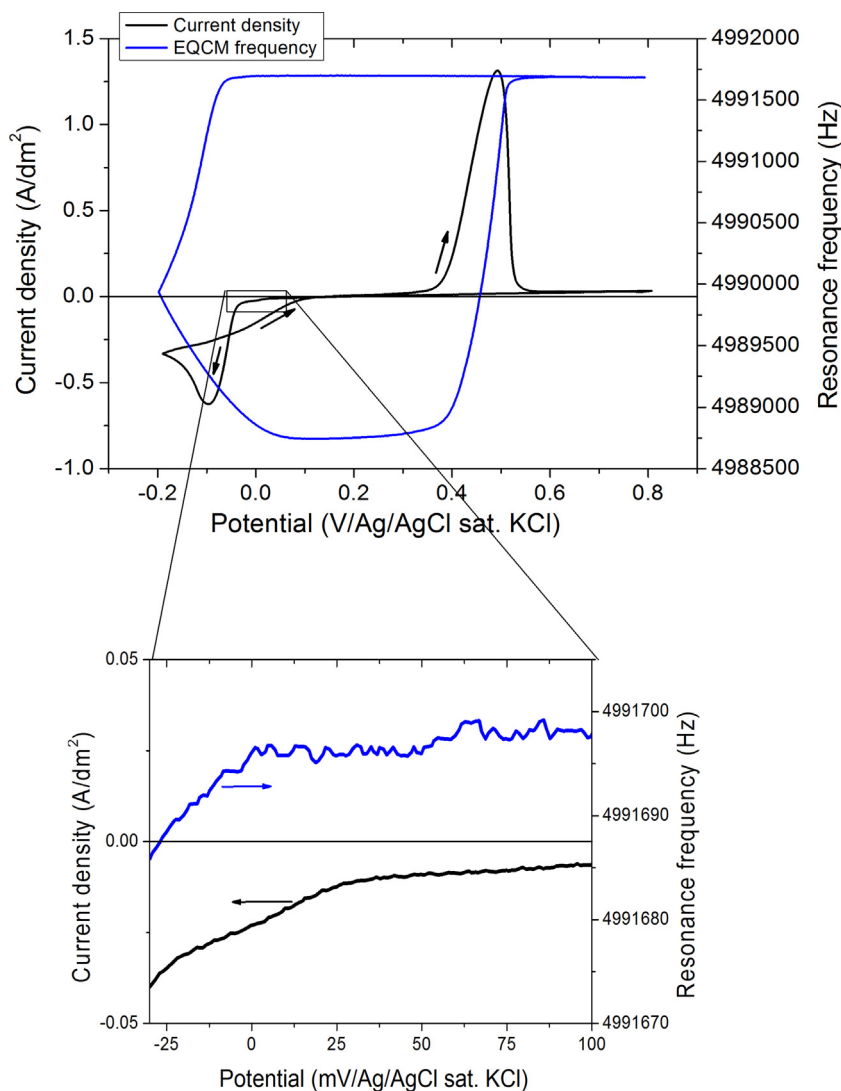
## 2. Experimental

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films were electroplated using an homemade setup that combines the monitoring of simultaneous electrochemical, gravimetric, and spectroscopic ellipsometric parameters [5,14]. Spectroscopic ellipsometry (SE) measures the changes in the polarization state between incident and reflected light on the samples. The measured values are the  $\psi$  and  $\Delta$  ellipsometric angles. They are related to the ratio of the Fresnel amplitude reflection coefficients of the sample,  $r_p$  and  $r_s$ , respectively for p-polarized (parallel to the plane of incidence) and s-polarized light (perpendicular to the plane of incidence) by fundamental ellipsometric equation [15]:  $r_p/r_s = \tan\psi \exp(i\Delta)$ .

For each monitoring we measured the spectroscopic ellipsometric angles through  $\tan\psi(\lambda)$ ,  $\tan\Delta(\lambda)$  in the spectral range 450–700 nm, the current response  $I$  at applied voltage  $E$ , and the frequency  $\Delta f$  of an EQCM. For the sake of clarity and readability, the usual terminology  $\Psi(\lambda)$ ,  $\Delta(\lambda)$  will be used in the rest of the text. Integrating times were of 70, 30 and 160 ms for ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ), ( $I$ ,  $E$ ) and  $\Delta f$ , respectively. The measurements are performed at angle of incidence of  $66.38^\circ$ . Recently Broch et al. [14] proposed a new

upgrade of the initial rotating compensator ellipsometer [5] of particular interest, which provides ellipsometric spectra free from systematic errors yielding a better trueness in extraction of dynamic fitted parameters. More details are given in ref. [14].

The electrolyte concentrations were fixed at  $[\text{Bi}^{3+}] = [\text{HTeO}_2^+] = 10 \text{ mM}$  in  $1 \text{ M HNO}_3$  medium. All potentials were measured and expressed related to the reference electrode (KCl saturated Ag/AgCl electrode, Bioblock). The syntheses were conducted at fixed applied potential of  $-25 \text{ mV}$  to obtain the required binary stoichiometry [16–20]. The growth times were fixed to 60 s. EQCM sensors, composed of gold films evaporated on glass (5 MHz AT-cut quartz from Maxtek, Inc., Ref. P/N 149238-1) were chosen as working electrodes exposing a  $S = 1.37 \text{ cm}^2$  surface area in a  $\sim 100 \text{ cm}^3$  volume of electrolytic solution. The gravimetric sensors were calibrated, exhibiting a sensitivity of  $37.9 \text{ Hz}/\mu\text{g}$ , whereas their measured surface roughness was inferior to  $10 \text{ nm}$  (rms). The counter electrode was made of platinum. The monitoring was made at room temperature. Prior to each electrodeposition the gold surface was electrochemically cleaned in a solution of  $0.1 \text{ M HClO}_4$  by cycling 50 times between oxygen and hydrogen evolutions at  $10 \text{ mV/s}$ .



**Fig. 1.** Cyclic voltammogram of the Au EQCM electrode recorded at  $100 \text{ mV/s}$  in solution containing  $10 \text{ mM Bi}^{3+}$ ,  $10 \text{ mM HTeO}_2^+$  and  $1 \text{ M HNO}_3$  ( $\text{Bi/Te}=1$ ) with simultaneous EQCM resonance frequency  $f$  on the right axes. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

### 3. Results

#### 3.1. Preliminary study: Cyclic voltammetry

A typical voltamperogram is shown in Fig. 1 (left axis, black curve) obtained on a gold EQCM electrode. Corresponding resonance frequency variation is also displayed (Fig. 1, right axis, blue curve). The voltamperometric response by cycling the potential from ca. +220 to –180 mV indicates that growth is under kinetic or mixed control in the potential range from ca. –25 to –50 mV and is diffusion-limited at potentials negative to ca. –75 mV. A shift towards more negative potentials will cause solvent reduction. During the reverse scan, the anodic dissolution of the electrodeposited material occurs at +500 mV, as proven by the presence of a typical asymmetric anodic peak. At –60 mV a current loop between the forward and the reverse direction indicates that deposition on gold substrate is initiated by an overpotential driven nucleation process. The simultaneously recorded resonance frequency  $f$  displays a hysteresis shape, where the final value of  $f$  is equal to the initial value. Thus this behavior confirms that the cyclic voltammetry is related to a totally reversible cathodic deposition/anodic dissolution process.

During the initial cathodic scan a weak shoulder is observed in the +30 mV / –20 mV potential range (insert in the Fig. 1). Below 0 V, it appears that this signal is followed by a first decrease of the resonance frequency. Both signals suggest that a preliminary mass uptake takes place. The time shift between the current and the

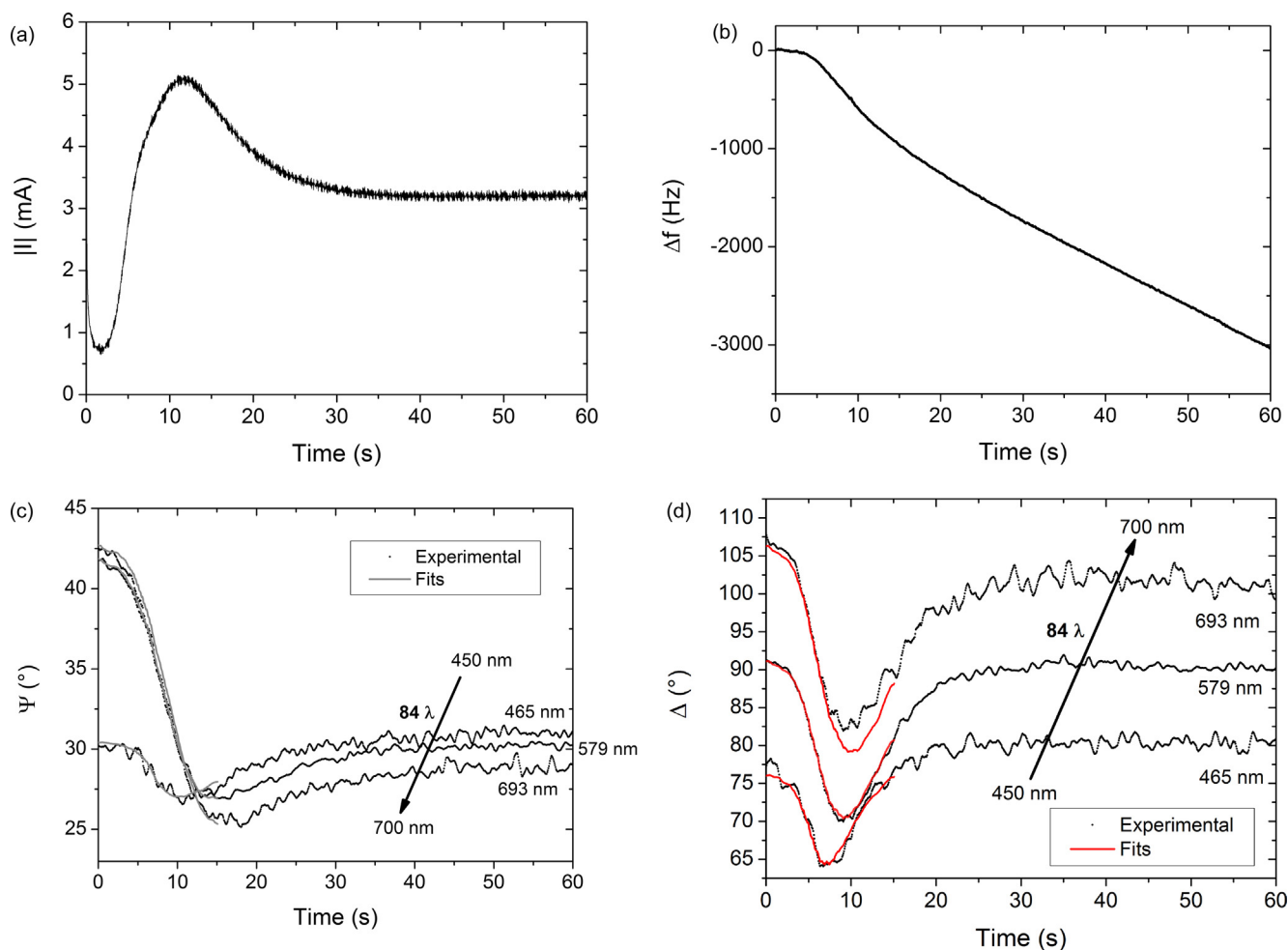
gravimetric data is probably due to the limited resolution of the used quartz microbalance. From the literature, some authors claim that the first step in the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  deposition process involves the reduction of  $\text{HTeO}_2^+$  adsorbed onto the electrode to produce Te [21,22]. Moreover, from the literature data, UPD peaks are observed on Au (111) substrate at +350 mV and –80 mV [23–25]. Thus we can assign this peak around 0 V to UPD of Te preceding the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bulk deposition at –25 mV. This hypothesis will be reinforced by the growth analysis in the discussion section.

#### 3.2. Potentiostatic deposition: Raw data

A brief description of the raw monitoring data is given here. Separate analyses of each evolution will be performed in the following sections and finally concomitantly confronted in Section 4, in order to access a self-consistent mechanism for the early stages of bismuth telluride growth.

The electrodeposition process began when the potential  $E = -25$  mV was applied at time  $t = 0$  s (Fig. 2). Firstly concerning the absolute current  $|I|$ , it follows an initial sharp decay and increases then progressively to reach a maximum at 11.5 s (Fig. 2a) before slowly decreasing and leveling off over 30 s. This chronoamperometric transient feature is characteristic of nucleation and diffusion-limited growth and would be consequently analyzed in Section 3.3.

The frequency variation  $\Delta f$  is very small in the first seconds (Fig. 2b), in the limit of the quartz detection limit. Then a



**Fig. 2.** Evolution vs. time (s) of simultaneously recorded growth-monitoring parameters: (a) absolute current  $|I|$  (mA) for 1.37 cm<sup>2</sup> area, (b) EQCM frequency variation  $\Delta f$  (Hz), experimental and fitted ellipsometric angles (c)  $\Psi$  (°) and (d)  $\Delta$  (°) at three wavelengths on 84 available wavelengths (applied potential  $E = -25$  mV/Ag/AgCl sat. KCl).

significant mass uptake ( $\Delta m$ ) takes place in form of a nonlinear behavior in contrast with previous report operated under galvanostatic condition and with surfactant compound [6]. Linear behavior is observed after a period of  $\sim 20$  s, which is probably linked to linear growth rate as expected for classical cathodic electrodeposition regime. A focus on the 15 first seconds will be carefully performed in Section 3.4.

Finally, the ellipsometric angles  $\Psi$  and  $\Delta$  vary continuously whatever the wavelength (Fig. 2c and d) from initial values corresponding to a gold surface at  $t=0$  s to a bulk bismuth telluride layer at  $t=60$  s. The angles vary in a huge manner in the time range 0–15 s where an adequate fitting procedure will provide us access to morphological parameters of the layer growth (Section 3.5).

### 3.3. Analysis of current transients

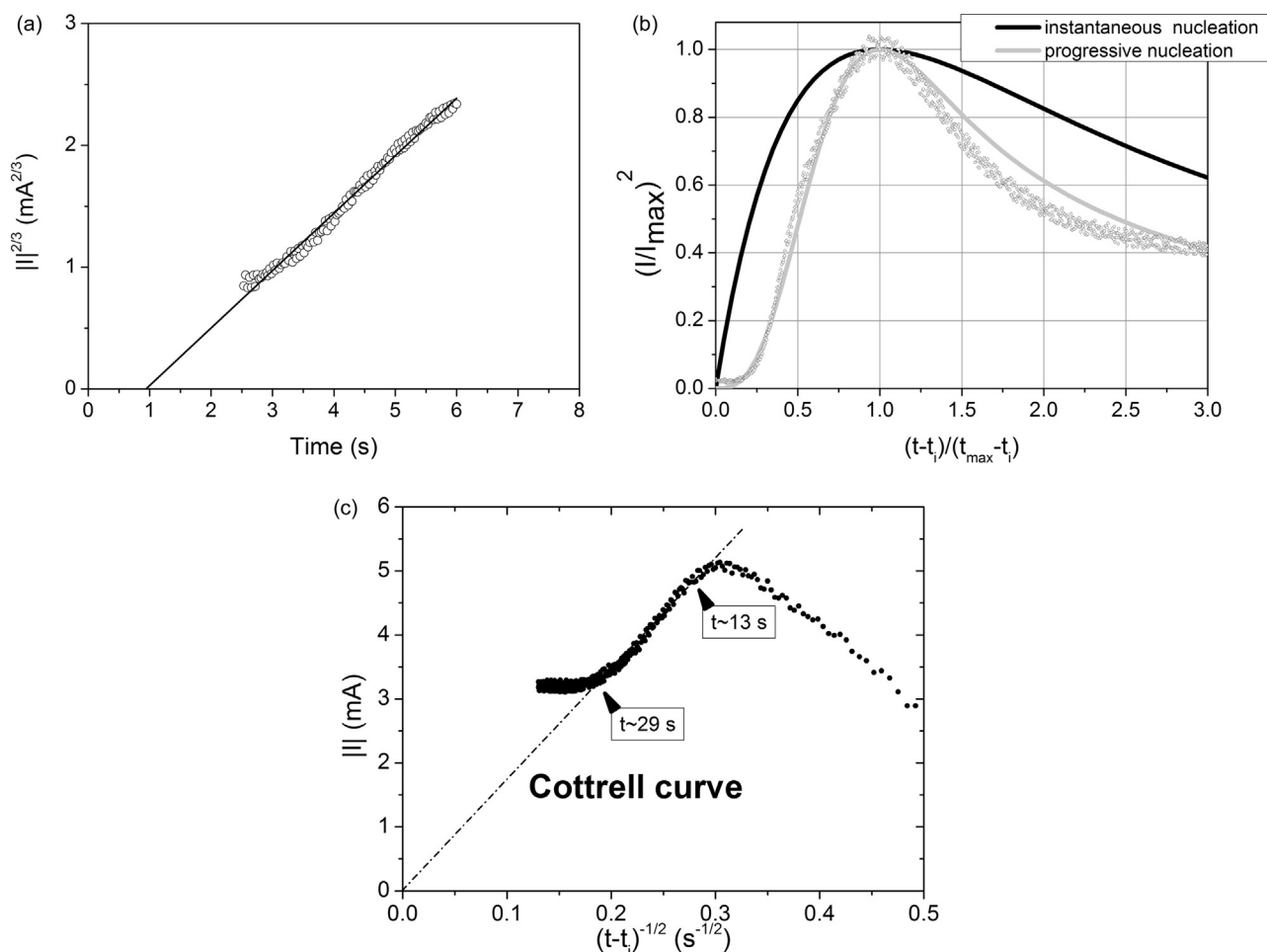
A standard chronoamperometric approach is proposed in this section. A typical potentiostatic current transient issue of the monitoring of the electrodeposition of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  onto Au electrode is represented in Fig. 2a, where the shape is characteristic of a nucleation-diffusion growth mechanism [26]. At the beginning, the current decays with a high time constant, which is too important to be assigned only to the double-layer charging current (see further discussion below). Then the current increases due to the three-dimensional growth of nuclei which enhances the active surface area. The current passes through a maximum ( $t_{\text{max}}, I_{\text{max}}$ ) during the coalescence process and decreases to reach a final

plateau of stable limiting current, indicating a linear diffusion of the cationic precursors to the electrode.

The aforementioned characteristic features occur not immediately at applied potential but after an induction time as mentioned by several authors (as Torrent et al. [27] with lead chloride and sulphate electrocrystallisations on a lead amalgam substrate or Ballesteros et al. [28] with copper electrocrystallisation onto nickel substrate). This period can correspond to an initial electrochemical reaction and could be managed with the dedicated theoretical frameworks [29–33] e.g. in form of the intercept of the corresponding  $|I|^{2/3}$  vs.  $t$  plot. Fig. 3a presents such analysis in the case of bismuth telluride, which corresponds with the rising portion of the transient in Fig. 2. The value of the induction time ( $t_i$ ) is found to be close to 1 s.

Consequently the experimental current transients were corrected of the induction time in the following analyses. In Section 4, this first stage will be discussed in regards with the other studied parameters.

At times  $t > t_i$  diffusion areas overlap and theory of Scharifker and Hills [34] gives diagnostic relationships between normalized current and time. Corresponding dimensionless and time corrected experimental current transients have been plotted in Fig. 3b (points). The comparison with theoretical transients based on the aforementioned models is made by computing the following equations:



**Fig. 3.** (a) Plot of the rising part of the transients in Fig. 2a in coordinates  $|I|^{2/3}$  vs.  $t$ . (b) Comparison of the theoretical dimensionless plots for instantaneous (dark line) and progressive nucleation (light line) to the experimental data (open symbols) of nucleation of bismuth telluride from solution consisting of 10 mM  $\text{Bi}^{3+}$ , 10 mM  $\text{HTeO}_2^+$  and 1 M  $\text{HNO}_3$  ( $\text{Bi}/\text{Te}=1$ ) at  $-25$  mV/Ag/AgCl sat. KCl. (c) Plot of the transients in Fig. 2a in coordinates  $|I|$  vs.  $(t-t_i)^{-1/2}$ : the dashed line only serves as eye-guidelines (Cottrell behavior).

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{(t-t_i)/(t_{\max}-t_i)} \left\{ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left( \frac{t-t_i}{t_{\max}-t_i} \right) \right] \right\}^2 \quad (1)$$

for 3D instantaneous nucleation, or

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{(t-t_i)/(t_{\max}-t_i)} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3367 \left( \frac{t-t_i}{t_{\max}-t_i} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (2)$$

for 3D progressive nucleation.

It appears clearly that the experimental data are close to those of a progressive nucleation growth (Fig. 3b, gray line) instead of those of an instantaneous nucleation growth (Fig. 3b, dark line).

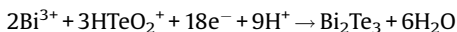
Fig. 3c shows a linear regime in the current vs  $1/\sqrt{(t-t_i)}$  representation between 13 and 29 s according to the Cottrell equation and corresponding to a diffusion-controlled process of the cationic precursors, which are gradually depleted in the vicinity of the electrode. Finally, above 30 s, current data points reach a plateau, where natural convection effect occurs due to changes in solution density at the working electrode surface. If some models can be numerically solve to finely take such correlation into account [35], this process results de facto in the formation of a diffusion layer with a defined thickness.

### 3.4. Analysis of EQCM data

The evolution of the frequency  $\Delta f$  during deposition is related to the mass uptake  $\Delta m$  according to the Sauerbrey equation:

$$\Delta f = -K \Delta m \quad (3)$$

This relationship is valid for compact and smooth film with no damping effect [36]. Therefore the nonlinear behavior in the time range 5–15s (Fig. 2b) could be due to a non-covering electroplated layer. The calculated mass from EQCM data is compared with that obtained from coulometric charge  $\Delta Q = \int I(t) dt$  in the Fig. 4. This analysis is based on the following cathodic electrochemical reaction:



Allowing the determination of the theoretical mass uptake, called coulometric mass, assuming a faradic yield equal to 100%

and according:

$$\frac{\Delta Q M}{18F} = \Delta m \quad (4)$$

Where M is the molar mass of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $800.76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and F is the Faraday constant ( $96485 \text{ C/mol}$ ). From the Fig. 4, it appears that the EQCM mass is superior to the coulometric one and the deviation between data leads to decrease with time, leading 5% of difference at 60 s. This difference can be explained by the accuracy of the sensitivity of the calibrated EQCM sensor or by the coulometric efficiency of the electrochemical reaction. However the works in the literature data concerning the electroplating of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  agree on a high faradic yield of around 100% [37]. Additional explanation of such mass deviation could be due to the deposition of Bi-rich phase Bismuth telluride film but the used electrochemical parameters (applied potential and bath composition) have been already widely used in the literature, leading to Bi/Te atomic ratio of 2/3 in the film [16,18–20].

### 3.5. Analysis of SE data

Previous works provide the dielectric function of electroplated thin films of the binary chalcogenide alloys  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  ( $-0.2 < x < 0.2$ ) in a large spectral range [37,18]. Infrared ex situ analyses allow accessing to electronic properties e.g. highlight of band gap balance between shrinkage and broadening effects of this narrow bandgap semiconductor [37,38]. Due to the absorption peak energy located at near infrared, the visible dielectric functions show a monotonous trend in both  $n(\lambda)$  and  $k(\lambda)$  spectra with no strong dependence on stoichiometry [18]. We showed therein that the optical indexes can be correlated with initial surface states, implying to use finely determined constants – i.e. that take into account a possible surface roughness [18,39] and synthesis conditions – to fulfill a straightforward analysis.

For the growth of the layer in the time range 0–60 s, we have used a three-phase kinetic model with acidic electrolyte, deposit layer, and gold substrate (Fig. 5). To handle the deposit layer, the model determines two fitted parameters including:

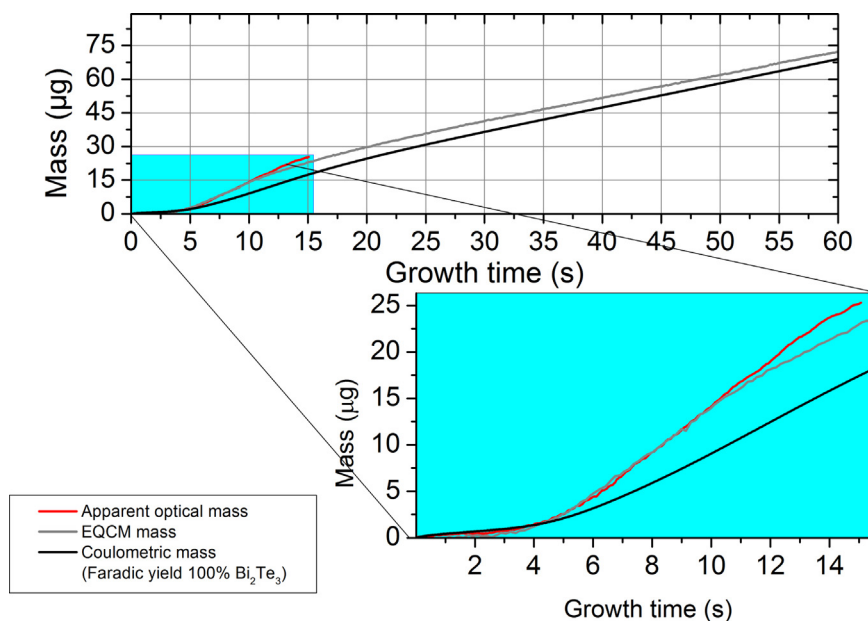
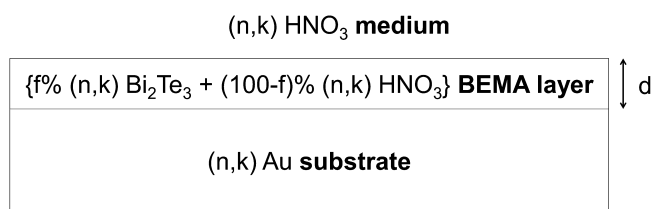


Fig. 4. Comparison of the theoretical mass vs time curve (Faraday's law, black line) with the experimental EQCM mass (Sauerbrey's law, grey line) and the apparent optical mass (best ellipsometric fit, red line). Optical data are limited to 0–15 s (insert). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 5.** Optical model used for spectroscopic ellipsometry interpretation corresponding to a single chalcogenide film on a polished substrate. The model contains two parameters: the thickness  $d$  of the layer and the chalcogenide volume fraction  $f$  (used gold, medium and bulk chalcogenide optical indexes  $n$  and  $k$  are displayed in Appendix).

- (i) the mixture of a  $f$  %-volume fraction of bulk chalcogenide material and  $(100-f)$ % of acidic electrolyte according the Bruggeman Effective Medium Approximation (BEMA) [40]:

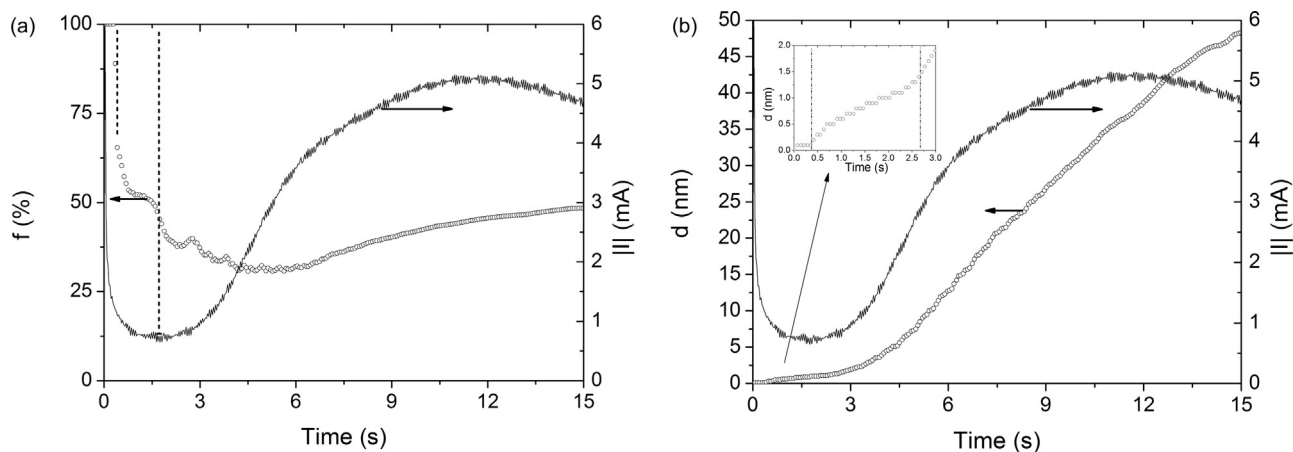
$$f \frac{\epsilon_{\text{material}} - \epsilon}{\epsilon_{\text{material}} + 2\epsilon} + (100-f) \frac{\epsilon_{\text{electrolyte}} - \epsilon}{\epsilon_{\text{electrolyte}} + 2\epsilon} = 0 \quad (5)$$

With  $\epsilon_{\text{material}}$ ,  $\epsilon_{\text{electrolyte}}$  and  $\epsilon$  the dielectric functions for one phase (bulk chalcogenide material), the other phase (acidic electrolyte) and the mixture, respectively.

- (ii) the thickness  $d$  of the layer.

DeltaPsi2<sup>®</sup> software with dynamic module was used for kinetic fitting procedures [41]. All the three model components (electrolyte, layer, and substrate) were supposed to have optical indexes ( $n$ ,  $k$ ) which can vary with wavelength in the 450–700 nm wavelength range but not with time. The optical indexes of the electrolyte were taken from literature data in similar acidic medium [6] (Fig. A.1). It is important to mention that both gold and bulk chalcogenide indexes need to be determined prior to each dynamic fit, in order to take into account their respective surface states and consequently to fit properly with the experimental data. Thus it was necessary to extract ellipsometric spectra at the beginning and at the end of the deposition. In practice for gold, these spectroscopic measurements of the initial immersed gold substrate were used to calculate its pseudo-optical indexes (Fig. A.2). For the bulk bismuth telluride, a wavelength-by-wavelength fit was performed taking into account the surface roughness (Fig. A.3).

It should also be noted that the high  $k$  values of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  imply that the deposited chalcogenide layer could act as a semi-infinite medium as soon as the layer exceeds a threshold value. In this case the described kinetic model would be irrelevant.



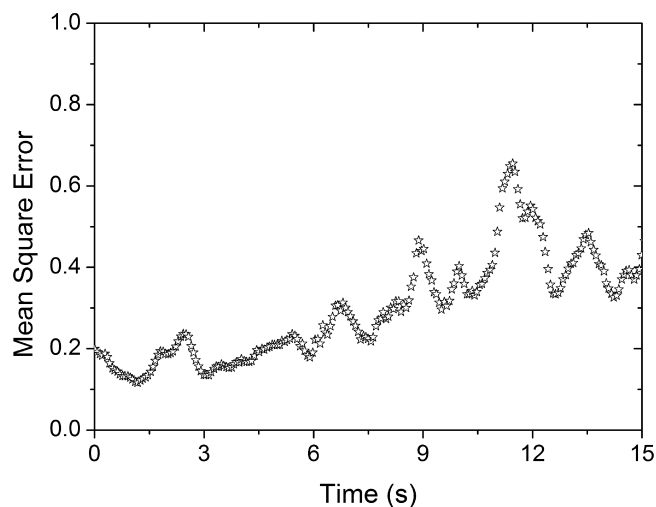
**Fig. 6.** Evolution of BEMA (a) layer-material fraction  $f$  and (b) thickness  $d$  during the first 15 s of electrodeposition. Values of absolute current  $||I||$  for this duration are reported on both rights axes.

The parameters of the optical model were determined by minimizing the mean square error (MSE) defined as:

$$MSE = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N [(\Psi_i^c - \Psi_i^e)^2 + (\Delta_i^c - \Delta_i^e)^2] \quad (6)$$

Where 'c' stands for the calculated and 'e' for the experimental ellipsometric angles. For these computations, the number of experimental points  $N$  was equal to 84. Fig. 6a and b (open circles) shows the fitted data of  $f$  and  $d$  parameters over the first fifteen seconds of deposition.

Corresponding experimental and calculated ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) spectra match quite well with mean square error values between 0.1 and 0.7 (Fig. 7). Both fitted  $f$  and  $d$  data are compared with the recorded current (lines Fig. 6a and b) and it appears that the evolution of all parameters seems to be concomitant. From zero to 350 ms material fraction shows a 100% value whereas the thickness is constant at 1 Å, yielding no physical meaning (Fig. 6a and insert of Fig. 5b). Above 350 ms, high material fraction value reduces to a minimum around 30% at 5 s followed by a smooth increase up to ~50% at  $t=15$  s. In the same time, determined thickness (Fig. 6b) presents two successive regimes: (i) a first one between 0.35 s and ~3 s where the thickness increases weakly up to 1.5 nm followed by (ii) a linear increase of the thickness according a growth rate equals to 280 nm/min for  $t > 3.8$  s.



**Fig. 7.** MSE values vs. time of the corresponding optical model, detailed in Fig. 5.

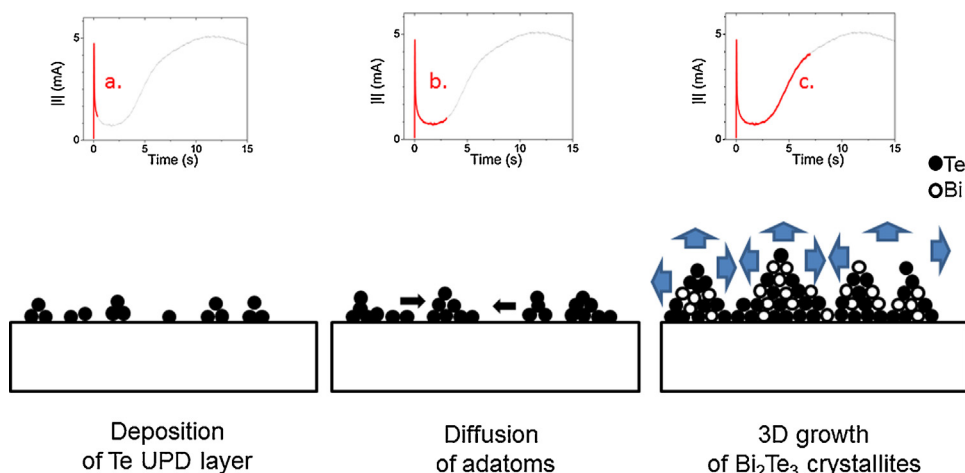


Fig. 8. Schematic illustration of the growth mechanism. Black disks represent the Te atoms, and the white disks represent the Bi atoms.

Lastly, the plot of apparent optical mass (Fig. 4) – defined as  $\rho Sfd = \Delta m$  with  $\rho = 7.86 \text{ g/cm}^3$  the bulk density [42] – is in complete agreement with the EQCM  $\Delta m$  data in the ten first seconds, confirming the accuracy of the used optical model.

#### 4. Discussion

The transport properties of chalcogenide bismuth telluride electroplated coatings are essentially due to their morphology and crystallinity and then to their associated electrocrystallisation process. By compiling the information from all the data, we propose the following scenario of the very early stages of this process according three main steps: (Fig. 8)

- (i) *Induction time* –Firstly a large decay of current transient is observed with no mass uptake detected by EQCM. Concomitantly fitted parameters traduce no optical change of the analyzed surface, whereas the analysis of chronoamperometric transient proves an induction time of 1 s. This step can be not only due to the charge of double layer, typically of several tens of ms for a metal in an electrolyte, but also to additional initial electrochemical reaction without any mass uptake.
- (ii) *UPD formation of Te* –Above 350 ms current falls less quickly, and reaches a minimum near 1.5 s. Based on optical parameters, a cross evolution between  $f$  and  $d$  is observed: when material fraction follows a quasi-monotonous decrease from ca. 70% to 40%, thickness progressively increases up to 1.5 nm ( $t \sim 3$  s). These evolutions may be correlated to the growth of an ultra-thin layer followed by a surface diffusion of adatoms coalescing in small three-dimensional crystallites (TDC).

Care must be paid that such thickness level cannot be attributed to bismuth telluride which has a rhombohedral structure with lattice constants of hexagonal single crystal  $a = 4.3852 \text{ \AA}$  and  $c = 30.4830 \text{ \AA}$  [43]. From the literature UPD of Te is claimed [22,23,25]. We provide hereafter some calculations about this hypothesis. Theoretical derivation of one monolayer (ML) of Te provides a mass ( $m_{\text{ML}}$ ) of  $0.717 \text{ \mu g}$  and a Coulomb quantity ( $Q_{\text{ML}}$ ) of  $2.167 \text{ mC}$ . Considering additional available data, coulometric integration of the current transient, from 0.35 s to 2.94 s leads to  $Q_{\text{exp}} = 2.14 \text{ mC}$  which is in good agreement with  $Q_{\text{ML}}$ . Then we detect an EQCM frequency variation of 22 Hz indicating a well agreement with  $m_{\text{ML}}$  at which a frequency variation of 26.9 Hz corresponds (Fig. 2b). This result is corroborated by the work of Nicic et al. [25], who studied the UPD mechanism of Te by CV from acidic solution

containing  $\text{HTeO}_2^+$  alone. Their results show unambiguously the formation a dense monolayer of Te on Au(111), which is also observed in this work.

- (iii) *Formation and growth of 3D islands* –Above  $\sim 3$  s a net current rises up to  $\sim 3 \text{ mA}$  which is linked to the increase of the active surface corresponding to the growth of the TDC. Such a clear change of regime is coherent with the 3D continuous nucleation of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  according electrocrystallization theory. This observation is correlated with the increase of the material fraction and the thickness of the layer over 5 s.

Above 11.5 s starts the coalescence ( $|I_{\text{max}}| \sim 5 \text{ mA}$ ), the material fraction tends towards 50% and thickness continues to evolve over 35 nm values together with the decrease of current. Note that the optical model should then be modified with the addition of a top layer roughness (BEMA) plus a compact under layer. However, the application of such duplex model has not been found relevant here due to the aforementioned limits of material light penetration.

#### 5. Conclusions

The early fifteen seconds stages of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  electrodeposition were in-situ monitored by combining simultaneous chronoamperometric, gravimetric (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance frequency-mass uptake) and spectroscopic ellipsometric

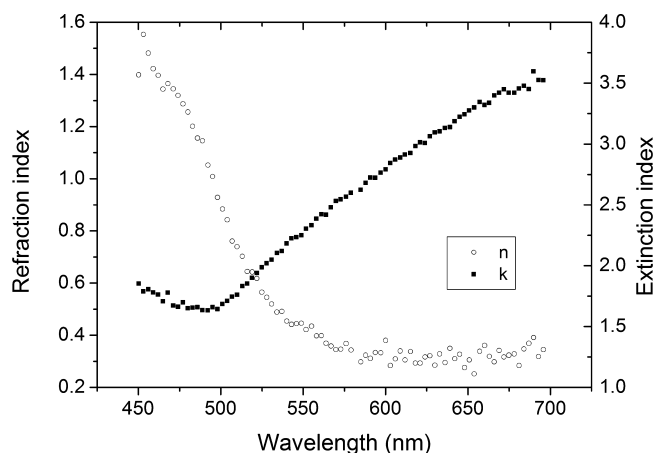


Fig. A1. Optical constants of the gold substrate (commercial polished evaporated  $\sim 100 \text{ nm}$  thick sample). Values are calculated from in situ spectroscopic ellipsometric measurements by analytical inversion of fundamental ellipsometric equation.

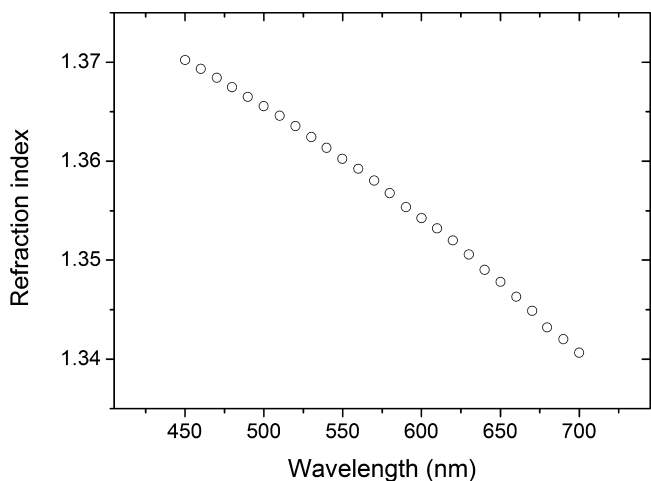


Fig. A2. Optical constants of the medium composed of the electrodeposition electrolyte: 10 mM  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{HTeO}_2^+$  species in  $\text{HNO}_3$  1 M.

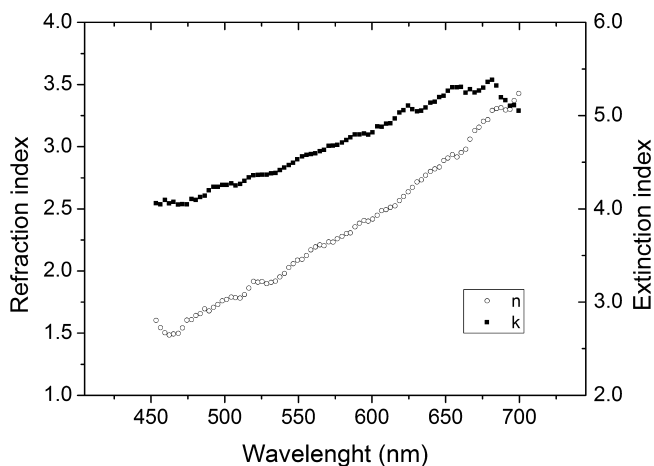


Fig. A3. Optical constants vs. wavelength of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  layer 60 s. Fitted values of complex refractive index are obtained from spectroscopic ellipsometric measurements using a wavelength point-to-point exact numerical inversion.

spectra. Analyses of the data are supporting the following successive growth steps: (i) an induction time (ii) followed by the cathodic reduction of a Te adatoms layer; (iii) and finally the formation of 3D crystallites and their growth before the start of coalescence leading to  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  film.

#### Appendix A.

Figs. A1–A3 depict the optical indexes ( $n$ ,  $k$ ) used for computation in Section 3.5 for the substrate, the electrolyte and the layer components, respectively.

#### References

[1] R.W. Collins, Handbook of Ellipsometry, in: H.G. Tompkins, E.A. Irene (Eds.), William Andrew, New York/Springer, Berlin, 2005, pp. 481–556.

- [2] S.A. Little, V. Ranjan, R.W. Collins, S. Marsillac, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 231910.
- [3] M. Prato, A. Gussoni, M. Panizza, O. Cavalleri, L. Mattera, M. Canepa, phys. stat. sol (c) 5 (5) (2008) 1304.
- [4] M. Ahlers, N. Stein, L. Broch, I. Brand, J. Electroanal. Chem. 706 (2013) 140.
- [5] L. Broch, L. Johann, N. Stein, A. Zimmer, R. Beck, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 064101.
- [6] A. Zimmer, N. Stein, L. Johann, R. Beck, C. Boulanger, Electrochim. Acta 52 (2007) 4760.
- [7] K.B. Rodenhausen, T. Kasputis, A.K. Pannier, J.Y. Gerasimov, R.Y. Lai, M. Solinsky, T.E. Tiwald, H. Wang, A. Sarkar, T. Hofmann, N. Ianno, M. Schubert, Rev. Sci. Instrum. 82 (2011) 103111.
- [8] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, Thermoelectrics Basic Principles and New Materials Developments, Springer, New York, 2001.
- [9] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J.P. Fleurial, P. Gogna, Adv. Mater. 19 (2007) 1043.
- [10] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn Nature 413 (2001) 597.
- [11] C. Boulanger, J. Electron. Mater. 39 (2010) 1818.
- [12] W. Zhu, J.Y. Yang, X.H. Gao, J. Hou, S.Q. Bao, X.A. Fan, Electrochim. Acta 50 (2005) 5465.
- [13] W. Zhu, J.Y. Yang, J. Hou, X.H. Gao, S.Q. Bao, X.A. Fan, J. Electroanal. Chem. 585 (2005) 83.
- [14] L. Broch, N. Stein, A. Zimmer, Y. Battie, A. En Naciri, Thin Solid Films 571 (3) (2014) 509.
- [15] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland, New York, 1977.
- [16] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein, J.M. Lecuire, J. Cryst. Growth 277 (2005) 274.
- [17] J. Schoenleber, N. Stein, C. Boulanger, J. Electroanal. Chem. 724 (2014) 111.
- [18] A. Zimmer, M. Stchakovsky, N. Stein, L. Johann, C. Eypert, C. Boulanger, Thin Solid Films 516 (2008) 2922.
- [19] R. Rostek, V. Sklyarenko, P. Woias, J. Mater. Res. 26 (2011) 1785.
- [20] M.M. Rashid, K.H. Cho, G.-S. Chung, Appl. Surf. Sci. 279 (2013) 23.
- [21] M. Martin-Gonzalez, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) C546.
- [22] C. Frantz, N. Stein, Y. Zhang, E. Bouzy, O. Picht, M.E. Toimil-Molares, C. Boulanger, Electrochim. Acta 69 (2012) 30.
- [23] H. Köse, M. Biçer, Ç. Tütünoğlu, A.O. Aydın, I. Sisman, Electrochim. Acta 54 (2009) 1680.
- [24] W. Zhu, J.Y. Yang, D.X. Zhou, S.Q. Bao, X.A. Fan, X.K. Duan, Electrochim. Acta 52 (2007) 3660.
- [25] I. Niciu, J. Liang, V. Cammarata, M. Alanyalioglu, U. Demir, C. Shannon, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 12247.
- [26] M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, pp. 113–138.
- [27] J. Torrent, R. Rodriguez, J.H. Sluyters, J. Cryst. Growth 131 (1993) 115.
- [28] J.C. Ballesteros, E. Chainet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, J. Electroanal. Chem. 645 (2010) 94.
- [29] D. Kashchiev, A. Milchev, Thin Solid Films 28 (1975) 189.
- [30] D. Kashchiev, A. Milchev, Thin Solid Films 28 (1975) 201.
- [31] G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson, Electrochim. Acta 19 (1974) 657.
- [32] P.M. Rigano, C. Mayer, T. Chierchie, J. Electroanal. Chem. 248 (1988) 219.
- [33] M. Palomar-Pardavé, I. González, A.B. Soto, E.M. Arce, J. Electroanal. Chem. 443 (1998) 125.
- [34] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta 28 (1983) 879.
- [35] A. Ehrl, G. Bauer, V. Gravemeier, W.A. Wall, J. Comput. Phys. 235 (2013) 764.
- [36] G. Sauerbrey, Z. Phys A: Hadrons Nucl. 155 (2) (1959) 206.
- [37] A. Zimmer, N. Stein, L. Johann, S. Van Gils, H. Terryn, E. Stijns, C. Boulanger, J. Electrochem. Soc. 152 (10) (2005) G772.
- [38] A. Zimmer, N. Stein, H. Terryn, L. Johann, C. Boulanger, phys. stat. sol (c) 5 (5) (2008) 1190.
- [39] A. Zimmer, N. Stein, C. Boulanger, L. Johann, J. Phys. IV France 122 (2004) 87 (in French).
- [40] D.G.A. Bruggeman, Ann. Phys. 24 (1935) 636.
- [41] Software DELTAPSI 2, HORIBA, Jobin Yvon S.A.S., Longjumeau, France ([www.horiba.com/scientific](http://www.horiba.com/scientific)).
- [42] H.J. Goldsmid, Proceedings of the International Conference on Semiconductors Physics, Academic Press, New York, 1960 p. 1015.
- [43] X-Ray Powder Data, International Centre for Diffraction Data, 1995, n° 15-863 & n° 8-27.





# **In situ spectroelectrochemical ellipsometry using super continuum white laser: Study of the anodization of magnesium alloy**

Alexandre Zimmer,<sup>1,2,a)</sup> Delphine Veys-Renaux,<sup>3</sup> Laurent Broch,<sup>4</sup> Nicolas Stein,<sup>2</sup> and Emmanuel Rocca<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Université de Bourgogne, CNRS, ICB, F-21000 Dijon, France

<sup>2</sup>Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-57000 Metz, France

<sup>3</sup>Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

<sup>4</sup>Université de Lorraine, LCP-A2MC, F-57000 Metz, France

(Received 30 July 2019; accepted 25 September 2019; published 14 October 2019)

This work shows the interest to use a real time, white laser-based ellipsometer to characterize a complex electrolyte-electrode interface during an electrochemical process in an aqueous-based medium. This method is proposed to probe electrochemical interfaces that are usually not suitable to the full extent application of ellipsometry due to great disturbance of the reflected light flux provoked by gas evolution or roughness. *In situ* spectroelectrochemical ellipsometry combining such a visible super continuum fiber laser-band source was not previously reported to the best of the authors' knowledge. The setup was employed to monitor an electrochemical process whose mechanism was previously incompletely described: the prespark anodization regime of the plasma electrolytic oxidation process of the Mg alloy AZ91D in the 3M KOH electrolyte. Above the anodization voltage of 4 V, the side water oxidation reaction induced light diffusion that reduces reflected light beam intensity. The process is monitored in an extended voltage range from 4 to 40 V and in an extended spectral range (495–800 nm). In the presented case, the use of a visible super continuum fiber laser-band source enhanced the signal-to-noise ratio giving access to a deeper picture of the triplex layer structure during surface repassivation by monitoring the evolution of the outer, inner, and interfacial layers. *Published by the AVS.* <https://doi.org/10.1116/1.5122320>

## **I. INTRODUCTION**

If there is no all-in-one technique, spectroscopic ellipsometry (SE) can undoubtedly participate to efforts to the knowledge of a global picture of the liquid-solid interface<sup>1</sup> as it is the case for passive oxide on metals.<sup>2–9</sup> It can bridge some of the inherent difficulties investigating such oxide growth mechanisms as pointed by MacDonald and co-workers,<sup>10,11</sup> viz., (1) alteration during the transfer of specimens to further vacuum surface analysis techniques, (2) the significant cost in time and money of TEM sampling and analyzing, or (3) the multilayered structure modeling often simplified to a single one.

We have previously monitored, by *in situ* SE, the wet anodization of the AZ91D Mg alloy in the 3M KOH medium<sup>12</sup> in order to enhance the understanding of the subsequent sparking regime initiation of the plasma electrolytic oxidation surface treatment,<sup>13–17</sup> beyond other established literature.<sup>18–20</sup> In this former study, only the low voltage range, i.e., 0–4 V, was monitored using a Xe lamp as the light source due to the disturbance provoked at the interface by water-oxidation-O<sub>2</sub> bubbles inducing light diffusion and impinging the detected flux. An MgO growth at a constant rate of 0.4 nm V<sup>-1</sup> was then highlighted. Beyond 4 V, the study was completed by *ex situ* SE characterizations at three final voltages (20, 30, and 40 V), leading to propose a global sketch of the insulating layer grown before the apparition of discharges.

This article brings new detailed data to the aforementioned peculiar anodization mechanism through *in situ* SE study extended up to 40 V, which was made possible, thanks to the use of a visible supercontinuum fiber laser-based source increasing the signal-to-noise ratio of the outgoing polarized light. In addition, it was also possible to extend the spectral range from 495 to 800 nm instead of the initial spectral range from 495 to 700 nm. To the knowledge of the authors, it should be noticed that the ellipsometric setup is quite original; only Miyamoto *et al.* recently diagnosed the microstructure change in plasma facing materials using *in situ* reflectivity measurements based on a super continuum white laser source.<sup>21</sup>

In these conditions, SE confirms the previous general sketch and finely evidences the precipitation of the porous Mg(OH)<sub>2</sub> layer above 4 V and the underlying repassivated MgO layer, from strong variations observed in the breakthrough area (4–15 V) until a smoother morphological evolution of up to 40 V.

## **II. EXPERIMENTAL SETUP AND METHODOLOGY**

### **A. Materials and sample preparation**

The AZ91D magnesium alloy supplied by Dead Sea Magnesium Ltd. (Israel) was used as a substrate material with a chemical composition (wt. %) of Al 9, Zn 0.7, Mn 0.3, Fe <0.005, Cu <0.03, Si <0.1, and Mg balance. The samples with a dimension of ca. 25 × 25 × 2 mm<sup>3</sup> were mechanically abraded with successively finer grades of SiC Emery papers up to 1200 and then mirror polished

Note: This paper is part of the Conference Collection: 8th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry 2019, ICSE.

<sup>a)</sup>Electronic mail: alex.zimmer@ellipsometrie.fr

with silica dispersed in water (particle size of  $0.1 \mu\text{m}$ ). They were finally rinsed with distilled water and ethanol and then finally dried in air at room temperature.

## B. Electrochemical and optical instrumentation

Potentiodynamic measurements (0–40 V) were performed on AZ91D plates with a scan rate of  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  in a KOH (3M) electrolytic solution by using a Modulab HV100 potentiostat (Solartron Analytical). *In situ* SE data were simultaneously acquired with the electrochemical data using an ellipsometer based on a rotating compensator technology with a homemade coupling flow cell directly mounted on the goniometer. The coupling flow cell (Fig. 1), made of polyether ether ketone (PEEK), includes two quartz windows, allowing the reflection of the ellipsometer beam on the working electrode surface ( $1 \text{ cm}^2$ ), in a vertical mode. The flow cell (ca. 40 ml) also contains a platinum grid counter electrode facing the working plate and a reference electrode of KCl saturated calomel electrode. The renewal of the electrolyte in the cell is assured with MARPRENE<sup>®</sup> tubes connected to both inlet and outlet via two peristaltic pumps (Model 323E, Watson Marlow). The incoming beam consists of a supercontinuum fiber laser-based source (Model SM-30-UV, Leukos), and the outgoing beam is split into two perpendicularly polarized waves and simultaneously analyzed by two CCD detectors, which are synchronized, providing a final spectrum of averaged ellipsometric angles  $\Psi(\lambda)$  and  $\Delta(\lambda)$ , free of systematic errors. More details can be found elsewhere.<sup>22</sup> For each monitoring,  $[\Psi(\lambda), \Delta(\lambda)]$  are measured in the spectral range of 495–800 nm according to an integration time of 0.39 s. The optical measurements are performed at an angle of incidence of  $66^\circ$ . In addition, the reflected light intensity can be calculated from the ellipsometric signal (see Ref. 5). All the electrochemical data are simultaneously recorded and synchronized with the optical ones through a dedicated acquisition board. All the experiments are conducted at room temperature ( $24^\circ\text{C}$ ).

## III. MODELING

### A. Ellipsometry

SE measures the changes in the polarization state between the incident and the reflected light on the sample.<sup>23</sup> The measured values are the angles ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) related to the ratio of the Fresnel amplitude reflection coefficients of the sample by the

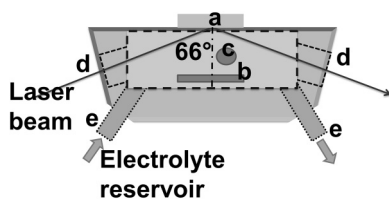


Fig. 1. Top-view scheme of the coupling flow cell used for the electrochemical anodization at high voltage in the KOH electrolyte in a three electrodes configuration: the working electrode (a), the counter electrode (b), and the reference electrode (c). Visible supercontinuum laser beam enters and leaves the cell through quartz windows (d). Electrolyte circulation enters and leaves the cell through the inlet and the outlet (e).

following fundamental equation:

$$r_p/r_s = \tan \psi e^{j\Delta}, \quad (1)$$

with p- and s-polarized light in the plane of incidence and perpendicular to the plane of incidence, respectively. The parameters of the optical models were determined by minimizing the unweighted mean square error ( $\chi^2$ ) defined as

$$\chi^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N [(\Psi_i^c(\lambda) - \Psi_i^e(\lambda))^2 + (\Delta_i^c(\lambda) - \Delta_i^e(\lambda))^2], \quad (2)$$

where  $c$  stands for the calculated,  $e$  for the experimental ellipsometric angles, and  $N$  is the number of experimental couples of data.

### B. Optical model

Figure 2 shows the model used to adjust the experimental data from 4 to 40 V. The alloy substrate is covered by a native oxide film consisting of an interfacial layer (thickness,  $d_{\text{interface}}$ ) covered by a dense and pure magnesium oxide layer (thickness,  $d_{\text{MgO}}$ ). The interfacial layer is composed by mixing an  $f_{\text{MgO}}\%$  MgO compound and a  $(1 - f_{\text{MgO}})\%$  AZ91D alloy, where  $f_{\text{MgO}}$  is the fitted volume fraction of MgO in the interfacial layer. The effective dielectric function of this composite layer, noted as  $\epsilon_{\text{interface}}$  is modeled using the effective medium approximation (EMA) based on Bruggeman's model following the second-order equation:

$$0 = f_{\text{MgO}} \frac{\epsilon_{\text{MgO}}(\lambda) - \epsilon_{\text{interface}}(\lambda)}{\epsilon_{\text{MgO}}(\lambda) + 2\epsilon_{\text{interface}}(\lambda)} + (1 - f_{\text{MgO}}) \frac{\epsilon_{\text{AZ91D}}(\lambda) - \epsilon_{\text{interface}}(\lambda)}{\epsilon_{\text{AZ91D}}(\lambda) + 2\epsilon_{\text{interface}}(\lambda)}. \quad (3)$$

In the 495–800 nm wavelength range, the dielectric function of the periclase  $\epsilon_{\text{MgO}}(\lambda)$  was taken from literature data.<sup>24</sup> For the substrate, the dielectric function of the AZ91D Mg alloy,  $\epsilon_{\text{AZ91D}}(\lambda)$ , was determined from variable angle spectroscopic ellipsometry measurements using a wavelength point-to-point exact numerical inversion taking into account the surface roughness. See supplementary

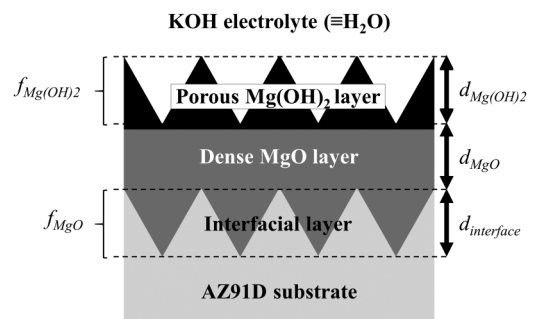


Fig. 2. Optical model used along the anodization of the AZ91D alloy in 3M KOH at  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . Fitted variables consist of thicknesses ( $d$ ) and volume fractions ( $f$ ). Dielectric functions were all fixed and come from the literature [MgO,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , and electrolyte] or are experimentally predetermined (AZ91D).

material 1 (Ref. 27) for the spectra of its corresponding complex refractive index,  $N_{AZ91D}(\lambda) = \sqrt{\epsilon_{AZ91D}(\lambda)}$ . The dense MgO layer is modeled with the aforementioned dielectric function  $\epsilon_{MgO}(\lambda)$ . An outer porous layer is added, composed of water and magnesium hydroxide (thickness  $d_{Mg(OH)_2}$  and volume fraction of  $Mg(OH)_2$   $f_{Mg(OH)_2}$ ). This additional outer EMA layer is calculated in the same way as in Eq. (2) using  $\epsilon_{water}(\lambda)$  and  $\epsilon_{Mg(OH)_2}(\lambda)$ .<sup>25</sup>

The dielectric function of the electrolytic medium was modeled with the dielectric function of water,<sup>26</sup>  $\epsilon_{water}(\lambda)$ , in the 495–800 nm range.  $\epsilon_{AZ91D}(\lambda)$ ,  $\epsilon_{MgO}(\lambda)$ ,  $\epsilon_{Mg(OH)_2}(\lambda)$ , and  $\epsilon_{water}(\lambda)$  functions are considered as constant with the anodization voltage. Consequently, five variables were fitted, namely,  $d_{interface}$ ,  $f_{MgO}$ ,  $d_{MgO}$ ,  $d_{Mg(OH)_2}$ , and  $f_{Mg(OH)_2}$ .

The calculated angle [ $\Psi(\lambda)$ ,  $\Delta(\lambda)$ ] values match well the experimental ones as proven by the low  $\chi^2$  values less than or equal to 1 (Fig. 3, the second right axis, as discussed thereafter), indicating that the optical model is adequate to describe the structure of the anodized film over the full covered voltage range.

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Preliminary analysis of the reflected light intensity

Figure 3 shows the reflected light intensity (left axis) simultaneously recorded in the potentiodynamic curve (first right axis) obtained for the Mg AZ91D alloy in the pure 3M KOH electrolyte. For the sake of brevity, only one wavelength (600 nm) is shown for the optical signal. For applied voltages of up to 4 V, current density values of 0.2–0.3 mA cm<sup>-2</sup> are observed (the first passive state), whereas ten times higher ones are noticed when the voltage comes to 15 V (the second passive state). The key region is between these two passive states named here as breakthrough. The optical signal is therein disturbed, dropping to 20%, but it goes up to a final plateau, with a relative high reflective intensity superior to 50%. Consequently, concerning the optical data, the signal-to-noise ratio remains high, and the overall level of confidence is considered as high

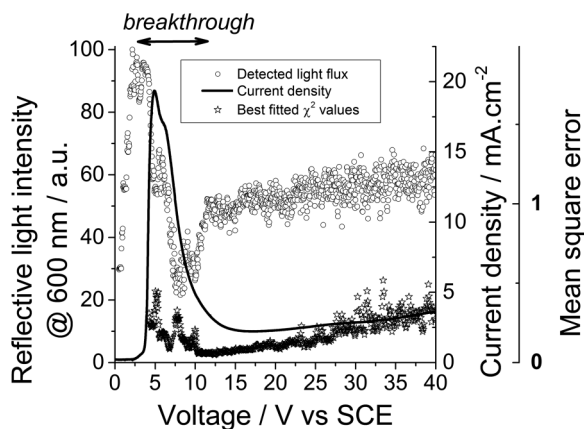


FIG. 3. Variation of the reflected intensity of the beam light at 600 nm (open circle symbols, left axis) during the potentiodynamic scan (bold line, first right axis) of the anodization of the AZ91D alloy in 3M KOH at 0.1 V s<sup>-1</sup>. Best fitted  $\chi^2$  values are given in the second right axis.

enough. As a fit quality criterion, the  $\chi^2$  values also depicted in Fig. 3 (the second right axis) are found low.

### B. Analysis of the anodization process

Figure 4 shows the morphological properties determined by ellipsometry. From 0 to 4 V, the previous *in situ* monitoring experiments<sup>12</sup> have shown that a pure and compact MgO layer linearly increases. Above 4 V, this work demonstrates that the

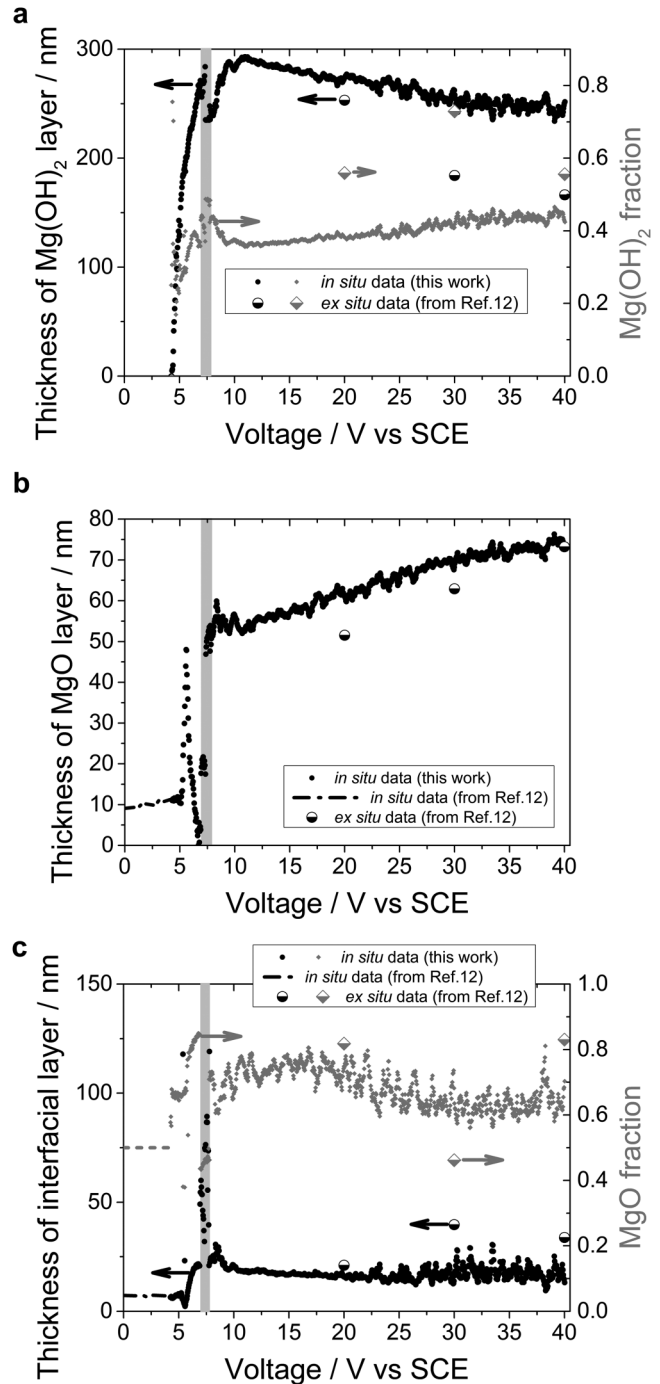


FIG. 4. Best fitted variables monitored by SE of (a) an external  $Mg(OH)_2$  layer, (b) an inner MgO layer, and (c) an interfacial layer.  $f_{MgO}$  is fixed in the 0–4 V range (dashed line). The grayed area corresponds to the voltage range where optical model errors introduced artifacts in the fitted parameters.

film has to be considered as triplex according to the model in Fig. 3. Indeed, the corresponding  $\chi^2$  values are inferior to 0.5, proving the suitability of the optical interface model.

From 4 to 7 V, the upper magnesium hydroxide reaches a thickness of ca. 300 nm [Fig. 4(a), left axis]. Its porosity is important as indicated by  $f_{\text{Mg(OH)}_2}$  values [Fig. 4(a), right axis]. In the meantime, under this membrane, both MgO dense and interfacial layers vary significantly. The dense oxide layer sharply grows up to 50 nm at 5.5 V [Fig. 4(b)]; meanwhile, the interfacial layer decreases abruptly. From 5.5 to 7 V, the dense MgO layer, in turn, dramatically vanishes, before going up again toward a final repassivation. This evolution highlights the partial exposure of the base substrate. The second and final passive state at 7 V consecutive to the breakthrough occurrence consists of a rougher interfacial layer (~25 nm) and a thicker dense oxide layer (~50 nm). The repassivation starts under the outer membrane: a net uptake of the dense MgO component in the Mg(OH)<sub>2</sub>/MgO/interface is rapidly raised from 7 to 8 V, i.e., ~35 nm V<sup>-1</sup>, assuming a linear evolution. In addition to the oxide growth, the water oxidation at the interface is still promoted, interfering somewhat with the reflected light beam that the intensity passes through a minimum in this area (Fig. 3). From 10 V, the second passive state evolves slightly up to 40 V. Concerning the MgO layer, its thickness goes from 55 to 74 nm. By taking into account its effective thickness [see supplementary material 2 (Ref. 27)], i.e., from 69 to 83 nm, a second wide linear growth regime of 0.7 nm V<sup>-1</sup> is highlighted, therefore, refining the previous rougher estimation.<sup>12</sup> The Mg(OH)<sub>2</sub> layer is becoming denser (Fig. 4) with a nearly constant effective thickness of 106 nm [see supplementary material 2 (Ref. 27)]. These observations are in good agreement with the hypothesis of the anodization mechanism governed by stress-induced MgO cracking and the Mg(OH)<sub>2</sub> precipitation process. These results finely confirm the protective role of the outer layer, limiting the dissolution of the underlying MgO layer.

## V. CONCLUSIONS

Among other techniques, SE participates as an analytical tool to diagnose solid-liquid interfaces during wet processes and helps understanding the electrochemical processes. Probing such complex electrode/electrolyte interfaces is sometimes turmoil due to side reactions producing gas species impinging the reflected light beam in a manner that data are inoperative or just missing. This article has presented a setup arrangement combining a real time ellipsometer, an electrochemical coupling cell, and a super continuum white laser to get a significant increase of the outgoing light in such depreciated monitoring conditions. The proposed setup was applied successfully to monitor the case of the presparking anodization of a piece of magnesium alloy AZ91D by finely revealing

the morphological characteristics of its multilayered structure. The consolidation of such *in situ* SE methodology with the use of a white laser is highlighted to be a convenient method for probing liquid processes that are traditionally excluded from the full extent of SE.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank José Manuel Lopez (Université de Lorraine) for the fabrication of the coupling cell. Ellipsometric data were acquired at the Ellipsometry core facility of LCP-A2MC, Université de Lorraine (<http://lcp-a2mc.univ-lorraine.fr>).

- <sup>1</sup>K. Hingerl, *Ellipsometry at the Nanoscale*, edited by M. Losurdo and K. Hingerl (Springer, Berlin, 2013), pp. 493–527.
- <sup>2</sup>T. Ohtsuka and K. Fushimi, *Electrochemistry* **84**, 826 (2016).
- <sup>3</sup>L. Berlouis, D. Mammán, and I. Azpuru, *Surf. Sci.* **408**, 173 (1998).
- <sup>4</sup>S. Böhm, R. Greef, H. McMurray, S. Powell, and D. Worsley, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3286 (2000).
- <sup>5</sup>N. Stein, G. Bourguignon, L. Raboin, L. Broch, L. Johann, and E. Rocca, *Thin Solid Films* **455–456**, 735 (2004).
- <sup>6</sup>Z. Lu and D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta* **53**, 7696 (2008).
- <sup>7</sup>Y. Chen and A. Erbe, *Surf. Sci.* **607**, 39 (2013).
- <sup>8</sup>P. Laha, M. Nazarkina, A. Volkova, M. Simunin, H. Terryn, S. Gavrilov, and J. Ustarroz, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 101904 (2015).
- <sup>9</sup>Y. Takabatake, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, and K. Fushimi, *J. Electrochem. Soc.* **164**, C349 (2017).
- <sup>10</sup>D. D. Macdonald, *Russ. J. Electrochem.* **48**, 235 (2012).
- <sup>11</sup>J. D. Sloppy, D. D. Macdonald, and E. C. Dickey, *J. Electrochem. Soc.* **157**, C157 (2010).
- <sup>12</sup>A. Zimmer, D. Veys-Renaux, L. Broch, N. Stein, and E. Rocca, *J. Electrochem. Soc.* **164**, C1059 (2017).
- <sup>13</sup>C. Barchiche, D. Veys-Renaux, and E. Rocca, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 4243 (2011).
- <sup>14</sup>D. Veys-Renaux, E. Rocca, and G. Henrion, *Electrochim. Commun.* **31**, 42 (2013).
- <sup>15</sup>D. Veys-Renaux, E. Rocca, J. Martin, and G. Henrion, *Electrochim. Acta* **124**, 36 (2014).
- <sup>16</sup>E. Rocca, D. Veys-Renaux, and K. Guessoum, *J. Electroanal. Chem.* **754**, 125 (2015).
- <sup>17</sup>D. Veys-Renaux and E. Rocca, *J. Solid State Electrochem.* **19**, 3121 (2015).
- <sup>18</sup>A. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. Dowey, *Surf. Coat. Technol.* **122**, 73 (1999).
- <sup>19</sup>J. Yahalom and J. Zahavi, *Electrochim. Acta* **16**, 603 (1971).
- <sup>20</sup>S. Ikonopisov, *Electrochim. Acta* **22**, 1077 (1977).
- <sup>21</sup>M. Miyamoto, M. Yamamoto, T. Akiyama, N. Yoshida, M. Tokitani, and A. Sagara, *Nucl. Mater. Energy* **9**, 132 (2016).
- <sup>22</sup>L. Broch, N. Stein, A. Zimmer, Y. Battie, and A. E. Naciri, *Thin Solid Films* **571**, 509 (2014).
- <sup>23</sup>J. Chen and Q. Zhan, *Handbook of Advanced Nondestructive Evaluation*, edited by N. Ida and N. Meyendorf (Springer, Cham, 2018), pp. 1–29.
- <sup>24</sup>D. M. Roessler and D. R. Huffman, *Handbook of Optical Constants of Solids II*, edited by E. D. Palik (Academic, Orlando, FL, 1991), pp. 919–955.
- <sup>25</sup>A. Pishtshev, S. Z. Karazhanov, and M. Klopov, *Comput. Mater. Sci.* **95**, 693 (2014).
- <sup>26</sup>M. R. Querry, D. M. Wieliczka, and D. J. Segelstein, *Handbook of Optical Constants of Solids II*, edited by E. D. Palik (Academic, Orlando, FL, 1991), pp. 1059–1078.
- <sup>27</sup>See supplementary material at <https://doi.org/10.1116/1.5122320> for details on surface roughness of the AZ91D substrate, its optical constants and results alternatively plotted in terms of effective thicknesses.

# Morphological and chemical dynamics upon electrochemical cyclic sodiation of electrochromic tungsten oxide coatings extracted by *in situ* ellipsometry

ALEXANDRE ZIMMER,<sup>1,2,\*</sup>  MICKAËL GILLIOT,<sup>3</sup>  LAURENT BROCH,<sup>4</sup>   
 CLOTILDE BOULANGER,<sup>2</sup>  NICOLAS STEIN,<sup>2</sup>  AND DAVID HORWAT<sup>5</sup> 

<sup>1</sup>ICB, CNRS-Université de Bourgogne, 21078 Dijon, France

<sup>2</sup>Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-57000 Metz, France

<sup>3</sup>LISM, Université de Reims Champagne-Ardenne, 51687 Reims, France

<sup>4</sup>Université de Lorraine, LCP-A2MC, F-57000 Metz, France

<sup>5</sup>Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

\*Corresponding author: alex.zimmer@ellipsometrie.fr

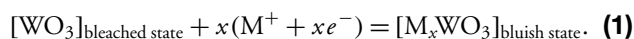
Received 23 January 2020; revised 20 March 2020; accepted 22 March 2020; posted 23 March 2020 (Doc. ID 389063); published 0 MONTH 0000

The sodiation–desodiation process of sputtered amorphous electrochromic tungsten oxide coatings in an aqueous-based medium was simultaneously monitored over 99 cycles by cyclic voltammetry and *in situ* spectroscopic ellipsometry. This allowed extracting the evolution of optical and geometrical parameters upon cycling. The resulting electrochemical coloring–bleaching process was dynamically fitted in the 1.8–2.8 eV optical range with a four-phase model including a constrained spline parametrization of the dielectric function. This allows real time access to thickness, surface roughness, and dielectric function of Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>. The temporal evolution of the latter in the fully colored state was used to highlight the porosity extent of the probed coating of opened morphology. The designed spectroelectrochemical approach was applied to map the temporal evolution of the Na content (*x* in Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>) during and between cycles, taking into account the intricate interplay between charge density, thickness, and electrolyte uptake. © 2020 Optical Society of America

<https://doi.org/10.1364/AO.389063>

## 1. INTRODUCTION

Among other chromogenics used for sustainable energy, amorphous tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) is an extensively studied cathodic electrochromic (EC) material allowing control of its optical properties in the visible and NIR ranges in response to both external electrical charge and electrolyte's ions, M, insertion [1–3],



Corresponding EC devices cover a widespread set of eco-efficient smart windows [4,5]. If intercalations of Li, K, or H ions are currently reported, they are not easily quantifiable (Li, H) and the case of hydrogen is also limited due to sensitivity to hygrometry. Moreover, K is seldom considered due to its poor ion conduction [6]. The intercalation of Na ions could then be alternatively considered despite its higher ionic radius, i.e., possible slower kinetics, compared to H and Li. In addition, the rising field of sodium-ion batteries is calling for a greater

attention to the Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> bronze system as a potential anode material [7]. Whatever the aforementioned applications, from the point of view of raw materials resources, solutions based on sodium appear more sustainable than those based on lithium [8].

Many studies have focused on optical measurements and debated the coloration mechanism of sodium–tungsten bronzes. Thus, after pioneering works on optical properties [9], most reports on the dielectric functions were published in the 1970s and 1980s [10–15], whereas Tegg *et al.* computed it recently by means of DFT [16]. The deep blue cathodic coloration in such an EC system [17] arises from the cumulative generation of electronic transitions between different W<sup>*n*+</sup> states, but is based on different mechanisms in the amorphous or crystalline states [1], i.e., localization (e.g., small polarons) or electron delocalization (Drude behavior), respectively. We showed recently [18] that optical absorption in amorphous Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> follows the generalized site saturation model as it was shown for Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> [19] or H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> [20]. More particularly, we derived a

unique optical model based on a constrained spline approach to draw out the pseudo-dielectric function spectra (0.6–4.8 eV) whatever the state of the EC layer, i.e., as-deposited, colored ( $x = 0.1, 0.2,$  and  $0.35$ ), and bleached ( $x = 0$ ) by means of *ex situ* spectroscopic ellipsometry (SE). This model allowed one to assess the evolution of three polaronic transitions (ca. 1.3, 2.4, and 3.6 eV). Typically, all such EC systems reach a saturation level after the first coloring-bleaching cycles so that the number of injected charges during coloring equals those of extracted ones during bleaching. These preliminary cycles are considered as “activation” or “education” processes [6,17]. The cationic intercalation is accompanied by a volume expansion of the oxide coating [5,18].

Another subject of interest is the reported degradation of EC performance of  $\text{WO}_3$  resulting from the electrochemical intercalation in aqueous medium [21,22]. Amorphous  $\text{WO}_3$  films dissolve in water to form tungstate-based ions that finally erode the films over several cycles, i.e., a voltage-assisted dissolution [21]. The microstructure also plays an important role, with the density of the films increasing their durability but increasing their coloration and bleaching times inversely [22]. Besides, if the phenomenon is slowed down in nonaqueous electrolyte thanks to both the poor ionizability and large size of organic molecules, together with the inhibition of tungstate ion release, this later can remain if the films are sufficiently hydrated [21,23]. Yet data are still missing about the degradation for Na intercalation in an aqueous medium. To the best of our knowledge, details on the evolution of the coating morphology during the sodiation–desodiation cycle and throughout the whole electrochemical cycling are not available to date for this medium.

In this context, instead of transmission measurements [19,22,24] devoted to measuring the optical modulation of the coloring-bleaching process, optical methods based on reflective SE [25] are attractive alternatives, as they bring more information about *in situ* processes, such as electrochemical ones occurring at the solid–liquid interfaces [26–28]. If significant research has been conducted on  $\text{WO}_3$  and  $\text{M}_x\text{WO}_3$  systems by various groups, they essentially rely on *ex situ* monochromatic/spectroscopic or *in situ* monochromatic measurements [12,20,29–35]. Only a few ones have dealt with a full spectro-electrochemical approach [36,37]. For example, the open circuit dissolution of  $\text{WO}_3$  films was monitored by ellipsometry in aqueous solution, pointing out a zero-order rate law, whatever the aqueous media tested. However, this study, performed from monochromatic ellipsometry, has only considered thickness variations without any hydration and/or roughening process due to the inherent limitations of the method. Witham *et al.* [36] extracted the pseudo-dielectric function (at 400 nm) during three cycles of a hydrogenation–dehydrogenation process and modeled them using a Bruggeman effective medium approximation (BEMA) consisting of a mixture of fully colored and bleached states. They validated the model with the full spectral dependence (310–830 nm) during the coloration step. Camirand *et al.* obtained the  $n$  and  $k$  dispersion curves (250–950 nm) for  $\text{H}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x < 0.32$ ) during 36 cycles of a chronoamperometric (CA) hydrogenation–dehydrogenation process [37]. The authors accessed some related coating properties in every bleached state during the cycling, like roughness

evolution or thickness loss. For these reasons, we opted to transpose *in situ* our above-mentioned constrained splines-based optical model, i.e., in a continuous way during each electrochemical cycle between colored and bleached states ( $x$  between zero and maximum reachable values of ca 0.35).

The purpose of this study is to investigate the aging of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  during electrochemical cyclic sodiation in an aqueous medium. *In situ* SE (450–750 nm) was used in order to follow the chemical evolution during 99 cycles of the sodiation–desodiation process and to gain insights into its durability.

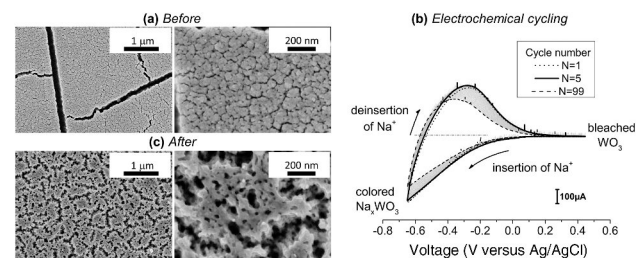
## 2. METHODS

### A. As-Deposited Samples

As-deposited samples consist of ca  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$   $\text{WO}_3$  reactively sputtered films on ITO-coated glass substrates (typically  $\sim 500 \text{ nm}$  over  $1 \text{ mm}$ ). The morphology of coatings was additionally imaged with field-emission scanning electron microscopy at 3 kV (FEG SEM; Gemini SEM 500, ZEISS, Germany) before and after the protocol described in the following sections. Briefly, all of the as-deposited coatings were amorphous, substoichiometric (typically  $\text{WO}_{\sim 2.7}$  but simply denoted as “ $\text{WO}_3$ ”). They possess an open morphology microstructure of a columnar type suitable for electrochemical intercalation of Na ions [Fig. 1(a)], thanks to a high working deposition pressure (4.5 Pa) [6]. The corresponding porosity ( $\sim 30\%$ ) has been previously determined by experimental density ( $\rho = 4.72 \text{ g/cm}^3$ ) [18]. As aforementioned in the introduction, such morphology is known to accommodate a further volume change during the insertion–deinsertion of Na ions [5]. More details about the sputtering conditions can be found in Ref. [38].

### B. Electrochemical Cycling Conditions

The control of the  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  optical properties is electrochemically performed via cyclic voltammetry (CV) using 0.1 M solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  buffered by a phthalate salt at  $\sim 2.7 \text{ pH}$  unit (0.1 M  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4/0.1 \text{ M HCl}$ ) as the electrolyte, saturated Ag/AgCl electrode as a reference, and Pt counter-electrode. The sample, as a working electrode, was embedded in a dedicated electrochemical cell (see next section). Figure 1(b) illustrates the evolution of the cyclic voltammograms between the 1st and



**Fig. 1.** (a) SEM plan view images for a representative sputtered amorphous  $\text{WO}_3$  coating on ITO-coated glass substrate before electrochemical cycling; (b) 1st, 5th, and 99th cyclic voltammograms of coloring-bleaching in a 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution buffered by a phthalate salt at  $\sim 2.7 \text{ pH}$  unit. Electrode area was  $1.37 \text{ cm}^2$ , and scan rate was  $25 \text{ mV/s}$ ; (c) final SEM plan view images after electrochemical cycling.

the 99th cycle. Each cycle consisted of a 25 mV/s cathodic scan from +0.45 to −0.65 V, and then anodically back to +0.45 V. A pronounced evolution of the film morphology was observed during the experiment. It is evident by comparing Figs. 1(a) and 1(c). Details of this evolution will be discussed in the results section.

### C. In situ Ellipsometry

#### 1. Setup

Samples were analyzed *in situ* by SE (homemade setup [39]) during the aforementioned electrochemical cycling. Each sample was mounted as a working electrode in a polyetheretherketone (PEEK) holder and placed vertically in a prototype coupling cell, which possesses two quartz windows allowing a polarized light beam in and out. Prior to mounting each glass substrate, the back face was roughened in order to eliminate incoherent reflection. The incoming beam was emitted by an Xe-lamp (75 W), and the outgoing beam was split into two perpendicularly polarized waves and simultaneously analyzed by two synchronized CCD detectors, providing a final spectrum of averaged ellipsometric angles ( $\Psi(\lambda)$ ,  $\Delta(\lambda)$ ), free of systematic errors. The angle of incidence was precisely determined around 65°. The EC system was here investigated between the bleached state and the colored one in a typical limit of 129 collected ellipsometric spectra for each cycle (i.e., ca 1.5 spectra per second) for limiting both raw data volume and calculation effort. For the same reasons, the fitting was performed on a selection of 11 cycles among the 99 available. Each cycle data set was assigned to an integer,  $N$ , defined as the cycle number [Fig. 1(b)].

#### 2. Model and Fitting Procedure

In order to determine the optical constants of  $\text{WO}_3$  dynamically during the sodiation–desodiation process, our previously mentioned model [18] is applied to kinetic SE data. Briefly, it consists of a four-phase structure, i.e., electrolyte/surface rough layer/porous  $\text{WO}_3$  layer/ITO-coated glass substrate. The optical constants of the substrate were previously determined with no EC layer, and the electrolyte is assimilated to water [40]. The top roughness was commonly treated as a BEMA of 50%  $\text{WO}_3$  and 50% electrolyte [41]. For  $\text{WO}_3$ , a first step consisted in extracting its pseudo-dielectric function  $\varepsilon(\lambda)$ . Subsequently, in a post-fit step, this effective EC layer is accordingly treated as another BEMA mixture in order to compute a relative porosity  $f$  by the following equation:

$$0 = f \frac{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda) - \varepsilon(\lambda)}{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda) + 2\varepsilon(\lambda)} + (1 - f) \frac{\varepsilon_{\text{ref}}(\lambda) - \varepsilon(\lambda)}{\varepsilon_{\text{ref}}(\lambda) + 2\varepsilon(\lambda)}. \quad (2)$$

All the pores in  $\text{WO}_3$  are considered as fully filled by the electrolyte (dielectric function  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ ) with a  $f$ -electrolyte fraction and  $(1-f)$ - $\text{WO}_3$  fraction (dielectric function  $\varepsilon_{\text{ref}}$ ).  $\varepsilon_{\text{ref}}$  is relative to the reference fifth cycle in the fully colored state of  $\text{WO}_3$ , as explained in Section 3.A.1.

The fitting method is based on a home-built constrained spline algorithm, which is Kramers Kronig consistent and free of all *a priori* assumptions on the dispersion of the dielectric function [42]. Extracted film properties of interest consist of both optical (pseudo-dielectric function) and morphological

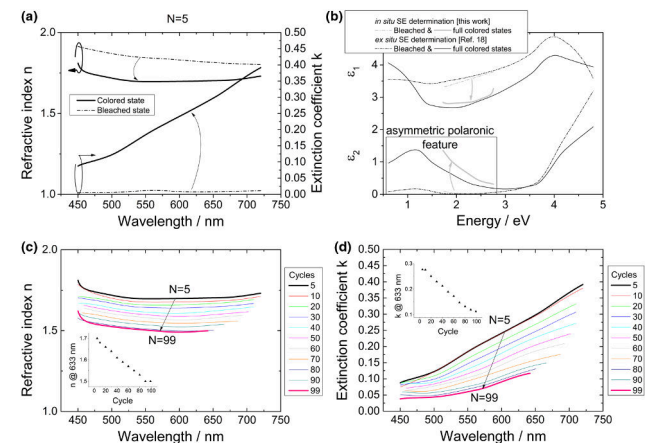
parameters (thickness, roughness, relative porosity). The fitting accuracy was expressed by the mean square error (MSE) between experimental and generated ( $\Psi(\lambda)$ ,  $\Delta(\lambda)$ ) values, and checked to avoid ill-conditioning.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

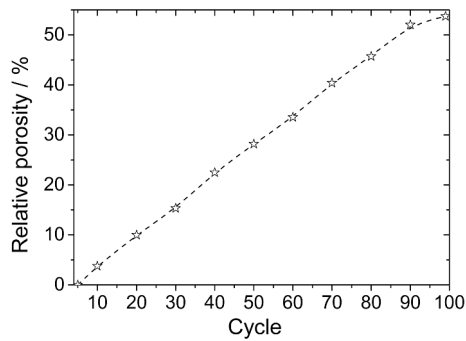
### A. Optical Constants

#### 1. Evolution during the Initial Reference Cycle

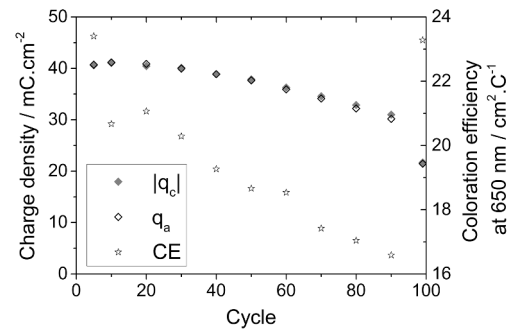
The coatings turned alternatively in a colored state (bluish coloration) after applying the cathodic scan and in a bleached one upon reversing the potential during the anodic scan [Fig. 1(b)]. Varying the potential in such a manner allows continuous access through the optical model, to the pseudo-complex refractive index  $\tilde{n} = n + ik$  or pseudo-dielectric function  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  between the bleached and colored states. Figures 2(a) and 2(b) show the limits of evolution of  $\tilde{n}$  and corresponding  $\varepsilon$  during the first fitted cycle data set. This sodiation–desodiation cycle is the fifth and is considered as the reference, i.e., it is assumed that the oxide coating is conveniently activated and that degradation is neglected. The corresponding full temporal evolution of  $\varepsilon_2$  is also given in Video Clip 1 (see Visualization 1). After applying potential from 0.45 to −0.65 V,  $n$  values decrease while  $k$  values increase at the same time in the covered part of the visible spectrum. These trends are similar to those reported for  $\text{H}_x\text{WO}_3$  bronzes [34,37]. Moreover, the pseudo-dielectric functions of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  previously obtained *ex situ* under quite similar experimental conditions [18] are superimposed in Fig. 2(b) for an extended spectral range. One could reasonably argue that *in situ*-determined  $\varepsilon_2$  [Fig. 2(b), gray line] can be qualitatively ascribed as a portion of the reported asymmetric polaronic



**Fig. 2.** Best-fitted (a) pseudo-complex refractive index limits and (b) pseudo-dielectric function limits during the fifth cycle of sodiation–desodiation for a representative sputtered amorphous  $\text{WO}_3$  coating; (c) (d) best-fitted pseudo-optical constants evolution associated with the fully colored state during electrochemical cycling. Insets display the respective evolution of each optical constant at 633 nm. Additional video clips of  $\varepsilon_2$  during each mentioned cycle are available as Supplementary Material (see Visualization 1 for  $N = 5$ , Visualization 2 for  $N = 10$ , Visualization 3 for  $N = 20$ , Visualization 4 for  $N = 30$ , Visualization 5 for  $N = 40$ , Visualization 6 for  $N = 50$ , Visualization 7 for  $N = 60$ , Visualization 8 for  $N = 70$ , Visualization 9 for  $N = 80$ , Visualization 10 for  $N = 90$ , and Visualization 11 for  $N = 99$ ).



**Fig. 3.** Calculated porosity extent during the electrochemical cycling of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  relative to the reference fifth cycle. The dashed line is a guide to the eye.



**Fig. 4.** Left axis, inserted ( $|q_c|$ ) and extracted ( $q_a$ ) charge densities and right axis, CE calculated at 650 nm for a representative sputtered amorphous  $\text{WO}_3$  coating on ITO-coated glass substrate during the electrochemical cycling in a 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution buffered by a phthalate salt at  $\sim 2.7$  pH unit.

absorption curve [Fig. 2(b), black line]. The latter is, in fact, the superimposition of the three contributions already mentioned in the introduction.

## 2. Evolution during Consecutive Electrochemical Cycling

If the above-described behavior of the pseudo-optical constants remains the same after the initial reference cycle, the fully colored state becomes more and more deprecated from the 10th cycle, as depicted in terms of  $n$  and  $k$  in Figs. 2(c) and 2(d). Indeed, the insets of Figs. 2(c) and 2(d) show, at 633 nm, that  $n$  decreases from 1.7 to 1.5 while  $k$  decreases from 0.28 to 0.11, corresponding to nearly linear degradation rates of  $2.1 \times 10^{-3}$  per cycle and  $1.7 \times 10^{-3}$  per cycle, namely, 12% and 39%, respectively. The cause of such degradation can be found in the evolution of the coating morphology, as emphasized hereinafter.

Figure 1(c) displays additional SEM surface pictures at the end of the electrochemical cycling, revealing the drastic extent of the coating's nanoporous network. This feature is found similar to aged  $\text{WO}_3$  solgel coatings, presenting an increase of channels' crack size, suggesting a strong corrosion of the oxide network [23]. An excessive porosity level was also suggested by others to explain the degradation in long-term durability of  $\text{WO}_3$  coatings [22]. Such a hypothesis was then tested to explain the evolution of the pseudo-optical constants depicted in Figs. 2(c) and 2(d), using Eq. (2) and plotted in Fig. 3. After the 10th cycle, the electrolyte content already exceeds 3.8% and further increases up to  $\sim 50\%$  plateau above the 90th cycle. Such an extent of electrolyte penetration (swelling-like process [23]) is in qualitative agreement with the SEM plan views taken after the 99th cycle [Figs. 1(a) and 1(c)], as claimed [22,43].

To further validate the extracted dispersion curves, the coloration efficiency (CE) has been estimated as proposed by others [35,37]. This EC figure of merit represents the change in optical density (OD) per amount of charge density inserted ( $|q_c|$ ) or deinserted ( $q_a$ ) through the coating (Fig. 4, left axis). ODs were here reversely simulated from the ellipsometric data for the selected cycles of Fig. 3. CE values at 650 nm upon cycling (Fig. 4, right axis) are in good accordance with the tabulated value for analogous insertion in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte (ca  $15 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ) [44].

## 3. Fit Quality

The top panel of Fig. 5 presents MSE values obtained during the whole sodiation–desodiation process. For the sake of brevity, only some cycles between the 5th and the 99th cycle are represented. For each the of the 11 cycle data sets, it is noticeable that a clear MSE minimum value exists that strictly coincides with the maximum sodiation when correlated with corresponding electrochemical data sets, i.e., with the fully colored state. In contrast, MSE maxima coincide with the bleached state. The overall MSE level (ca  $\leq 0.01$  up to  $N=99$ ) indicate that the output parameters can be considered with good confidence, i.e., the quality of the fit further supports the validity of the model. The bottom panel of Fig. 5 displays some illustrative matches between measured and best-fitted spectra. However, the model better applies in the insertion state than in the deinsertion one. The relative drift of the MSE values from  $N=5$  to  $N=99$  is undoubtedly a sign of the ongoing deterioration of the coating, as has been explained above in Section 3.A.2, but with some “optical healing” effect at the fully colored states (minimum MSE ca  $\leq 0.001$  up to  $N=99$ ).

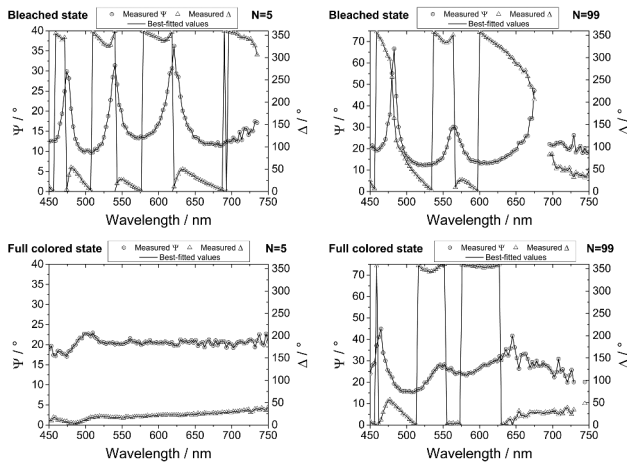
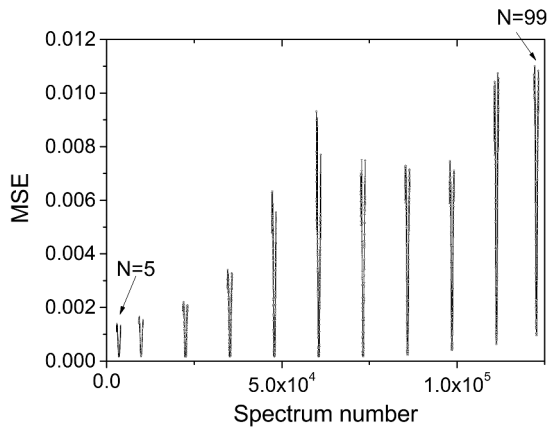
In addition, some misfits usually occur in more or less quantity due to the inherent quality of kinetic spectra that imply, e.g., reducing the fitted spectral range to get optical parameters, as shown in Figs. 2(c) and 2(d). Yet, the general evolution remains valid.

## B. Coulometric and Geometrical Factors

### 1. Charge Density

After the first initial five cycles, the excessive porosity revealed by Fig. 3 impairs the sodiation–desodiation process in such a way that  $|q_c| \simeq q_a$ , and CE values decrease with electrochemical cycling (Fig. 4). It is possible to get deeper in this analysis by taking into account, not only the charge during each cycle, but also a full geometrical picture, i.e., the available volume, in terms of porosity and both expansion and erosion-loss effects through thickness, to estimate the evolution of the Na content  $x$  in the tungsten bronze. This can be derived thanks to the dynamic properties determined by *in situ* SE.





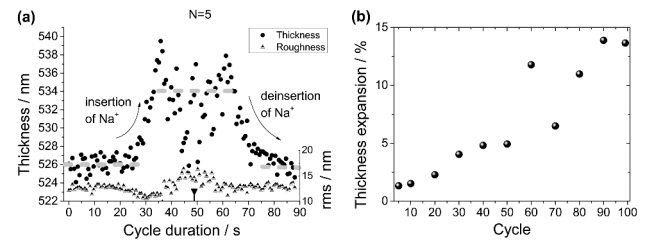
**Fig. 5.** Top, est-fitted MSE values during a whole sodiation–desodiation sequence for a representative sputtered amorphous WO<sub>3</sub> coating. To minimize the calculation effort, only 11 cycle data sets of 99 available cycle data sets are fitted (each cycle data set consists of ca 129 spectra); bottom, representative measured and best-fitted ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) spectra for  $N = 5$  and  $N = 99$ .

## 2. Thickness and Roughness

Based on observations of the film morphology before and after experiments (see Fig. 1) and knowing the dynamics of the electrical parameters, it is possible to derive a complete picture of the temporal evolution of both film geometry and composition.

Typical dynamics of the geometrical parameters are presented in Fig. 6(a) for the reference cycle (i.e., the fifth). First of all, the thickness dynamics reveals the oxide expansion [38] upon sodium insertion distinguishable from 0 to ~35 s, followed by the oxide contraction upon sodium removal, with another threshold from ~60 to 88 s [Fig. 6(a), filled symbols]. In between, a mean level around 534 nm at 48 s can be estimated including the maximum sodium insertion of this initial cycle [arrow on the axis of Fig. 6(a)]. This thickness evolution obtained here *in situ* is consistent with the previous *ex situ* one [18]. The roughness is also found to evolve in such a manner, the colored state being slightly rougher than the bleached one [Fig. 6(a), half-filled symbols].

The morphological evolution during the 99 cycles is summarized in Fig. 6(b). The following quantities are calculated:



**Fig. 6.** (a) Best-fitted morphological parameters during the fifth cycle of sodiation–desodiation for a representative sputtered amorphous WO<sub>3</sub> coating. Arrow indicates the threshold of insertion–desinsertion of sodium ions according to Fig. 1. The dashed lines are the mean values for the thickness in both limit EC states; (b) evolution of  $d_{\text{EXP}}$  during the electrochemical cycling.

$$d_{\text{EXP}} = \frac{\overline{d(CS, N)} - \overline{d(BS, N)}}{\overline{d(BS, N)}} (\%), \quad (3)$$

$$\text{rms}_{\text{EXP}} = \frac{\text{rms}(BS, N) - \text{rms}(BS, 5)}{\text{rms}(BS, 5)} (\%), \quad (4)$$

where  $d_{\text{EXP}}$  and  $\text{rms}_{\text{EXP}}$  are the thickness expansion during a single cycle and the roughness expansion with respect to cycle  $N = 5$ , respectively.  $\overline{d(i, N)}$  and  $\text{rms}(j, N)$  are the mean values of the fitted thickness and roughness during the EC state  $i$  or  $j$  (maximum colored state quoted “CS”, or bleached state quoted “BS”) of the  $N$ th cycle, respectively [see, for example, Fig. 6(a), dashed lines, for  $\overline{d(CS, 5)}$  and  $\overline{d(BS, 5)}$ ].

First, the volume expansion trend is progressively strengthening up to a  $d_{\text{EXP}}$  value of ca 14%. Concerning the temporal evolution in the bleached state (not shown) it appears weak and too scarce to be considered as a marked effect. Second, the roughness also varies: the rms values in the colored state are found to be slightly superior to those in the bleached state, whatever the cycle considered. Some analogous results using CA cycles in the case of H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> in a more severe electrolyte [37], but in the sole bleached state, reveal the following evolutions: roughness increases from 3 to 7 times after 36 CA cycles relative to the as-deposited WO<sub>3</sub>, and there are thickness losses of ~2 – 10% in the same time. In our case, there is no significant evolution of the thickness and roughness of the bleached between cycles. In conclusion, our chemical conditions are less acidic (2.7 instead of 1), and the potentiodynamic of CV leads to progressive cation insertion by comparison with fixed applied potential (CA).

## 3. Mapping of $x$

Finally, it is possible to derive chemical information during the bronze degradation by estimating the evolution of the Na content,  $x$  (or  $\Delta x$ ), through each fitted cycle of data sets by applying the usual assumptions [18],

$$x = \frac{n(\text{Na})}{n(\text{Na}) + n(\text{WO}_3)}, \quad (5)$$

where  $n(\text{Na})$  is the molar quantity of sodium and  $n(\text{WO}_3)$ , this of tungsten oxide. The first quantity is calculated using electrochemical data,

$$n(\text{Na}) = q_c(t) / F, \quad (6)$$

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

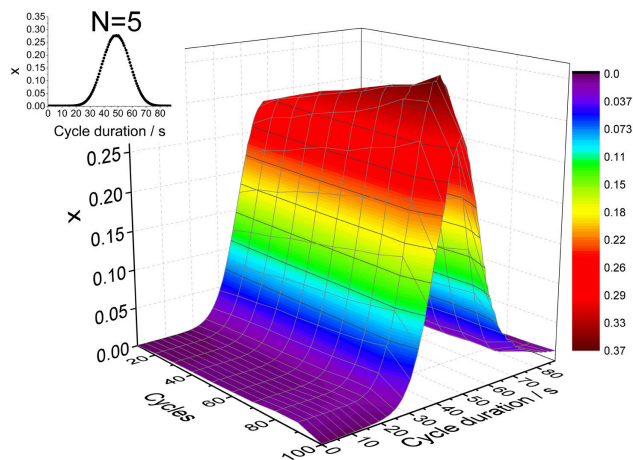
366

367

368

369

370



**Fig. 7.** Spectroelectrochemical determination of the sodium content ( $x$ ) evolution in  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  bronze coating as a function of electrochemical cycling. Inset, activated cycle ( $N = 5$ ).

where  $q_c(t)$  is equal to the charge integration during insertion (Fig. 5) and  $F$  is the Faraday constant. The second quantity is estimated as follows:

For the initial reference cycle, i.e.,  $N = 5$ : (reference for the further porosity extent),

$$n(\text{WO}_3) = S_a \times d(t) \times \rho / M. \quad (7)$$

For the cycles  $N/5 < N \leq 99$ ,

$$n(\text{WO}_3) = S_a \times d(t) \times (100 - f) \times \rho / M, \quad (8)$$

where  $S_a$  is the active electrode area ( $1.37 \text{ cm}^2$ ),  $\rho$  the  $\text{WO}_3$  density (see Section 2.A),  $M$  its molar mass ( $231.84 \text{ g/mol}$ ),  $f$  the porosity fraction determined for each cycle (Fig. 4), and  $d(t)$  the thickness at each fitted time spectrum during the  $N$ th cycle.

It is possible to map the evolution of  $x$  by taking into account both volume expansion and loss (via  $d$  by ellipsometry) and the injected charge (via  $q$  by CV) during the whole electrochemical sequence. For a given cycle, the evolution of  $x$  versus time is a Gaussian-like curve (see inset of Fig. 7 for reference cycle  $N = 5$ ). The calculated dynamics during each cycle and with cycle number of  $x$  in  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  bronze coatings versus the cycle duration and the cycle is shown in Fig. 7.  $x$  shows a peak value slightly increasing up to the 90th cycle concomitantly as the pseudo-optical constants of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  lower as more porosity occurs. The data in Fig. 6 evidence a change in film geometry upon sodium incorporation, in line with expansion of the molar volume already reported [4]. Moreover, increasing the number of cycles leads to progressive increase of the film porosity, leaving some free space for the molar volume expansion. Therefore, the maximal value of  $x$  reachable during insertion is expected to increase with the number of cycles, as observed with our calculated values, reported in Fig. 7.

In summary, the *in situ* spectroelectrochemical strategy developed enables deriving relevant information on both morphological and composition evolutions upon electrochemical cycling. It is found that as part of the tungsten oxide film is dissolved, it gains more ability to accommodate volume expansion during the cathodic phase and more sodium ions can be incorporated per unit volume of the EC film. This is in line with

the fact that as-deposited films of opened morphology can more efficiently intercalate sodium ions than dense films [6,22].

## 4. CONCLUSION

*In situ* SE study was performed on half an EC cell operating in an aqueous electrolyte. The voltage-driven sodiation–desodiation process of substoichiometric sputtered amorphous tungsten oxide coatings was monitored to focus on the electrochemical cycling observed over 99 redox switches, i.e., electrocoloring followed by electrobleaching. Using a unique constrained spline parametrized model, both optical and morphological parameters were successfully fitted.

Analysis of the sodiation–desodiation process reveals a degradation after the first activation cycles. By considering the calculation of a coating porosity extent, the pseudo-dielectric functions are found in accordance with a progressive incorporation of more than half the additional electrolyte content than in the initial cycles. This appears as the main reason for the pseudo-optical properties attenuation with time, whereas the corrected available volume for injection also provokes the sodium content to slightly increase.

**Acknowledgment.** The authors acknowledge Sandrine Mathieu (IJL) for SEM observations and José Lopez (Université de Lorraine) for the fabrication of the coupling cell. Ellipsometric data were acquired at the ellipsometry core facility of LCP-A2MC (Université de Lorraine, <http://lcp-a2mc.univ-lorraine.fr>).

**Disclosures.** The authors declare no conflicts of interest.

## REFERENCES

- C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* (Elsevier, 1995).
- L. Beluze, M. Morcrette, B. Viana, J. C. Badot, N. Baffier, and J. M. Tarascon, "Infrared electroactive materials and devices," *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 1330–1333 (2006).
- G. Cai, P. Darmawan, X. Cheng, and P. S. Lee, "Inkjet printed large area multifunctional smart windows," *Adv. Energy Mater.* **7**, 1602598 (2017).
- C. G. Granqvist, "Fenestration for reducing building cooling needs," in *Eco-Efficient Materials for Mitigating Building Cooling Needs* (Elsevier, 2015), pp. 441–471.
- P. R. Somani and S. Radhakrishnan, "Electrochromic materials and devices: present and future," *Mater. Chem. Phys.* **77**, 117–133 (2002).
- D. Horwat, J. Pierson, and A. Billard, "Towards a thin films electrochromic device using NASICON electrolyte," *Ionics* **14**, 227–233 (2008).
- Z. Zhang, Y. Shao, B. Lotsch, Y.-S. Hu, H. Li, J. Janek, L. F. Nazar, C.-W. Nan, J. Maier, M. Armand, and L. Chen, "New horizons for inorganic solid state ion conductors," *Energy Environ. Sci.* **11**, 1945–1976 (2018).
- M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, and C. S. Johnson, "Sodium-ion batteries," *Adv. Funct. Mater.* **23**, 947–958 (2013).
- B. Brown and E. Banks, "The sodium tungsten bronzes 1, 2," *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 963–966 (1954).
- F. Consadori and A. Stella, "Optical reflectivity of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ," *Lett. Nuovo Cimento* **3**, 600–603 (1970).
- D. W. Lynch, R. Rosei, J. H. Weaver, and C. G. Olson, "The optical properties of some alkali metal tungsten bronzes from 0.1 to 38 eV," *J. Solid State Chem.* **8**, 242–252 (1973).

- 464 12. P. Camagni, A. Manara, G. Campagnoli, A. Gustinetti, and A. Stella,  
465 "Optical properties of metallic sodium tungsten bronzes: analysis of  
466 free- and bound-electron contributions," *Phys. Rev. B* **15**, 4623–4630  
467 (1977).
- 468 13. J. F. Owen, K. Teegarden, and H. Shanks, "Optical properties of the  
469 sodium-tungsten bronzes and tungsten trioxide," *Phys. Rev. B* **18**,  
470 3827–3837 (1978).
- 471 14. K. Kang and M. Green, "Solid state electrochromic cells: optical  
472 properties of the sodium tungsten bronze system," *Thin Solid Films*  
473 **113**, L29–L32 (1984).
- 474 15. M. Green and A. Travlos, "Sodium-tungsten bronze thin films. I.  
475 Optical properties of dilute bronzes," *Philos. Mag. B* **51**(5), 501–520  
476 (1985).
- 477 16. L. Tegg, D. Cuskelly, and V. J. Keast, "The sodium tungsten  
478 bronzes as plasmonic materials: fabrication, calculation and  
479 characterization," *Mater. Res. Express* **4**, 065703 (2017).
- 480 17. M. Kitao, S. Yamada, S. Yoshida, H. Akram, and K. Urabe,  
481 "Preparation conditions of sputtered electrochromic WO<sub>3</sub> films  
482 and their infrared absorption spectra," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*  
483 **25**, 241–255 (1992).
- 484 18. A. Zimmer, M. Gilliot, M. Tresse, L. Broch, K. E. Tillous, C. Boulanger,  
485 N. Stein, and D. Horwat, "Coloration mechanism of electrochromic  
486 Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> thin films," *Opt. Lett.* **44**, 1104–1107 (2019).
- 487 19. L. Berggren and G. A. Niklasson, "Optical charge transfer absorption  
488 in lithium-intercalated tungsten oxide thin films," *Appl. Phys. Lett.* **88**,  
489 081906 (2006).
- 490 20. Y. Yamada, K. Tajima, S. Bao, M. Okada, and K. Yoshimura, "Optical  
491 charge transfer absorption in proton injected tungsten oxide thin  
492 films analyzed with spectroscopic ellipsometry," *Solid State Ionics*  
493 **180**, 659–661 (2009).
- 494 21. T. C. Arnoldussen, "A model for electrochromic tungstic oxide  
495 microstructure and degradation," *J. Electrochem. Soc.* **128**, 117–123  
496 (1981).
- 497 22. B. Baloukas, J.-M. Lamarre, and L. Martinu, "Electrochromic interference  
498 filters fabricated from dense and porous tungsten oxide films,"  
499 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 807–815 (2011).
- 500 23. P. Judeinstein, R. Morineau, and J. Livage, "Electrochemical degradation  
501 of WO<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O thin films," *Solid State Ionics* **51**, 239–247  
502 (1992).
- 503 24. E. Ozkan, S.-H. Lee, C. E. Tracy, J. R. Pitts, and S. K. Deb,  
504 "Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten  
505 oxide films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **79**, 439–448 (2003).
- 506 25. R. Azzam and N. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*  
507 (North-Holland, 1977).
- 508 26. K. Hingerl, "Polarimetric and other optical probes for the solid-liquid  
509 interface," in *Ellipsometry at the Nanoscale*, M. Losurdo and K.  
510 Hingerl, eds. (Springer, 2013), pp. 493–527.
- 511 27. A. Zimmer, L. Broch, C. Boulanger, and N. Stein, "Growth mechanism  
512 during the early stages of electrodeposition of bismuth telluride  
513 films," *Electrochim. Acta* **174**, 376–383 (2015).
- 514 28. A. Zimmer, D. Veys-Renaux, L. Broch, N. Stein, and E. Rocca, "*In*  
515 *situ* spectroelectrochemical ellipsometry using super continuum  
516 white laser: study of the anodization of magnesium alloy," *J. Vac. Sci.*  
517 *Technol. B* **37**, 062911 (2019).
- 518 29. D. J. Beckstead, "An optical study of hydrogen insertion in the anodic  
519 oxide of tungsten," *J. Electrochem. Soc.* **136**, 362 (1989).
- 520 30. E. Masetti, S. E. Segre, and S. Bosch, "Development of a phase-  
521 sensitive ellipsometer and application to the real-time analysis of  
522 chromogenic WO<sub>3</sub> films during the coloration process," *Thin Solid*  
523 *Films* **313–314**, 62–67 (1998).
- 524 31. M. Saenger, T. Höing, B. W. Robertson, R. Billa, T. Hofmann, E.  
525 Schubert, and M. Schubert, "Polaron and phonon properties in proton  
526 intercalated amorphous tungsten oxide thin films," *Phys. Rev. B*  
527 **78**, 245205 (2008).
- 528 32. I. Valyukh, S. E. Green, H. Arwin, G. A. Niklasson, E. Wäckelgård, and  
529 C. G. Granqvist, "Spectroscopic ellipsometry characterization of  
530 electrochromic tungsten oxide and nickel oxide thin films made by  
531 sputter deposition," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 724–732 (2010).
- 532 33. K. Adachi and T. Asahi, "Activation of plasmons and polarons in  
533 solar control cesium tungsten bronze and reduced tungsten oxide  
534 nanoparticles," *J. Mater. Res.* **27**, 965–970 (2012).
- 535 34. G. Yuan, C. Hua, L. Huang, C. Defranoux, P. Basa, Y. Liu, C. Song, and  
536 G. Han, "Optical characterization of the coloration process in electro-  
537 chromic amorphous and crystalline WO<sub>3</sub> films by spectroscopic  
538 ellipsometry," *Appl. Surf. Sci.* **421**, 630–635 (2017).
- 539 35. Z. Hussain, "Optical constants and electrochromic characteristics of  
540 M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> bronzes," *Appl. Opt.* **57**, 5720–5732 (2018).
- 541 36. H. Witham, P. Chindaudom, I. An, R. Collins, R. Messier, and K.  
542 Vedam, "Effect of preparation conditions on the morphology and  
543 electrochromic properties of amorphous tungsten oxide films,"  
544 *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 1881–1887 (1993).
- 545 37. H. Camirand, B. Baloukas, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu,  
546 "In situ spectroscopic ellipsometry of electrochromic amorphous  
547 tungsten oxide films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **140**, 77–85  
548 (2015).
- 549 38. M. Tresse, "Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisations de films minces d'oxyde de tungstène électrochrome WO<sub>3</sub> et Na<sub>x</sub>WO<sub>y</sub>," Ph.D. dissertation (Université de Lorraine, 2016).
- 550 39. L. Broch, N. Stein, A. Zimmer, Y. Battie, and A. E. Naciri, "Design of  
551 a real-time spectroscopic rotating compensator ellipsometer without  
552 systematic errors," *Thin Solid Films* **571**, 509–512 (2014).
- 553 40. M. R. Querry, D. M. Wieliczka, and D. J. Segelstein, "Water (H<sub>2</sub>O)," in *Handbook of Optical Constants of Solids II*, E. D. Palik, ed. (Academic, 1991), pp. 1059–1078.
- 554 41. V. D. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Ann. Phys.* **416**, 636–664 (1935).
- 555 42. M. Gilliot, "Inversion of ellipsometry data using constrained spline analysis," *Appl. Opt.* **56**, 1173–1182 (2017).
- 556 43. B. Reichmann and A. J. Bard, "The electrochromic process at WO<sub>3</sub> electrodes prepared by vacuum evaporation and anodic oxidation of W," *J. Electrochem. Soc.* **126**, 583–591 (1979).
- 557 44. K. J. Patel, C. J. Panchal, M. S. Desai, and P. K. Mehta, "An investigation of the insertion of the cations H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> on the electrochromic properties of the thermally evaporated WO<sub>3</sub> thin films grown at different substrate temperatures," *Mater. Chem. Phys.* **124**, 884–890 (2010).



# Optics Letters

## Coloration mechanism of electrochromic $\text{Na}_x\text{WO}_3$ thin films

ALEXANDRE ZIMMER,<sup>1,2,\*</sup> MICKAËL GILLIOT,<sup>3</sup> MANUEL TRESSE,<sup>4</sup> LAURENT BROCH,<sup>5</sup> KESSEIN ERIC TILLOUS,<sup>4,6</sup> CLOTILDE BOULANGER,<sup>2</sup> NICOLAS STEIN,<sup>2</sup> AND DAVID HORWAT<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ICB UMR CNRS 6303, Université de Bourgogne Franche-Comté, 21078 Dijon, France

<sup>2</sup>IJL UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, 57078 Metz, France

<sup>3</sup>LISM, Université de Reims Champagne-Ardenne, 51687 Reims, France

<sup>4</sup>IJL UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, 54011 Nancy, France

<sup>5</sup>LCP-A2MC, IJB, Université de Lorraine, 57078 Metz, France

<sup>6</sup>LPMCT, Université Félix HOUPOUET BOIGNY de Cocody-UFR SSMT-22 B.P. 479 Abidjan, Côte d'Ivoire

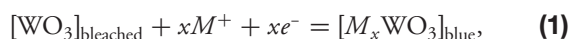
\*Corresponding author: alex.zimmer@ellipsometrie.fr

Received 27 December 2018; revised 20 January 2019; accepted 21 January 2019; posted 24 January 2019 (Doc. ID 356111); published 19 February 2019

**The coloration mechanism of tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) upon insertion of alkali ions is still under debate after several decades of research. This Letter provides new insights into the reversible insertion and coloration mechanisms of  $\text{Na}^+$  ions in  $\text{WO}_3$  thin films sputter-deposited on ITO/glass substrates. A unique model based on a constrained spline approach was developed and applied to draw out  $\epsilon_1 + i\epsilon_2$  from spectroscopic ellipsometry data from 0.6 to 4.8 eV, whatever the state of the electrochromic active layer, i.e., as-deposited, colored, or bleached. It is shown that electrochemically intercalated sodium-tungsten trioxide,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.35$ ), exhibits an absorption band centered at *ca.* 1.14 eV in  $\epsilon_2$  governing the coloration mechanism. © 2019 Optical Society of America**

<https://doi.org/10.1364/OL.44.001104>

Electrochromic (EC) devices, whose optical properties change under the effect of an electrical excitation, have seen increasing interest, because they allow the control of the optical properties in the visible and near-infrared (NIR) ranges for applications from coatings for building and airplane smart windows to printable color-changing paper to anti-dazzling rear-view mirrors. Promoted by cathodic polarization, the insertion of small cations from an electrolyte and simultaneous injection of electrons from the back contact in tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) has been used in the fabrication of EC displays since the 1980s [1–3]. Schematically, the corresponding electrochemical process can be expressed as follows:



where  $M^+$  is usually a proton or alkali ion ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), and  $0 \leq x \leq 1$ . All-ceramic devices based on proton or lithium conduction have received considerable interest [4–8]. Whereas the reversible insertion of  $\text{Na}^+$  into  $\text{WO}_3$  has been scarcely studied, the recent development of highly conductive

$\text{Na}^+$  ion conductors in thin film form, as well as the possibility to use  $\text{WO}_3$  in sodium-ion batteries [9], is calling for a greater attention to this system. A maximum  $\text{Na}/\text{W}$  ratio around 0.35 can be obtained using electrochemical intercalation and fulfills the requirements for such an application, i.e., a film with sufficient electronic conductivity, good chemical stability, and optical properties allowing large coloration contrast [10–12].

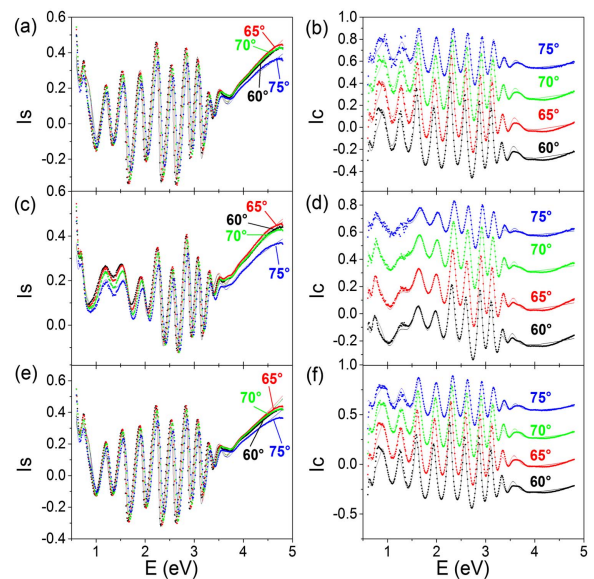
A pending issue about this system and, more generally,  $M_x\text{WO}_3$ , is the exact origin of the blue coloration mechanism, which is of large interest, e.g., for the prediction of the life-cycle performance. As reviewed by Granqvist [13], two limiting cases can be considered to illustrate the coloration mechanism: for crystalline films, electron delocalization overpowers [14] whereas, for more disordered films, localized electrons dominate, and polaronic or closely related models [1,15–22] are used. The latter imply transitions between the  $W^{m+}$  and  $W^{n+}$  sites with  $m$  and  $n$  being the IV, V, or VI oxidation states. Additionally, for nanoparticles (NPs), localized surface plasmon resonance (LSPR) of free electrons was advanced [23–25], and sometimes combined with polaron absorption [23,26].

In this Letter, we report on the coloration mechanism of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  thin films by means of the analysis of their dielectric functions investigated by spectroscopic ellipsometry (SE). SE is a technique of predilection to study optical properties of materials, based on the change in the polarization state between incident and reflected light on a sample [27].

Sub-stoichiometric  $\text{WO}_3$  layers synthesized within this Letter possess mixed conducting properties and an amorphous structure allowing the intercalation of sodium cations. The intercalation level  $x$  was calculated by electrochemical investigations via coulometric integration and applying Faraday's law while taking into account the geometric characteristics of the samples and based on the following assumptions: (1) only  $\text{Na}^+$  ions were reversibly intercalated (confirmed by SIMS analysis); (2) an experimental mean  $\text{WO}_3$  density of 4.72 g/cm<sup>3</sup> was used (corresponding to ~30% porosity of columnar-like type [28]) in agreement with other work [29].

The direct current deposition was performed in a 40-l chamber using a 50.8 mm in diameter, 3 mm thick tungsten target (99.95% purity) mounted on a magnetron system with a surface facing the substrate holder surface. The magnetron is placed off-axis with respect to the axis of the substrate holder, and the latter was put in rotation in order to minimize thickness and composition inhomogeneities. More details about the geometry of the chamber can be found in Ref. [30]. Sputtering was performed in an Ar/O<sub>2</sub> reactive gas mixture. The gas flow rates, target current, target axis-to-substrate, and target-to-substrate holder distances, and working pressure were 85 sccm Ar, 1.6 sccm O<sub>2</sub>, 0.2 A, 100 mm, 75 mm, and 4.5 Pa, respectively. A preliminary study showed that such a pressure enables the production of an open columnar morphology of the as-deposited WO<sub>3</sub> film maximizing the coloration contrast [11]. The working pressure was adjusted by setting the turbomolecular pump speed around 18,500 rpm. The self-established voltage discharge was close to 415 V, corresponding to a power of 83 W dissipated by the target. Substrates consist of *ca.* 2.5 × 2.5 cm<sup>2</sup> samples of ITO-coated glass. The selected O<sub>2</sub> flow rate allows a good transparency of the as-deposited state (labeled as “WO<sub>3</sub>”). Sodium intercalation and deintercalation were performed in a 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte buffered with a ~2.7 pH unit solution (0.1 M C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>/0.1 M HCl). Chronoamperometric methods using a three-electrode cell configuration (WO<sub>3</sub> acting as a working electrode, Ag/AgCl sat. KCl reference electrode, and Pt counter electrode) yielded a colored (“Na<sub>0.35</sub>WO<sub>3</sub>,” corresponding to 92 mC/cm<sup>2</sup> of charge) or bleached (“Na<sub>0</sub>WO<sub>3</sub>”) state, respectively, for 180 s at -0.6 or +0.2 V. Intermediate levels were also obtained (“Na<sub>0.1</sub>WO<sub>3</sub>” and “Na<sub>0.2</sub>WO<sub>3</sub>”) corresponding to *ca.* 13 and *ca.* 43 mC/cm<sup>2</sup> of charge, respectively. The measurements were preceded by three activation cycles in the same electrolyte.

NIR to near-ultraviolet (0.60–4.81 eV with a 0.01 eV resolution) ellipsometric experiments were performed in the reflection mode (UVISSEL, Horiba Jobin Yvon) on stacks consisting of a glass/ITO layer/EC active layer. The  $I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta$  and  $I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta$  parameters were measured in the spectral range of interest for incidence angles between 60° and 75° for three samples for each mentioned EC state [see Fig. 1, symbols]. All back faces of the glass substrates were roughened in order to eliminate incoherent reflection. The inversion of the ellipsometric data was performed using a four-phase representative model of the sample: glass/ITO layer/EC active layer/roughness layer/air. In this model, the thickness of the roughness layer, the thickness of the active layer, and the dielectric function of the active layer were unknown, while the roughness layer was modeled by a mixture of 50% air and 50% active material according to the Bruggeman effective medium approximation (BEMA) [31]. The unknown parameters were determined by minimizing the mean-square difference between the generated and experimental  $I_s$  and  $I_c$  data. The particular representation of the unknown dielectric function by a constrained spline approach was adopted. This method is described and illustrated in detail elsewhere [32,33]. The dedicated ellipsometric data inversion procedure neither requires precise *a priori* knowledge of the considered stacks nor requires the use of dispersion relations. Briefly, in this approach, the spectral imaginary part of the dielectric function is represented by a collection of third-order polynomials (elemental splines) over reduced spectral ranges linked by



**Fig. 1.** Experimental (symbols) and fitted (lines) ellipsometric curves ( $I_s$ ,  $I_c$ ) at a variable angle of incidence for different states of the active layer: (a), (b) WO<sub>3</sub>, (c), (d) Na<sub>0.35</sub>WO<sub>3</sub>, and (e), (f) Na<sub>0</sub>WO<sub>3</sub>.

connection points, while the real part is represented by the superimposition of the Kramers–Kronig derived contribution and an additional Sellmeier term to account for higher energy transitions. The connection between the elemental splines allows obtaining a continuous dielectric function over the whole considered spectrum, and is performed using particular constraints for the first derivatives at the connection points in order to obtain realistic values of slopes and avoid unphysical parasitic oscillations. In the fitting process, the abscissa of the connection points are fixed, while the ordinates representing the dielectric function values at the considered connection points are used as fitting parameters. In the present problem of the active layer, a decomposition of the dielectric function into eight parts (nine connection points) over the whole considered spectrum was used. The optical constants of both the glass substrate and the ITO layer were predetermined individually by ellipsometry.

Figures 1(a)–1(f) show the typical experimental and fitted ellipsometric spectra of the stack layers for different states of the active layer, indicating the overall good match between the experimental and fitted data. Additionally, morphological parameters in Table 1 reveal two points. First, the level of top roughness of a few nanometers is coherent with the

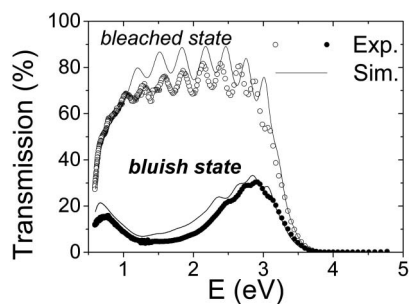
**Table 1. Fitted Morphological Parameters and Experimental Roughness Obtained by Atomic Force Microscopy Measurements for Materials Used in this Letter**

Layer State	Roughness (nm)	RMS by AFM (nm)	Thickness (nm)
WO <sub>3</sub>	6.0	4.7	396
Na <sub>0.35</sub> WO <sub>3</sub>	10.3	6.5	413
Na <sub>0</sub> WO <sub>3</sub>	6.6	5.7	398

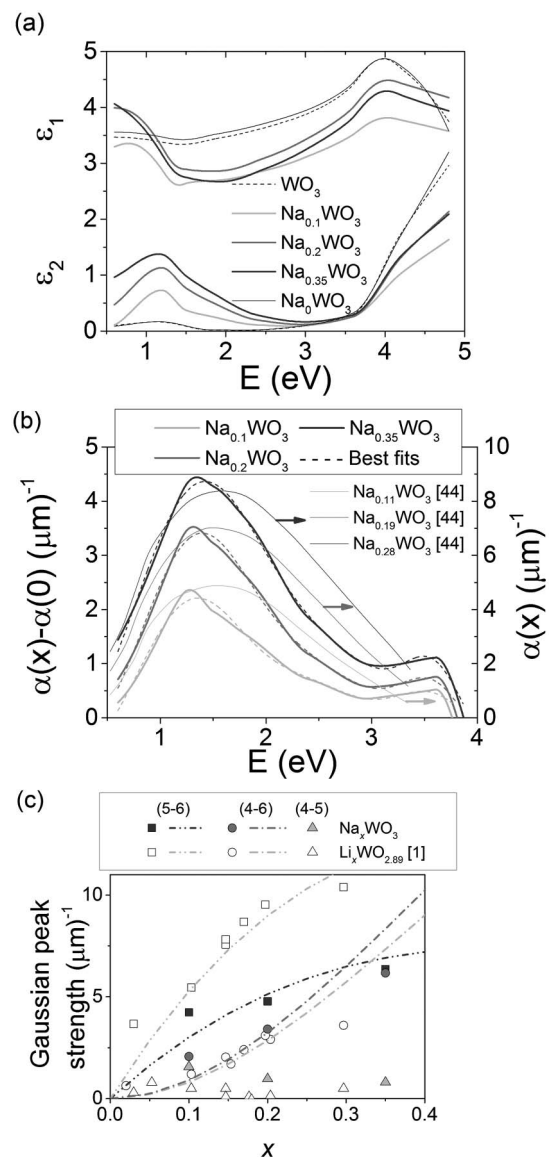
RMS roughness obtained by atomic force microscopy (AFM), and with reported values [34]. Secondly, the film thickness evolves upon reversible intercalation from 396 ( $\text{WO}_3$ ) to 413 nm ( $\text{Na}_{0.35}\text{WO}_3$ ) and back to 398 nm ( $\text{Na}_0\text{WO}_3$ ), corresponding to a volume expansion of *ca.* 4% of the host oxide due to ion intercalation [35]. The thickness was confirmed by cross-sectional SEM images (not shown here). As an extra validation of the optical model, Fig. 2 presents the generated transmission spectra of the stack which agree qualitatively with the experimental ones, yielding a transmission contrast  $\Delta T$  of *ca.* 60% at 550 nm. By analyzing another stack with a thicker EC thickness (*ca.* 900 nm), a  $\Delta T$  of *ca.* 77% is also accordingly predicted.

The corresponding dielectric functions are displayed in Fig. 3(a). The optical functions were also tabulated in terms of  $n + ik$  (see Data File 1, Data File 2, Data File 3) and are found to be in accordance with the reported evolution in hydrogen-tungsten bronze [36]. On the higher energy side, the absorption onset is related to the fundamental absorption gap of the material (between 3.0 and 3.4 eV [37,38]). The low energy of  $\epsilon_2$  spectra evidences an absorption band located at *ca.* 1.14 eV whose amplitude increased upon  $x$  varying from 0.1 to  $x = 0.35$ ; this is notably different from  $\text{WO}_3$  and  $\text{Na}_0\text{WO}_3$  spectra that are nearly superimposed and flat in this region. We note that the slightly non-zero absorption at *ca.* 1.1 eV is probably related to the sub-stoichiometry of the films [39]. As expected for amorphous films, no metallic behavior was evidenced. However, such a feature in a bulk material can be hindered in the resulting effective  $\epsilon$  in the case of LSPR. Our determined  $\epsilon$  are effective ones and while, in principle, no NPs clusters should be considered, the interfaces due to the film's open morphology could generate LSPR and explain this NIR-visible feature. However, we were able to reject this hypothesis through the use of a BEMA using the DFT-calculated  $\epsilon$  values of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  [25] and the void  $\epsilon$  value.

The pronounced absorption at *ca.* 1.14 eV or, as depicted in Fig. 3(b), *ca.* 1.3 eV, when termed in absorption coefficient difference  $\alpha(x) - \alpha(0)$ , is now considered in the frame of a polaronic hypothesis. Indeed, such characteristic shape agrees well with several works [1,22,36,40–42] in which this asymmetric feature is deconvoluted into one or more peak functions associated with small polaron transitions. Another reported option, which does not contravene with the former theory due to the large polaron coupling constant in  $\text{WO}_3$ , is related to large polaron formalism as the similar  $\sim 0.75$  eV peak observed for  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  with very low intercalation levels [43]. Figure 3(b)



**Fig. 2.** Generated and experimental transmission curves for a *ca.* 400 nm EC stack (both bleached  $\text{Na}_0\text{WO}_3$  and bluish  $\text{Na}_{0.35}\text{WO}_3$  states).



**Fig. 3.** (a) Representative real and imaginary parts of the dielectric function of the different states of the EC material used in this Letter. (b), (c) Corresponding modeled absorption spectra  $\alpha(x) - \alpha(0)$  and an analysis according to the generalized site-saturation model for optical polaron transitions. ( $W^{m+} = W^{n+}$  transitions are denoted by “ $m - n$ ”) (5-6) Transition expressions are  $3.85 * (2x)(2 - x)^3$  and  $2.20 * (2x)(2 - x)^3$ , respectively, for literature data and data from this Letter. (4-6) Transition expressions are  $22 * x^2(2 - x)^2$  and  $25 * x^2(2 - x)^2$ , respectively, for literature data and data from this Letter.

also reports older  $\alpha(x)$  data [44] obtained for sputtered  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  thin films showing a global coherent tendency. Among the aforementioned approaches, we used the superimposition of three Gaussians as performed in Ref. [1] on lithium-tungsten bronze (generalized site-saturation model) to further deconvolute the modeled  $\alpha(x) - \alpha(0)$  spectra, as shown in Fig. 3(b). By comparing the reported peak strengths in Fig. 3(c) to our values, we find contributions centered at 1.3, 2.43, and 3.7 eV assignable to  $W^{5+} \Leftrightarrow W^{6+}$ ,  $W^{4+} \Leftrightarrow W^{6+}$ , and  $W^{4+} \Leftrightarrow W^{5+}$  polaron transitions, respectively. The (5-6) and

(4-6) transition data have been fitted to analytical expressions [see the Fig. 3 caption]. The tendency is quite similar to that reported for  $\text{Li}^+$  [1] or  $\text{H}^+$  [36] intercalations. However, for  $\text{H}_{0.35}\text{WO}_3$  [36], the probabilities are of 87, 9, and 4% for (5-6), (4-6), and (4-5) transitions, respectively. In our case of  $\text{Na}_{0.35}\text{WO}_3$ , a similar level is found for (5-6) and (4-6) transitions (46 and 48%), plus a  $\sim 6\%$  relative amplitude for the (4-5) one. Figure 3(c) also shows a decrease in strength with  $x$  for the lowest amplitude (4-5) transition, consistent with other reports [1,40]. Note that Zhang *et al.* [29,45] proposed that this transition is a signature for the sub-stoichiometry in as-deposited trioxide. We have tried to analyze our  $\alpha(0)$  spectra on this basis and according to the Bryksin model [42], but the signal was too weak to be fitted with good confidence. Thus, this point remains unclear.

In summary, the complex dielectric functions for different states of the studied EC material i.e., sputter-deposited  $\text{WO}_3$ , electrochemically intercalated Na-tungsten bronze  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.35$ ), and reversibly bleached oxide free of guest  $\text{Na}^+$  ions, have been reported for the first time, to the best of our knowledge, supporting fundamental research on the coloration process via an advanced controlling tool. The dedicated variable-angle SE with the constrained spline approach of data provided the dielectric functions of the materials. The results indicate a profound change in optical properties of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $x = 0, 0.35$ ). Of peculiar interest, the  $\epsilon_2$  features revealed a specific NIR peak at *ca.* 1.14 eV whatever the value of  $x$ , which is responsible for the colored state, supporting optical polaron transitions in an extended range i.e., at 1.3, 2.43, and 3.6 eV when termed in absorption, corresponding to different amplitudes of  $W^{5+}/W^{6+}$ ,  $W^{4+}/W^{6+}$ , and  $W^{4+}/W^{5+}$  transitions, respectively. The free electron effects, especially plasmonic resonance, seem to be absent in these amorphous thin films. The resulting optical absorption data are compared with those reported for other tungsten bronzes  $M_x\text{WO}_3$  ( $M = \text{H}, \text{Li}, \text{and Na}$ ).

**Acknowledgment.** The authors thank Dr. Yann Battie of the LCP-A2MC at the Université de Lorraine for fruitful discussions and comments in preparation of this Letter.

## REFERENCES

1. L. Berggren and G. A. Niklasson, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 081906 (2006).
2. C. G. Granqvist, P. C. Lansåker, N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, and E. Avendaño, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 2032 (2009).
3. J. M. O.-R. de León, D. R. Acosta, U. Pal, and L. Castaneda, *Electrochim. Acta* **56**, 2599 (2011).
4. R. Goldner, T. Haas, G. Seward, K. Wong, P. Norton, G. Foley, G. Berera, G. Wei, S. Schulz, and R. Chapman, *Solid State Ion.* **28**, 1715 (1988).
5. H. Lei, D. Xungang, G. Baoxia, Z. Luyu, and W. Tianmin, *Rare Met. Mater. Eng.* **37**, 1628 (2008).
6. T. Niwa and O. Takai, *Thin Solid Films* **518**, 1722 (2010).
7. X. Song, G. Dong, F. Gao, Y. Xiao, Q. Liu, and X. Diao, *Vacuum* **111**, 48 (2015).
8. S. Oukassi, C. Giroud-Garampon, C. Dubarry, C. Ducros, and R. Salot, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **145**, 2 (2016).
9. A. Santhosha, S. K. Das, and A. J. Bhattacharyya, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16**, 4131 (2016).
10. S. Raj, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, A. Chakraborty, D. Sarma, P. Mahadevan, S. Oishi, W. McCarroll, and M. Greenblatt, *Phys. Rev. B* **75**, 155116 (2007).
11. M. Jullien, "Synthèse et caractérisation de films minces d'oxydes pour le développement d'un système électrochrome 'tout céramique'." Ph. D. dissertation (Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011).
12. M. Tresse, "Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisations de films minces d'oxyde de tungstène électrochrome  $\text{WO}_3$  et  $\text{Na}_x\text{WO}_y$ ," Ph.D. dissertation (Université de Lorraine, 2016).
13. C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* (Elsevier, 1995).
14. P. Camagni, A. Manara, G. Campagnoli, A. Gustinetti, and A. Stella, *Phys. Rev. B* **15**, 4623 (1977).
15. O. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur, and G. Brandt, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 749 (1977).
16. R. S. Crandall and B. W. Faughnan, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 95 (1976).
17. G. Hollinger, T. M. Duc, and A. Deneuveille, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1564 (1976).
18. R. J. Colton, A. M. Guzman, and J. W. Rabalais, *J. Appl. Phys.* **49**, 409 (1978).
19. T. Yoshimura, *J. Appl. Phys.* **57**, 911 (1985).
20. M. V. Limaye, J. Chen, S. B. Singh, Y. Shao, Y. Wang, C. Pao, H. Tsai, J. Lee, H. Lin, J. Chiou, M. Yang, W. Wu, J. Chen, J. Wu, M. Tsai, and W. Pong, *RSC Adv.* **4**, 5036 (2014).
21. M. Denesuk, *J. Electrochem. Soc.* **143**, L186 (1996).
22. Y. Yamada, K. Tajima, S. Bao, M. Okada, and K. Yoshimura, *Solid State Ion.* **180**, 659 (2009).
23. K. Adachi and T. Asahi, *J. Mater. Res.* **27**, 965 (2012).
24. L. Tegg, D. Cuskelly, and V. J. Keast, *Plasmonics* **13**, 437 (2017).
25. L. Tegg, D. Cuskelly, and V. J. Keast, *Mater. Res. Express* **4**, 065703 (2017).
26. Q. Wang, C. Li, W. Xu, X. Zhao, J. Zhu, H. Jiang, L. Kang, and Z. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* **399**, 41 (2017).
27. R. Azzam and N. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland Publishing Company, 1977).
28. D. Horwat, J. Pierson, and A. Billard, *Ionics* **14**, 227 (2008).
29. L. Meda, R. C. Breitkopf, T. E. Haas, and R. U. Kirss, *Thin Solid Films* **402**, 126 (2002).
30. M. Mickan, U. Helmersson, H. Rinnert, J. Ghanbaja, D. Muller, and D. Horwat, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **157**, 742 (2016).
31. V. D. Bruggeman, *Ann. Phys.* **416**, 636 (1935).
32. M. Gilliot, *Appl. Opt.* **56**, 1173 (2017).
33. M. Gilliot, A. Hadjadj, and M. Stchakovsky, *Appl. Surf. Sci.* **421**, 453 (2017).
34. I. Valyukh, S. Green, H. Arwin, G. A. Niklasson, E. Wäckelgård, and C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 724 (2010).
35. P. R. Somani and S. Radhakrishnan, *Mater. Chem. Phys.* **77**, 117 (2002).
36. H. Camirand, B. Baloukas, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **140**, 77 (2015).
37. S. Deb, *Philos. Mag.* **27**(4), 801 (1973).
38. M. Kitao, S. Yamada, S. Yoshida, H. Akram, and K. Urabe, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **25**, 241 (1992).
39. G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *J. Mater. Chem.* **17**, 127 (2007).
40. M. Saenger, T. Höing, B. W. Robertson, R. Billa, T. Hofmann, E. Schubert, and M. Schubert, *Phys. Rev. B* **78**, 245205 (2008).
41. D. Emin, *Phys. Rev. B* **48**, 13691 (1993).
42. V. Bryskin, *Sov. Phys. Solid State* **24**, 627 (1982).
43. A. Larsson, *Solid State Ion.* **165**, 35 (2003).
44. K. Kang and M. Green, *Thin Solid Films* **113**, L29 (1984).
45. J.-G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **144**, L5 (1997).



# Simulation of pH-controlled dissolution of aluminium based on a modified Scanning Electrochemical Microscope experiment to mimic localized trenching on aluminium alloys

Roland Oltra<sup>a,\*</sup>, Alexandre Zimmer<sup>a,1</sup>, Claire Sorriano<sup>a</sup>, Fabien Rechou<sup>a</sup>, Céline Borkowski<sup>a</sup>, Olivier Néel<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Interfacial Electrochemistry Corrosion group, Laboratoire ICB UMR 5209, CNRS-Université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon, France

<sup>b</sup> Constellium – Centre de Recherches Voreppe Parc Economique Centr'Alp, 38341 Voreppe, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 February 2011

Received in revised form 1 June 2011

Accepted 2 June 2011

Available online 13 June 2011

### Keywords:

Aluminium  
Localized corrosion  
Trenching  
Modelling  
SECM

## ABSTRACT

Some constituent intermetallic (IMPs) particles at the surface of aluminium alloys are considered as preferential sites for the initiation of structural corrosion resulting in localized trenching around the particles and the surrounding Al matrix. In this work, a modified scanning electrochemical microscope (SECM) experiment was used to induce such phenomena via a local alcalinisation on 200 nm thick aluminium coatings promoting their local dissolution in an aerated 0.1 M NaCl electrolyte. The local alcalinisation was induced by the oxygen reduction reaction on the tip of a SECM which mimics the surface of an isolated IMP. From a phenomenological point of view, reproducible cylindrical damage develops in front of the platinum ultramicroelectrode (UME). Using a 2D finite element modelling to simulate the SECM experiments, the role of the local alcalinisation was validated and the calculated Al dissolution rate was found in agreement with the experimental evaluation.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Coarse intermetallic particles (IMPs), namely: Al<sub>2</sub>Cu (“θ phase”), Al<sub>2</sub>CuMg (“S phase”) and AlCuFeMnSi (“2nd phase”) exhibiting different behaviours, can be found at the surface of aluminium alloys (AA). In open circuit potential conditions, it is usually accepted that S phase IMP act as anodes and both 2nd and θ phases act as cathodes. However, the S and θ phases suffer dealloying which is accompanied by Cu-enrichment and in fact they behave as cathodes promoting the oxygen reduction reaction (ORR). These IMPs are preferential sites for the initiation of structural corrosion which give rise to the formation of a trench around the IMP [1] and its surrounding matrix. For a specific heat treated 2011 AA, the morphology of such grooving at the interface “θ phase–matrix” has been related to both the contribution of galvanic coupling and the local alcalinisation due to the ORR on the IMPs enhancing the dissolution of the surrounding Al matrix [2,3].

Whilst the trenching phenomenon has been largely reviewed from a phenomenological point of view [4], only a few papers deal with quantification of the local grooving rate. This is probably due

to the fact that it is rather difficult to performed measurements on isolated IMPs. On the surface of an industrial alloy, over long time the individual diffusion fields around individual IMPs on which ORR is occurring, expand and the diffusion field is entirely homogeneous, i.e. the diffusion layer is thicker than the distances between the active IMPs [5]. It renders impossible local investigation of pH changes which can be used to validate some models proposed in the literature [1].

In this work, the local alcalinisation is generated at the same scale as the microstructural scale (for coarse IMPs) using a platinum (Pt) ultramicroelectrode (UME). It was expected that the local alcalinisation due to the imposed ORR on the UME will be sufficient to trigger the local dissolution of the aluminium oxide followed by the dissolution of the bulk aluminium (a thin film in this case). The objective is to validate a simulation based on a finite element method (FEM) modelling which could be applied to real IMPs (single particle and IMPs array). Of particular relevance to this modified UME approach, pioneering works [6,7] employed Scanning electrochemical microscopy (SECM) to induce localised corrosion of passivated metallic electrodes using an UME. In these latter studies the UME generated Cl<sup>-</sup> ions initiating pitting on the sample surface whereas in our case the UME will generate OH<sup>-</sup> ions to promote the dissolution of the native oxide and the bulk aluminium.

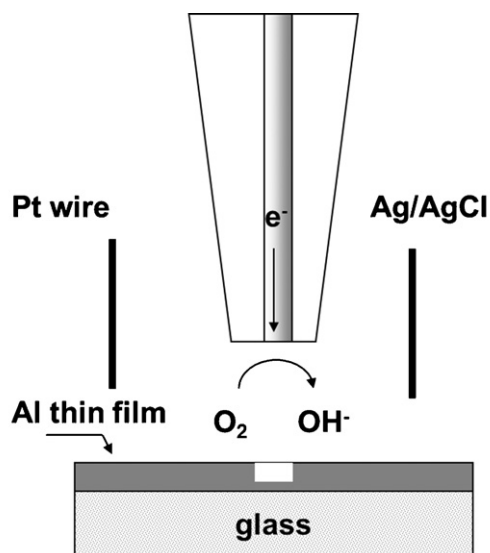
Previous FEM simulations showed [3] that although the depth of the groove is in good agreement with the experiments, its lateral

\* Corresponding author.

E-mail address: [roland.oltra@u-bourgogne.fr](mailto:roland.oltra@u-bourgogne.fr) (R. Oltra).

<sup>1</sup> ISE member.





**Fig. 1.** SECM setup for promoting a local alcalinisation on the surface of an Al thin film.

size is clearly overestimated when compared to a typically aged “ $\theta$  phase” IMP observed in an heat-treated 2011 AA. More details about the model can be found in ref. [3]. In addition to other key parameters the choice of a dissolution law for aluminium is of relevant interest in such modelling. Particular mention should be made concerning the dissolution rate dependence on pH. Mass losses of uncoupled aluminium in sodium chloride were for example initially evaluated by Pryor and Keir [8] giving values of  $\sim 32$  ng/cm<sup>2</sup>/s,  $\sim 0.03$  ng/cm<sup>2</sup>/s and  $\sim 2600$  ng/cm<sup>2</sup>/s for 0.2, 6 and 14 pH units, respectively. In 2003 Baek and Frankel [9] used electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) measurements to access the mass loss rates at steady-state as a current density associated with Al oxidation and dissolution (Faraday’s law). Depending on the applied potential ( $-1.2$  to  $-1.4$  V/sce), values of  $\sim 0.2$ – $0.4$  ng/cm<sup>2</sup>/s were found in sodium chloride at pH 6.2. More recently, Mokaddem et al. [10] retrieved consistent values of dissolution of pure aluminium in sodium chloride medium using Atomic emission spectroelectrochemistry (AESEC): rate at pH 13.2 was e.g. more than 25 times that obtained at pH 6.2.

In this work, a SECM setup was used to generate alcalinisation promoting local dissolution of Al. A theoretical FEM model was also developed to validate this alcalinisation and to calculate the dissolution rate of aluminium in such localised conditions representing similar conditions to trenching, assuming a pH dependent kinetic law for aluminium dissolution.

## 2. Experimental

### 2.1. Electrochemical cell

The cell design for SECM experiments is depicted in Fig. 1. The body of the cell was made of polymer and the sample was mounted so that the aluminium electrode surface was positioned horizontally in the cell. A bipotentiostat is used to polarize the two working electrodes. The first working electrode consists of a platinum UME positioned close to the electrolyte–Al interface. It was used to mimic the presence of an IMP on which the ORR can occur. The UME diameter is 25  $\mu$ m and its RG value 10 (RG is the ratio of the overall tip radius over the platinum disk diameter). The second working electrode consists of a 200 nm thick Al coating deposited by physical vapour deposition (PVD) on a glass substrate. These coatings were pre-treated in a hydroxide bath (3 s in NaOH 0.25 mM) before

their positioning in the cell. The reference electrode is a Ag/AgCl KCl saturated electrode sealed in a capillary.

The Pt UME was electrochemically cleaned in a solution of 0.1 M HClO<sub>4</sub> by cycling its potential between oxygen and hydrogen evolution at 10 mV s<sup>-1</sup> for a few minutes. For SECM experiments, the electrolyte consists of NaCl 0.1 M at pH 7.

### 2.2. Instrumentation

Electrochemical measurements were made using a Autolab bipotentiostat combined with a SECM control (Sensolytics). A conventional three-electrode configuration was used to perform etching experiments at the UME electrode. For SECM experiments, the bipotentiostat mode of the Autolab system was used. In some experiments, an external low pass filter (30 Hz) was used in conjunction with the internal filter of the Autolab system. The UME was moved using a xyz-positioning module to be finely adjusted. The whole setup was shielded by a Faraday cage.

By applying a potential of  $-0.8$  V to the Pt UME for the diffusion-controlled reduction of oxygen, it was possible to accurately determine the distance between the UME and the interface by recording a steady-state current,  $i_t$ , normalized by the steady-state current in bulk solution,  $i_{\text{bulk}}$ , as the tip was translated toward the interface. Consecutive analysis of the current versus distance curves [11] (not shown here) yields values from 25 to 29  $\mu$ m for the successive tests described in the following parts. The effect of this scattering on the damage has been evaluated in Appendix A.

Additional optical microscopic pictures were taken to monitor the hole machining process.

## 3. Theory

### 3.1. Mathematical background

Irrespective of the corrosion phenomena, in the electrolyte, the transport and reaction of the involved chemical species follow the Nernst–Planck equation at steady state [12,13]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = R_i - \nabla N = 0 \quad (1)$$

where the flux density for each of the species  $i$  in the electrolyte is given by:

$$N = -D_i \nabla C_i - z_i u_i F C_i \nabla \phi \quad (2)$$

resulting from the summation of a diffusion term and an electromigration term (convection is neglected).  $C_i$  and  $z_i$  are concentration in mol/m<sup>3</sup> and charge number of species  $i$ , respectively.  $F$  is the Faraday constant,  $\phi$  is the electrostatic potential in the solution. The mobility,  $u_i$ , is estimated by the Nernst–Einstein equation  $u_i = D_i/RT$ , where  $D_i$  is the diffusion coefficient of species  $i$ ,  $R$  is the universal gas constant and  $T$  absolute temperature.  $R_i$  is the production term due to homogeneous chemical reactions containing the species  $i$ . Because the potential  $\phi$  is an unknown variable, there are  $i$  equations and  $i + 1$  unknowns. One of the unknowns is eliminated by electroneutrality condition:

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (3)$$

### 3.2. Model flowchart

It is important to notice that the aluminium oxide layer itself will be not implemented in the modelling. The modelling focuses on a local threshold solution pH that implies – it constitutes an assumption – an acidic or an alkaline dissolution of the oxide and consecutive consumption of the aluminium film which can

**Table 1**  
Summary of the data entries, the electrochemical and chemical reactions used in the model.

Constants used in the model		
Species	Diffusion coefficient $D_i$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	Bulk concentration $C_{i0}$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )
Cl <sup>-</sup>	$2.0 \times 10^{-9}$	$10^{-1}$
Na <sup>+</sup>	$1.3 \times 10^{-9}$	$10^{-1}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-9}$	0
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1.0 \times 10^{-9}$	0
H <sup>+</sup>	$9.3 \times 10^{-9}$	$10^{-7}$
OH <sup>-</sup>	$5.3 \times 10^{-9}$	$10^{-7}$
O <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-9}$	$2.66 \times 10^{-4}$

Electrochemical reactions [14,15]	
Reaction	Law and parameters
Al	$j_a = i_0 \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0} \exp\left(\frac{v_m - V - E_0^{\text{Al}}}{b_a}\right)$ With $i_0 = 0.1 \text{ A m}^{-2}$ $E_0^{\text{Al}} = -1.38 \text{ V/SCE}$ $b_a = 0.3 \text{ V}$ $[\text{OH}^-]_0 = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$
ORR	$j_{\text{O}_2} = 4Fk_{\text{O}_2} \left( [\text{OH}^-] \exp\left(\frac{v_m - V - E_0^{\text{O}_2}}{b_{\text{O}_2}}\right) - [\text{O}_2] \exp\left(-\frac{v_m - V - E_0^{\text{O}_2}}{b_{\text{O}_2}}\right) \right)$ With $k_{\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ $b_{\text{O}_2} = 0.05 \text{ V}$ $E_0^{\text{O}_2} = 0.16 \text{ V/SCE}$
HER	$J_{\text{H}_2\text{O}} = -2Fk_{\text{H}_2\text{O}} \exp\left(-\frac{v_m - V - E_0^{\text{H}_2\text{O}}}{b_{\text{H}_2\text{O}}}\right)$ With $k_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ $b_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05 \text{ V}$ $E_0^{\text{H}_2\text{O}} = -1 \text{ V/SCE}$

Chemical reactions [16]		
Reaction	Constants	
	Equilibrium constant $K$	Kinetic constant Forward $k_f$
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$	$10^{-3}$
$\text{Al(OH)}_3 + \text{OH}^- = \text{Al(OH)}_4^-$	$10^{8.2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1

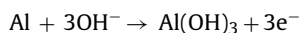
$j$  is the current density,  $E$  the electrode potential (difference potential between the metal  $V_m$  and the solution  $V$ ),  $k$  are interfacial rate constants,  $b$  are Tafel parameters. The backward kinetic constants ( $k_b$ ) are deduced from equilibrium constants ( $K$ ) by the relation  $k_b = k_f/K$ .

be expressed in terms of a dissolution rate. In this way, a model consisting of seven chemical species was considered as listed in Table 1. A bulk solution consisting of neutral aerated medium of 0.1 M sodium chloride was considered to mimic aircraft service conditions i.e. saline and moist environments. Two types of reactions, electrochemical and chemical, were considered. A definition of the boundary conditions (especially for the metallic substrate) will be presented in Section 3.3.

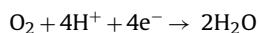
### 3.2.1. Electrochemical reactions

The following electrochemical reactions occurring at the metal interface were considered:

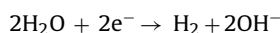
- (i) Aluminium dissolution (Al):



- (ii) ORR on the SECM tip:



- (iii) H<sub>2</sub> evolution on the SECM tip (Hydrogen Evolution Reaction, HER):

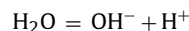


Related interfacial rate constants are specified in Table 1.

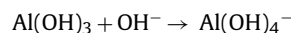
### 3.2.2. Chemical reactions

Two chemical reactions were selected to occur in the bulk:

- (i) Water dissociation



- (ii) Hydrolysis of aluminium hydroxide

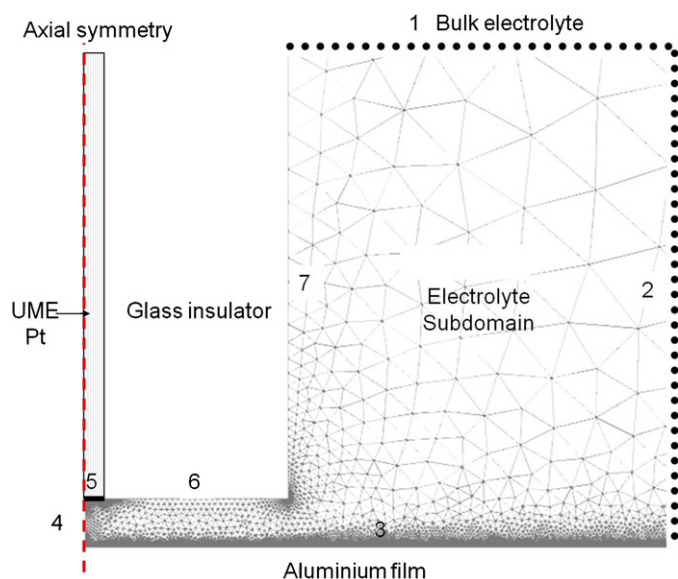


The chemical reactions are fast, considered to be at the equilibrium ( $K = k_f/k_b$ ) and treated according to dilute solution theory. Corresponding rate constants are given in Table 1.

### 3.3. Geometry and boundary conditions

The geometry used to model the behaviour of the SECM tip maintained just above the aluminium surface with FEM software (COMSOL Multiphysics) is presented in Fig. 2. Important geometrical parameters of the model are the size of the tip (25  $\mu\text{m}$ ) and the distance between the tip and the aluminium surface (30  $\mu\text{m}$ ). The following conditions were imposed:

- (i) for boundary (#1) the potential is set to zero and the concentrations of all species were fixed to their bulk values,
- (ii) for boundary (#3) two distinct conditions will be simulated neglecting the thickness of the coating in both cases: a complete insulated surface and a mixture of activated surface near the tip and insulated surface outside in order to fit with the observed damages (see next section),
- (iii) for boundary (#5) the electrochemical fluxes are set in accordance with the respective reactions occurring on this boundary,
- (iv) for boundary (#2) species concentrations are imposed applying a zero flux condition,



**Fig. 2.** Geometry and mesh of the FEM model for SECM experiments. Boundary dimensions: #2: 1 mm; #3: 1.125 mm; #4: 30  $\mu\text{m}$ ; #5: 12.5  $\mu\text{m}$ ; #6: 125  $\mu\text{m}$ .

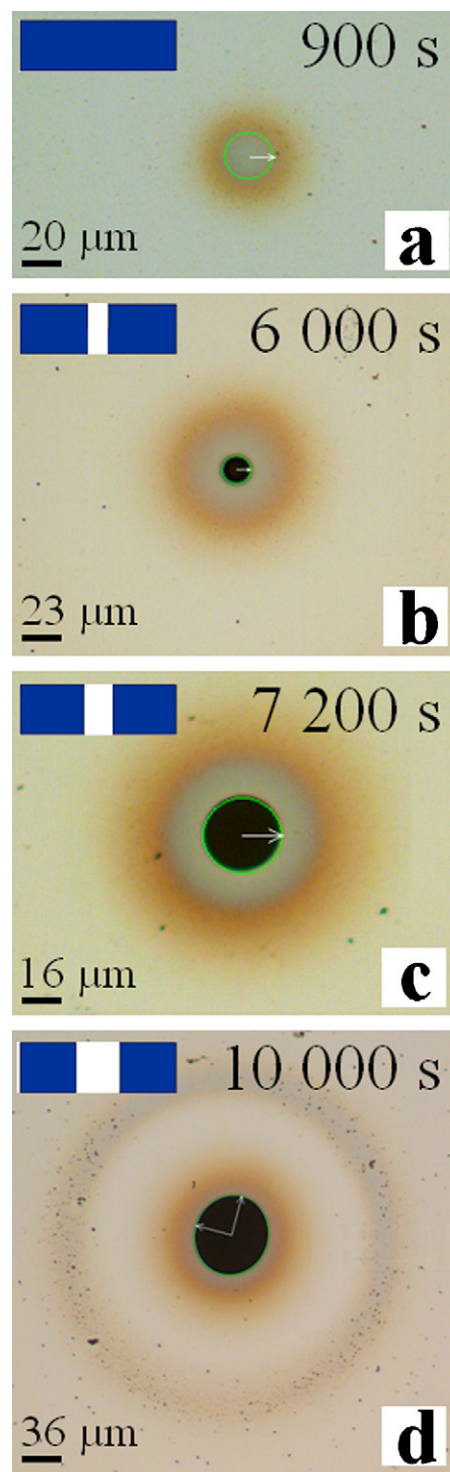
(v) for the insulating sheath of the UME tip (boundaries #6, 7) and symmetry axis (boundary #4), the boundary conditions are defined both as insulators.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Phenomenological analysis

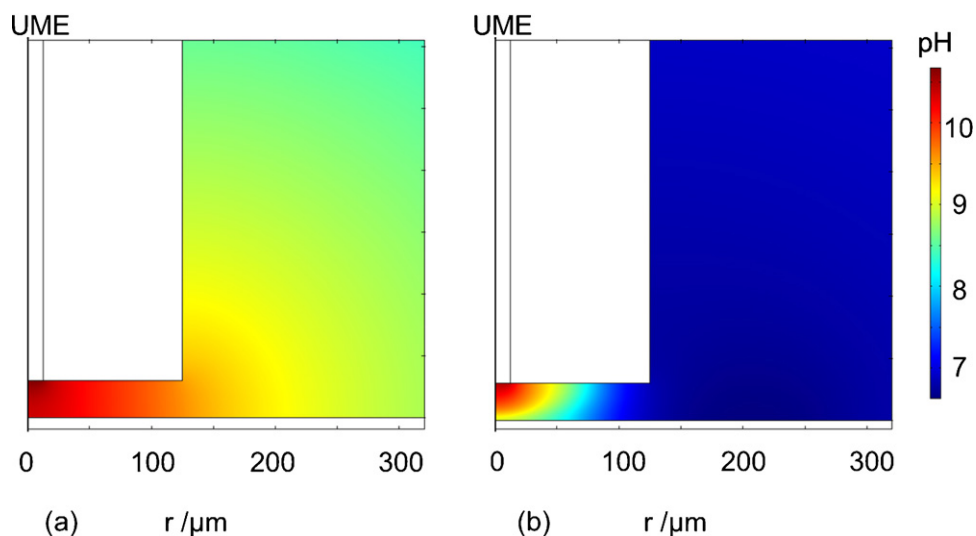
The main experimental difficulty was to manage the native aluminium oxide present at the surface of the Al coatings leading to a high-insulated surface. Experimental etching conditions were determined in order to lower this high impedance and allow current pathways. A 0.25 mM sodium hydroxide solution was prepared to perform a pre-activation of the surface of the Al coatings. Whereas the whole surface was treated for 3 s, the external area used for the electrical contact was immersed for 60 s and rinsed before experiment. The UME tip was then approached to the surface as in conventional SECM experiments. Before this step, cyclic voltammetry in a perchloric acid solution was imposed to the Pt UME as explained in Section 2.1.

The potentiostatic experiments were performed according to the following sequence. Initially, only the aluminium sample was polarized at  $-0.8\text{V}$  for a period  $\tau_1$  whereas the second step consists in the polarization of both aluminium sample and platinum UME at  $-0.8\text{V}$  during a period  $\tau_2$ . The first step (I) is used to stabilize the current in the passive region to an ideal constant value before launching the polarisation of the UME (step II) in order to promote the local dissolution of the aluminium due to the alcalinisation associated with the ORR. Different combinations of times ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ) were tested. A minimum of 10 ks for  $\tau_1$  was required to reach a passive steady-state (current of the order of  $10^2\text{ nA}$ ). Due to the partially insulating behaviour of the surface, a drift of the current was observed during this step. Different hole-sizes were obtained as a function of  $\tau_2$  and interrupted tests were conducted to follow the time evolution of the “machining” process (Fig. 3). Fig. 3d represents a cylindrical hole of around  $70\text{ }\mu\text{m}$  in diameter centred with the UME tip and showing two additional coloured concentric rings around this hole. These colorations are probably linked with a thickness variation of the native oxide (inducing optical interference phenomena) in the vicinity of the drilled hole.



**Fig. 3.** Illustration of the damage formation for interrupted experiments at different times  $\tau_2$ . Insets in upper left corners correspond to cross-sectional sketches of the machining process of the mean cylindrical holes.

Based on visual observations of the damage, an incubation period before the local dissolution process was identified (Fig. 3a). However during this period the aluminium surface under the UME tip was clearly modified by the apparition of some brownish rings (Fig. 3) prior to the initiation of the hole. At 6000s (Fig. 3b), the hole is clearly formed indicating a propagation step. Extra images acquired on the glass substrate backside of the sample show a blind hole. Reaching then a time of 7200s (Fig. 3c) a hole can be observed



**Fig. 4.** Simulated pH map (zoom) for the SECM conditions of the experiments: (a) boundary #3 is assumed to be a whole insulating surface and (b) boundary #3 is assumed to be the sum of an active sub-boundary for  $r \leq 260 \mu\text{m}$  and an insulating sub-boundary for  $r > 260 \mu\text{m}$ .

growing in diameter (Fig. 3d). A particular point of interest is the perfectly cylindrical shape holes which are obtained in a reproducible manner despite the long duration (over several hours) of the experiments.

Based on this first analysis a mass loss law for Al dissolution could then be calculated assuming a strictly columnar hole. This determination would be given in Section 4.3 after the presentation of the simulation results.

#### 4.2. Numerical simulations

The 2D pH map obtained at steady-state corresponding to the modified SECM experiment is represented in Fig. 4. In a first simulation (Fig. 4a), a complete insulated boundary #3 is assumed representing the first step of the experiment (the oxide is present). In this case a localized pH gradient occurs ( $\text{pH} \geq 9$  obtained for  $r \leq 260 \mu\text{m}$  on boundary #3). This feature supports the modification of the Al surface under the SECM tip in a range of distance corresponding to arising colorations (largest observed coloured ring radius was  $157 \mu\text{m}$ ). In a second simulation (Fig. 4b), the boundary #3 is segmented in two parts: an active sub-boundary ( $r < 260 \mu\text{m}$ ) and an insulated sub-boundary ( $260 \mu\text{m} \leq r < 1.125 \text{ mm}$ ). In this latter case a net alcalinisation is obtained in the trapped volume under the SECM tip: the pH under the tip is approximately 10.5 and 9 over the Al surface. In terms of the aluminium dissolution pH threshold values (below pH 4 and above pH 8 [6]), the simulation confirms the activation of the metal in our SECM conditions in a very localized volume of the electrolyte under the SECM tip which was evidenced by the observed holes machined in front of the tip location (Fig. 3b–d). We validated that a pH dependent law (see expression of  $j_a$ , Table 1) must be assumed to simulate correctly such cylindrical damage.

#### 4.3. Discussion

Due to the aforementioned experimental difficulties (passive current drift, electrical noise due to the high impedance surface), analysis of the anodic current (Al) is not easy and did not satisfy the theoretical expectations within the framework of a faradic balance. Indeed, if we assume a constant rate of dissolution of the 200 nm Al PVD coating on a  $30 \mu\text{m}$  spot, a current step is estimated to take place – possibly preceded by an incubation period according to the evolution described in Section 4.1 – with a magnitude of 2–3 nA

for an average period of 6000s. Further estimation of the current can be done via the simulations by integrating the current densities over the boundary #3 (Al dissolution) and #5 (ORR on tip). Corresponding values of 13 nA and  $-9 \text{ nA}$  are obtained, respectively. If a net current step of the order of 5 nA has been observed in some experiments between steps I and II, its value was rarely kept constant due to the drift of the passive current (step I) and/or residual noise (steps I and II). Consequently these fluctuations render difficult the comparison with the expected Al dissolution current value. Concerning the reduction current (ORR on Pt tip), regular experimental values were found in the range of 4–9 nA, slightly lower than that calculated. This could partly be due to an insufficient cleaning of the surface of the tip (etching procedure).

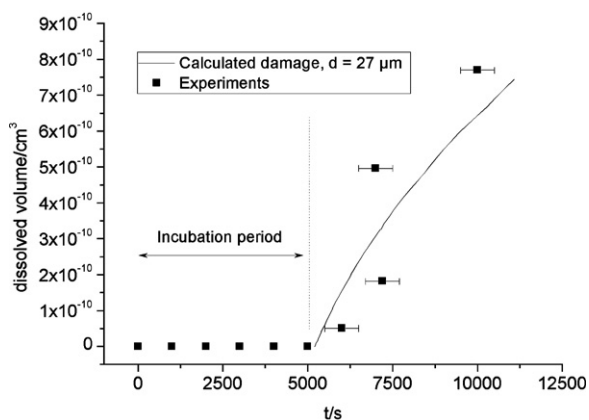
Some proof of a continuous dissolving process is evident from the evolution of the different concentric rings observed surrounding the circular damage. A clear first ring seems to be related to the evolution of the oxide area through alcalinisation (Fig. 3a) before expanding (Fig. 3b), whereas a second ring appears only for longer times ( $>7.2 \text{ ks}$ , Fig. 3c–d). Due to non-accurate measurement of the anodic current, the modified SECM experiment conducted on pure Al described above does not provide sufficient evidence to suggest more a chemical than an electrochemical dissolution mechanism of the sample. However, it can be assumed that the incubation which is controlling the phenomena depends on a chemical process.

Fig. 4b shows the pH map around the tip in confined conditions close to the sample surface in the modified experimental SECM configuration (approaching distance  $30 \mu\text{m}$ ). A net alcalinisation in the vicinity of the UME tip has been found. Along the UME surface (Pt tip and glass guard), a pH gradient (axial symmetry) from 11 to 7 is generated. Such values are sufficient to expect dissolution of aluminium since they are above the threshold values of the pH range for Al dissolution [8].

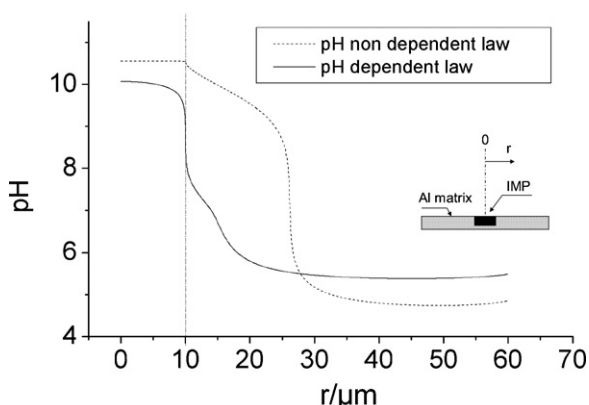
As mentioned in Section 4.1, assuming a cylindrical hole, an apparent dissolution law can be deduced from the damage evolution in terms of dissolved volume vs time (Fig. 5). The same quantity can also be deduced from a post-calculation of the simulation results using the Faraday's law:

$$v_{\text{diss}} = \frac{j_a M_{\text{Al}}}{3F\rho_{\text{Al}}} \quad (\text{rate in m/s}) \quad (4)$$

with an aluminium molar mass of  $M_{\text{Al}} = 26.98 \text{ g/mol}$  and an aluminium density of  $\rho_{\text{Al}} = 2.698 \text{ g/cm}^3$ . A relatively good agreement is found between the two approaches leading to corresponding mass



**Fig. 5.** Comparison between experimental (■) and simulated (—) dissolved volume as a function of time. Experiments are described in Fig. 3. Following the results presented in Appendix A, an average approaching distance of 27  $\mu\text{m}$  has been chosen for simulation.



**Fig. 6.** pH profiles calculated for a real case of trenching (a "cathodic" IMP of 20  $\mu\text{m}$  in diameter surrounded by Al matrix) using the same conditions for the aluminium dissolution law as in Fig. 4. pH is defined at the surface of the electrode.

loss values around  $150 \text{ ng/cm}^2/\text{s}$  which are also in agreement with values for alkaline pH found in Ref. [8].

On the other hand, the modelling approach has demonstrated that localized dissolution can only occur assuming a pH dependent law for the aluminium dissolution. Using the same data, the model can be applied to a coplanar geometry representing the real case of an IMP surrounded by aluminium matrix as described in Ref. [1] (see insert in Fig. 6). In this configuration, trenching is expected to occur and it would be related to local alcalinisation combined or not with galvanic coupling. As shown in Fig. 6, the same trend is observed in the simulation of the pH profile around the IMP. Assuming a threshold value for the pH at around 8 and only for a dependent pH law for the dissolution of the aluminium matrix, a very localized trenching can be expected whereas in the case of a non dependent pH law the damage will spread quite a long distance (about 1.5 the radius of the IMP).

## 5. Conclusions

Attempts to reproduce the localised damage of an Al sample by the generation of hydroxide ions at a Pt UME positioned close to the surface have been successful. From a phenomenological point of view, observed cylindrical damages are consistent with a continuous dissolution process.

In the performed experiments, the drift and noise fluctuations of the current for the aluminium electrode render difficult the

recording of the passive current before alcalinisation and only poorly reproducible current–time profiles can be detected during the localised dissolution step. Future developments are needed to improve these measurements.

The modified SECM experiment described in this work should be a valuable tool for validating data entries and boundary conditions used for simulating localized trenching on aluminium alloys.

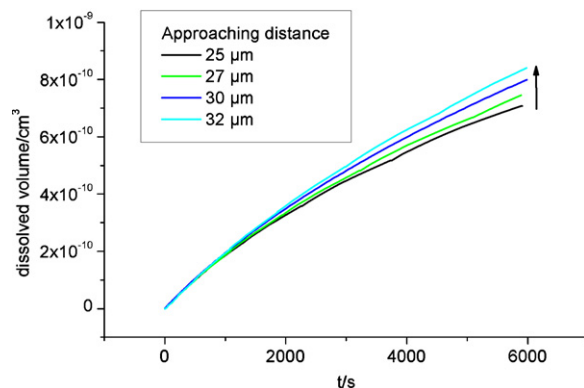
Using a 2D FEM model describing the chemical changes in front of the UME positioned with a SECM setup, it was confirmed that the initiation of the dissolution of aluminium is chemically controlled. The size of the dissolving spot can be related to the critical length of the pH gradient along the confined volume, i.e. for an UME of 25  $\mu\text{m}$ , the diameter of the hole is in the range of 40  $\mu\text{m}$  and reaches a steady state. It was validated that a pH dependent law must be assumed to simulate such cylindrical damage. Further studies will be dedicated to the improvement of the time dependent modelling of the local dissolution process (moving boundaries) and to EQCM measurements to go further in the evaluation of the balance between faradic and chemical processes.

## Acknowledgments

This work is supported by the Agence Nationale de la Recherche (program SICORAL ANR 05-RNMP-003). The authors would like to thank Hugh Dunlop (CRV Constellium) for his helpful discussion.

## Appendix A.

In current versus distance curves some discrepancies were observed between fitted and experimental curves, indicating that the choice of the approaching distances in simulation can lead to some errors. As mentioned in the experimental section, the experiments were performed for successive tests conducted for different values of the approaching distance (in a range from 25  $\mu\text{m}$  to 29  $\mu\text{m}$ ). As the duration of the propagation step (hole machining) is very long, the simulations are performed at steady-state. As shown in Fig. A.1, even if the accuracy of the whole approaching distance in the experiments could be improved, the scattering does not affect largely the calculated dissolved volume in the range of the approaching distances encountered during the SECM experiments (performed at a constant distance). It can be noticed that a maximum for the damage (at long time) is reached for an approaching distance of 100  $\mu\text{m}$  (calculation not presented). Above this approaching distance diffusion is not enough to promote local alcalinisation at the aluminium surface. It demonstrates that the scattering between the experimental and calculated values in Fig. 5 is not due to the inaccuracy of the approaching distance but



**Fig. A.1.** Dissolved volume calculated for various values of the approaching distances.

depends more on the difficulty to define accurately the duration of the incubation period.

## References

- [1] M.A. Alodan, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1571.
- [2] R. Oltra, B. Vuillemin, F. Rechou, C. Henon, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) C29.
- [3] R. Oltra, B. Malki, F. Rechou, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4536.
- [4] A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch, *Corros. Sci.* 53 (2011) 17.
- [5] J.M.A. Jakab, D.A. Little, J.R. Scully, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 311.
- [6] W. Still, D.O. Wipf, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2657.
- [7] K. Fushimi, K. Azumi, M. Seo, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 552.
- [8] M.J. Pryor, D.S. Keir, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958) 629.
- [9] Y. Baek, G.S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B1.
- [10] M. Mokaddem, P. Volovitch, F. Rechou, R. Oltra, K. Ogle, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3779.
- [11] Y. Shao, M.V. Mirkin, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9915.
- [12] A.J. Bard, M. Stratmann, in: E.J. Calvo (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 2, Wiley, 2003, p. 81.
- [13] J. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, Wiley, 2004, p.271.
- [14] R.D. Armstrong, V.J. Braham, *Corros. Sci.* 38 (1996) 1463.
- [15] J.O.M. Bockris, S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York, 1993, p.335.
- [16] J. Zhang, M. Klasky, B.C. Letellier, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 175.

# A lap joint simulant laboratory test method of aluminium alloys

A. Zimmer\*, R. Oltra and T. M. L. Le

A lap joint simulant cavity (LJSC) with a gap thickness of 200  $\mu\text{m}$  has been developed to test corrosion of assembled coated aluminium alloys. The LJSC was instrumented with electrodes allowing simultaneous pH and potential measurements in 0.5 M NaCl solution. Assuming the outer part of the LJSC is electrochemically inactive (painted sheet) it was confirmed that in free corroding conditions the pH inside the LJSC tends more towards alkalinisation. On the opposite, if the outer part of the LJSC is electrochemically active (unpainted sheet) the pH inside the LJSC tends towards an acidic value.

## 1 Introduction

For aircraft structures, corrosion sensitive areas are mainly those where the protection of the structure may suffer local breakdown, as encountered inside lap-splice joints. The assembling of such systems which consist of overlapping metal plates (riveting, bonding or hybrid joining) may present defects at the point of contact and consequently a gap may exist between the two parts of the assembly. In practice, the resulting void (cavity) is usually isolated from the outside environment by a sealant. But there is always a risk of more or less severe moisture entrapment inside the cavity.

Instead of the usual “find it-fix it” maintenance concept against corrosion [1], more efficient ways in both the mid- and long-term consist of scheduled measures through a scheme of modelling for prediction. One important aspect is the definition of laboratory scale for mimicking a real assembly to calibrate mass transport models.

The present work deals with the corrosion of such lap joints assembly with a typical trapping gap of few hundred micrometres thick. Attention must be paid with the use of the term “crevice” with such large trapping gap. If the term “crevice” can appear in the following text, it will not correspond at all to conventional *crevice corrosion* test conditions. Therefore, in this introduction, the proposed survey is focused on the existing approaches found on assemblies of interest and just gives some specific references concerning this latter aspect. For example, humidity depth penetration measurements have been performed by the USAF [2]

A. Zimmer, R. Oltra

Laboratoire ICB, Equipe EIC, UMR 6303 CNRS – Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 avenue A. Savary 21078, Dijon cedex, (France)

E-mail: alexandre.zimmer@u-bourgogne.fr

T. M. L. Le

Laboratoire ICB, Equipe EIC, UMR 6303 CNRS – Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 avenue A. Savary 21078, Dijon cedex, (France)  
present address: Institute of Research and Development, Duy Tan University, R.809, K7/25 Quang Trung, Da Nang (Viet Nam)

together with corrosion measurements on reconstituted riveted AA2024-T3 plates. Humidity was monitored by a dedicated built-in optical fiber made of a core surrounded by a sensitive cladding layer, together with long-term propagation measurements via capillarity.

Even if instrumented cavities remain hard to handle, some experimental modelling data of corroding lap joint can be found in the literature. One way to study the corrosion of assemblies is to reproduce the trapped medium by taking into account the chemical evolution due to mass transfer from outside to inside. For charge neutrality inside such cavity, anions such as chloride are needed to migrate to the cavity from the bulk solution (the outside, i.e. the reservoir) promoting higher chloride concentration. In lap joint corrosion, in the absence of an external cathode (external surface often dries significantly) the development of a mildly alkaline occluded solution is observed [3]. The works of *Kelly* and *Ferrer* analyse the case of a KC-135 aircraft lap joint without any external cathode. Ion analysis of the trapped electrolyte has been performed by capillary electrophoresis and allows quantifying the presence of many chemical species. pH measurements show also alkaline values in the cavity. Initial bulk, final bulk and occluded pH values were measured for different test exposures: whatever the initial bulk pH, the bulk pH changed very little over the 3-month exposure, and the occluded pH for all solutions approached 8.0. In fact, in a lap-splice joint, it is not obvious that the communication of cavity with the outside part will be operating every time due to the external atmospheric conditions. This highlights the role of exchange conditions between the cavity and the external environment. *Holroyd* et al. underlined such influences [4] with a cylindrical shaped crevice for an aluminium alloy in a chloride solution confirming that the most important parameter, for Al and aluminium alloy crevice corrosion, is the pH inside the gap. Starting with near pH=7, values of 3–4 pH units are commonly reported for assemblies with an electrochemically active external part, i.e. presence of a bulk solution. However, in the absence of bulk solution, i.e. for an occluded environment without exchange, the occluded solution becomes alkaline.

A “crevice” former system as proposed by *Yan* et al. [5] allows to monitor pH and potential with different probes in a cavity of

190 × 50 mm<sup>2</sup> but with a gap of 500 μm, slightly too large for aircraft purposes. In some other situations referred to as “crevice” devices, the gap can vary from some tens of micrometres to 150 μm, as for example for the thin-layer electrochemical cell used to obtain a reduced volume of electrolyte between copper and aluminium electrodes in order to study galvanic corrosion between AA2024 and different types of rivet [6]. In our experimental set up, the fixed gap is approximately 200 μm, close to that of SAE (Society of Automotive Engineers) standard tests where such a gap value is mentioned to slow drying and make a trapped heterogeneous electrolyte because capillary forces tend to promote the development of corrosion products [7]. Such works performed on mainly coated steels, define a test allowing a better contrast between covered and uncovered parts of a lap joint assembly, with an uncoated area of 25 mm in diameter. The evolution of the sample morphology can be followed under confined condition (100 to 600 μm), whereas a drain hole allows the leaching of corrosion products.

Another way of studying in a simplified way, i.e. ignoring the effect of mass transport between the inner and outer parts of the cavity, consists in designing a differential aeration cell by neglecting the transport of species [8]. In this approach, the galvanic coupling current between inner and outer parts, mimicked by a simple two electrode set up, was found representative of the damage in the confined area.

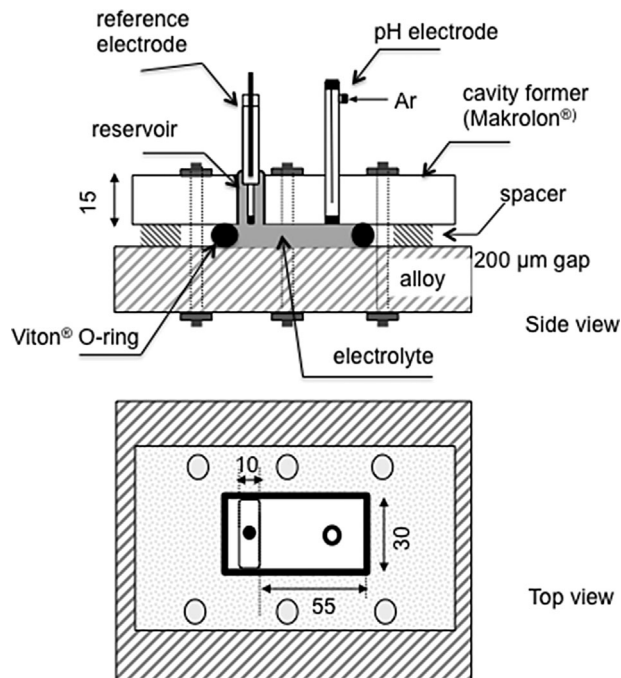
The objective of the present work was to elaborate a test method based on chemical and electrochemical measurements in order to reproduce, in a controlled manner and in the most realistic way, the corrosion of a lap joint formed by overlapping an aluminium alloy and a plastic plate with a fixed gap of 200 μm, referred to as a lap joint simulant cavity (LJSC).

## 2 Experimental details

This work aims to present design and calibration of a LJSC at a laboratory scale through a unique cell running in various conditions corresponding to real corrosion cases. Such an artificial assembly consists of a AA2024-T3 plate covered by an acrylic upper block (200 μm gap former) and equipped with various probes, which forms a constant, thin gap over the plate (Fig. 1).

The size of the cavities (55 × 30 × 0.2 mm<sup>3</sup> for open cavities and 70 × 30 × 0.2 mm<sup>3</sup> for closed cavities) was defined by an O-ring and spacers of 200 μm in thickness. A Makrolon<sup>®</sup> upper block was chosen for its transparency which allowed visual examination of the changes inside the cavity. Holes were machined in the Makrolon<sup>®</sup> cover:

- one which acts as the reservoir in connection with the cavity mouth (Fig. 1). The entire exposed bulk volume allows the positioning of a reference electrode or an extra flat pH probe to monitor the pH of the reservoir solution (located at its surface).
- a smaller one to insert a flat pH probe (carefully positioned to avoid creating any roughness in the cavity) to monitor the pH of the lap joint solution (located in the center of the cavity),



**Figure 1.** Schematic (not at scale) of the lap joint simulant cavity (LJSC) used in this work. Main features of the design are: the gap, the electrochemical state of the surface at the bottom inside the reservoir (conducting/insulating), the presence or absence of a reservoir and consequent sizing of the whole assembly. The reference electrode in the reservoir could be replaced by a second pH electrode and/or an Ag/AgCl electrode for chloride concentration measurements can be inserted in the cavity former (see Figure 9).

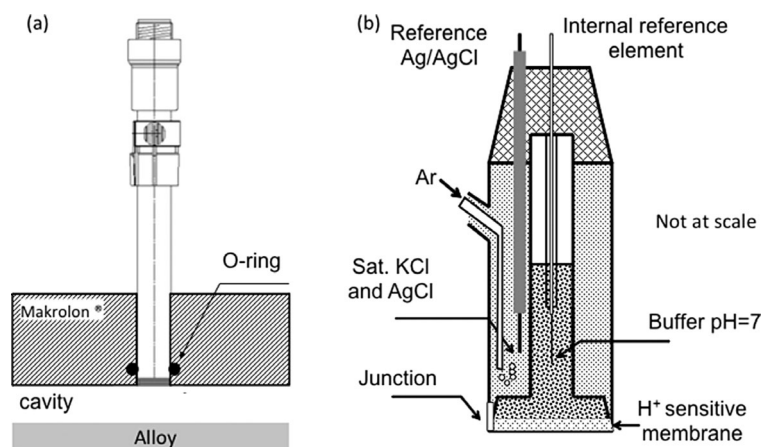
- an extra hole which allows chloride concentration measurement inside the cavity. Due to respect of electroneutrality, transport of chloride ions occurs from the reservoir to the inner part of the cavity.

The exposed face of the metallic plate was polished with a series of abrasive grinding papers in distilled water (finishing with a 2500 grit SiC paper in ethanol to avoid spontaneous selective dissolution of intermetallic phases). The polishing step was followed by ultrasonic cleaning in ethanol. The usual molar concentration of the bulk sodium chloride (NaCl) solution was 0.5 M. Concerning pH measurements, a commercial flat pH probe (InLab<sup>®</sup> Surface – Mettler Toledo) was specifically modified to avoid oxygen leakage into the cavity (Fig. 2).

The pH electrode was calibrated before and after each experiment to avoid any doubt about possible drift, which could be observed at long time.

Schematic drawings and corresponding characteristics of the tested LJSC cases are summarized in Table 1. Case ‘A’ is defined as a fully occluded cavity, i.e. with neither reservoir nor cavity mouth or tip. In cases ‘B’ and ‘C’ the cavity mouth exists and is connected with a bulk reservoir. Case ‘B’ sets the reservoir surface as electrochemically inactive, while case ‘C’ allows the reservoir surface (metal) to be exposed to NaCl electrolyte, banning or allowing the reduction reactions at its surface, respectively. In both ‘B’ and ‘C’ cases, electrochemical and





**Figure 2.** Schematic of the flat pH electrode (InLab<sup>®</sup> Surface – Mettler Toledo): (a) general view of the electrode fitted in the upper plate surface of the assembly; (b) detailed view of the electrode. Calibration was performed before and after each experiment.

chemical phenomena are controlled by mass transport, homogeneous and interfacial reactions. In lap joint geometry, it must be noticed that migration of chloride ions to maintain the balance of electroneutrality in each point of the electrolyte, will play an important role in term of migration from bulk reservoir to cavity, as quoted in Table 1.

All these experiments were performed in open circuit with no externally applied polarization, with monitored pH and/or open circuit potential (OCP) over long-term periods (tenths to hundreds of hours).

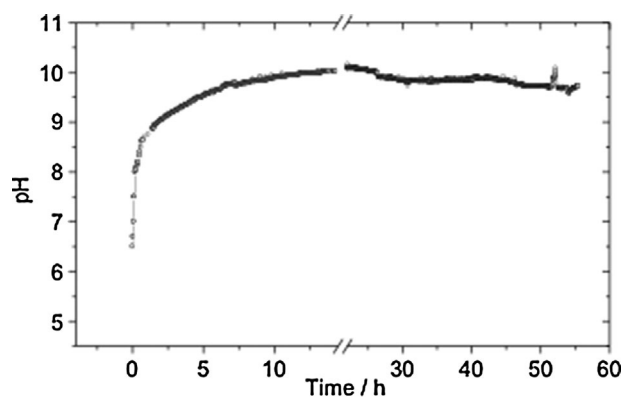
### 3 Results

#### 3.1 Closed cavity

To begin with a simple but realistic case the LJSC case 'A' reproduced a fully occluded cavity in free corroding conditions. This can be seen as a result of trapping of humidity resulting of cracked sealant followed by its self-sealing. The aforementioned test allows the monitoring of the pH inside the cavity. Fig. 3 represents the pH evolution over time inside the cavity: precisely

**Table 1.** Definition of the three cases ('A', 'B', 'C'). Lap joint simulant cavity case 'A' was fully occluded, while 'B' and 'C' were open with presence of a bulk reservoir whose metallic surface either being electrochemically inactive or active, respectively. Depicted cathodic reactions correspond to oxygen reduction reaction (ORR) and hydrogen evolution reaction (HER)

Case	'A'	'B'	'C'
Real lap joint sketch (side view)			
Trapped moisture	Trapped moisture	Trapped moisture	Trapped moisture
Cl <sup>-</sup> migration	Cl <sup>-</sup> (crossed out)	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Tested LJSC sketch (top view)			
Cavity dimensions	Closed 70 × 30 × 0.2 mm <sup>3</sup>	Open 55 × 30 × 0.2 mm <sup>3</sup>	
Reservoir	Without	Electrochemically inactive surface	Electrochemically active surface



**Figure 3.** Time evolution of pH inside in case 'A' (closed cavity). AA2024-T3 in 0.5 M NaCl electrolyte.

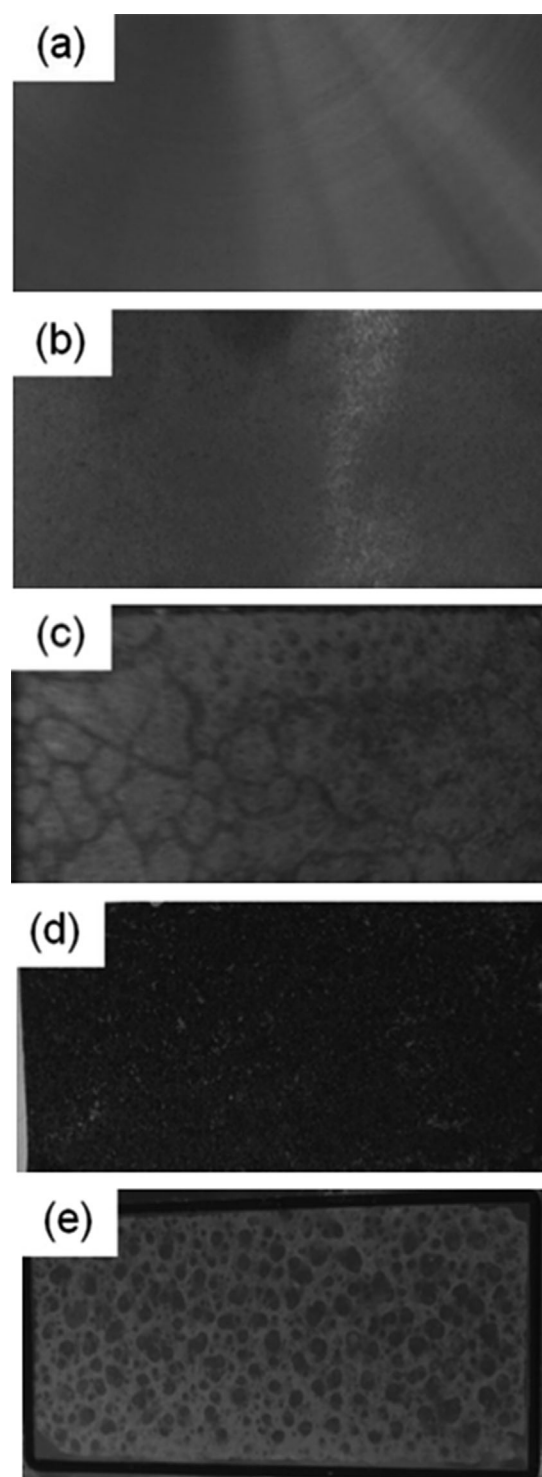
at the centre of the cavity. The establishment of a pH level around 9.5-10 pH units is the main result of this section. This plateau attests the equilibrium is reached. Another run stopped after 148 h (Fig. 4a-d) also shows a relative homogeneous evolution of the corrosion at the alloy side with a progressive depletion of the liquid phase after long-term exposure (>100 h). Direct observations after the opening of the cell showed:

- i. the solution inside the cavity reaches effectively a high alkaline pH value (universal paper-based pH strips test reveals values larger than 9 over the whole AA2024-T3 plate that was in contact with the electrolyte);
- ii. the cavity was under pressure (trapped bubbles seen in Fig. 4c); this latter can be assumed to be related to hydrogen evolution ( $H_2$ ) resulting from the water reduction reaction (oxygen concentration rapidly decreases, see the discussion section).
- iii. the presence of white products on the Makrolon<sup>®</sup> block side that can be attributed to  $Al(OH)_3$  (Fig. 4e). This test confirms that, in absence of exchanges between the inside and the outside of the cavity, corrosion will stop due to depletion of oxidizing species (oxygen and water) needed to maintain the cathodic reaction.

### 3.2 Open cavity with no electrochemical reaction allowed at the surface of the metal in the outer reservoir

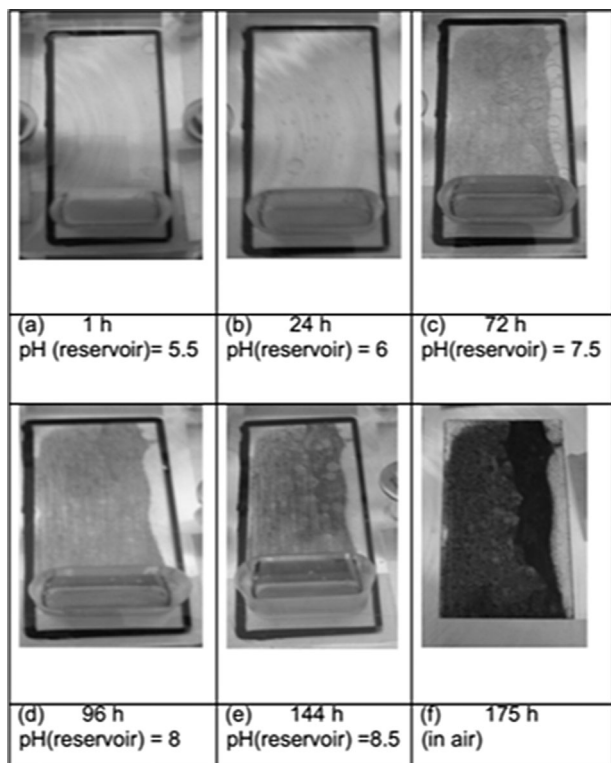
In this second case an open cavity with an inert outer part corresponding to a protected painted sheet of aluminium alloy was designed and referred to as LJSC case 'B' and the following measurements were performed:

- i. inside the cavity: only a visual monitoring (Fig. 5), i.e. without pH probe in order to better follow the evolution of the surface, whereas the pH was monitored in a complementary test (Fig. 6, solid square curve).
- ii. inside the reservoir: OCP monitoring (Fig. 7) together with a qualitative monitoring of the pH using a universal indicator solution pH (Merck 109175, Fig. 5).



**Figure 4.** Top-view of the cell during a test on a AA2024-T3 in case 'A' (closed cavity): (a) after 30 h; (b) after 120 h; (c) after 148 h; (d) after the opening at 148 h and (e) view of the inner side of the cavity former after the opening at 148 h. Dimensions of the cavity:  $70 \times 30 \times 0.2 \text{ mm}^3$ .

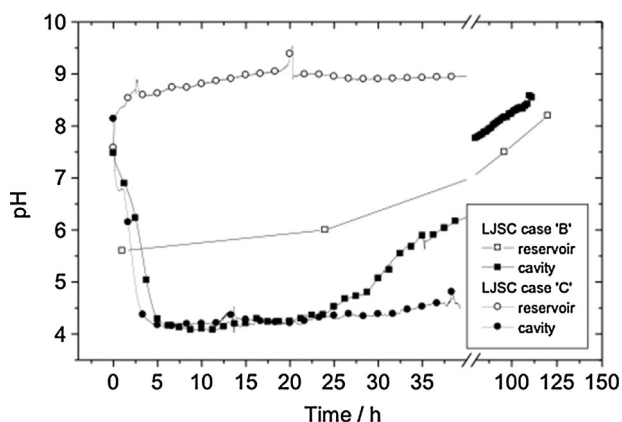
In addition, Figure 8 shows potentiodynamic polarization curves for AA2024-T3 in confined conditions (Fig. 8, disk symbol curve) and in bulk deaerated condition (Fig. 8, square symbol curve). The quite similar behaviour confirms the influence of



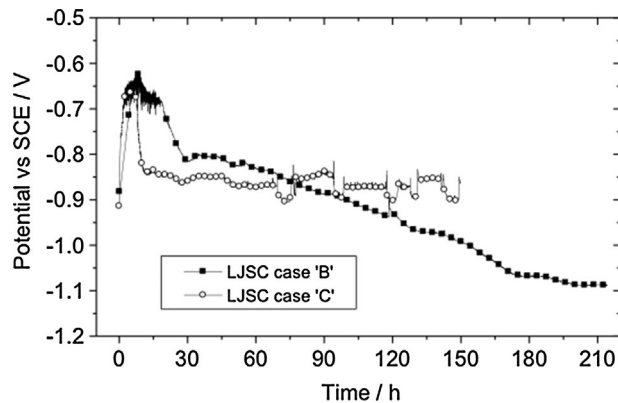
**Figure 5.** Top-view of the cell during a test on AA 2024-T3 in case 'B'. A universal indicator solution pH (Merck 109175) was added in the reservoir. (a) after 1 h (pH=5.5); (b) after 24 h (pH=6); (c) after 72 h (pH=7.5); (d) after 96 h (pH=8); (e) after 144 h (pH=8–8.5); (f) after the opening at 175 h. Dimensions of the cavity:  $55 \times 30 \times 0.2 \text{ mm}^3$ .

mass transport on the aeration of a cavity in such assembly. In both cases, the pitting or breakdown potential in 0.5 M NaCl electrolyte is found to be  $-0.65 \text{ V/SCE}$ .

During a first step (0–20 h) the OCP rises up to a potential range corresponding to the aforementioned breakdown potential. It can be deduced that this step corresponds to the development of pits during the first 20 hours of the experiment.

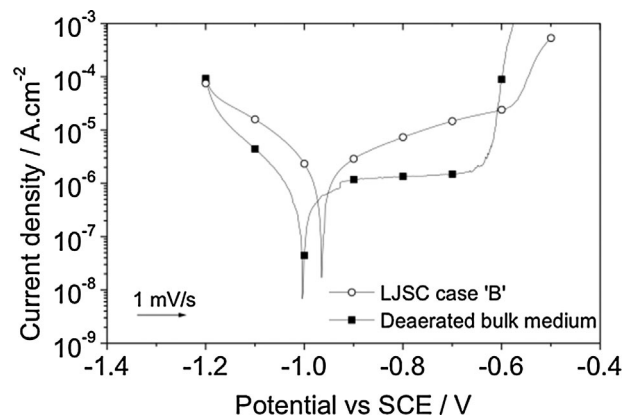


**Figure 6.** Time evolution of pH inside both the cavity (solid symbols) and the reservoir (open symbols) for an electrochemically inactive surface (case 'B', square symbols) and for an electrochemically active surface in the reservoir cell (case 'C', circle symbols).

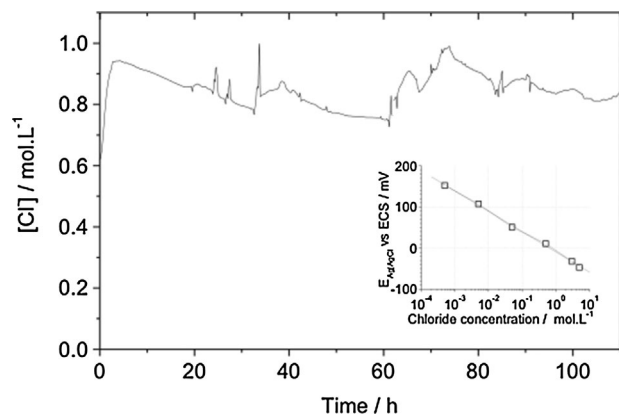


**Figure 7.** Time evolution of the potential (in V vs SCE) inside the reservoir of the cell: (■) electrochemically inactive metallic surface inside the reservoir (case 'B'); (○) electrochemically active metallic surface inside the reservoir (case 'C').

In a second step (over 20 h) the OCP evolves towards more cathodic values (below  $-1 \text{ V/SCE}$  over 150 h). Figure 6 (open square curve) represents the change of pH inside the reservoir which evolves monotonically from an initial pH value of 5.5 towards values of 8.0. This trend to alkaline values seems to be more pronounced in the corresponding second step highlighted with the OCP analysis (for  $t > 20 \text{ h}$ ): the pH increases due to the alkalization induced by the cathodic reaction (reduction of the residual oxygen at the beginning and water at long term). These steps could also be considered as a transition between two corrosion regimes: (i) a localized corrosion regime (under neutral pH) towards (ii) a general corrosion regime (more and more alkaline pH). In this case LJSC case 'B', all changes in reservoir pH are linked only to mass transfer. This has been confirmed by monitoring the intra-cavity pH (Fig. 6, solid square curve). Initially the pH rapidly decreases to 4.0 together with apparition of bubbles at the surface up to 20 h. Then the pH slowly increases to more and more alkaline values (localized cathodic reaction). This transition towards general corrosion is supported by continuous observation (Fig. 5) of the metallic



**Figure 8.** Potentiodynamic polarization curves for AA2024-T3 in 0.5 M NaCl electrolyte: (○) LJSC case 'B'; (■) in bulk deaerated conditions. Scan rate of  $1 \text{ mV/s}$  starting from cathodic side (V vs SCE).



**Figure 9.** Time evolution of the chloride concentration inside a cavity (case 'B'). The chloride sensitive electrode (Ag/AgCl) is located at 30 mm from the cavity mouth. Initial electrolyte composition of the bulk electrolyte : 0.5 M NaCl at pH value of 6.5. Insert: calibration curve (slope = 49 mV/pCl – close from theoretical Nernst theory: 59 mV/pCl).

surface. This acidification is also supported by an increase of the amount of the chloride ions in the cavity. Additional measurement of the chloride concentration in the cell at 30 mm position from the mouth (Fig. 9) evidences an increase from initial 0.5 M value to 0.8-1.0 M range confirming the maintain of electro-neutrality thank to the transport of chloride ions from the reservoir to the cavity.

### 3.3 Open cavity with electrochemical reactions allowed at the surface of the metal in the outer reservoir

Finally LJSC case 'C' replicates an assembly of plates with an unprotected outer part mimicking for example a default in a protective paint. This configuration leads to a differential aeration cell with an electrical coupling between the outside and inside parts of the assembly. Figure 7 (open circle) presents the time evolution of the OCP. As in the previous case (case 'B'), a two-step behaviour is observed corresponding to an initial localized corrosion followed by a steady state regime. Compared to the LJSC case 'B', long-term values of OCP are higher. However this unique analysis of potential is not sufficient to confirm that an electrical coupling is taking place in this case. Direct observations of the sample morphology show a heterogeneous etched surface inside the cavity, somewhat less corroded than the metallic side outside the cavity which suffers a uniform attack. It was then necessary to record the pH both inside and outside the cavity. Corresponding simultaneous monitoring are displayed in Fig. 6: it appears clearly that the pH of the electrochemically active outer part of the lap joint (open circles) tends to alkalisation (pH=9.0), whereas the pH inside the cavity (solid circles) tends towards an acidic value (pH=4.5). It remains however complex to estimate quantitatively the difference in terms of damage between both parts of the lap joint and such an approach should be considered with care. As in the previous case, a migration of chloride ions can be assumed (no additional measurement of chloride concentration has been performed in this case).

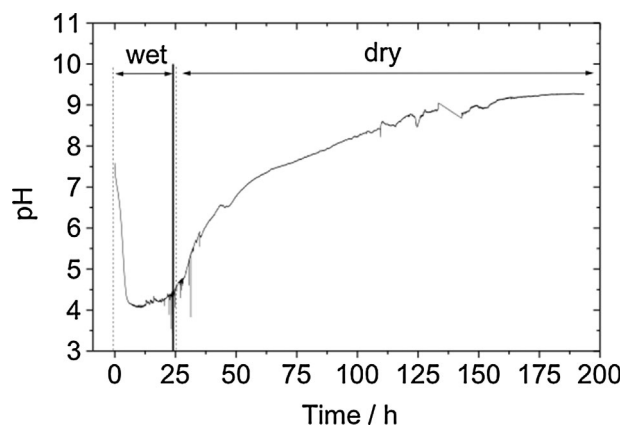
## 4 Discussion

### 4.1 Test method rules

In order to normalize the study of the corrosion inside lap joints, as function of environmental exposure conditions, a generic test method for light alloy assembly was developed. Using a common design for various laboratory scale cells, the following corrosion cases were tested:

- i. *Case of the external surface of the lap joint which is drying faster than the internal surface (LJSC case 'A')* – The lack of electrolyte on the external surface imposes the cathodic reaction to occur inside the occluded region. LJSC 'A' maximizes this feature for which an equilibrium is reached. This can be explained by the production of OH<sup>-</sup> ions in the cathodic reaction which is higher than the formation of H<sup>+</sup> ions in aluminium cations hydrolysis.
- ii. *Case of a lap joint where the external surface is painted (LJSC case 'B')* – In this case, the LJSC allows the separation of the effect of the mass transfer contribution from electrical coupling, because cathodic reactions cannot occur on the external surface but charge neutrality inside the cavity can be controlled by the mass transfer at the mouth (chloride). As a steady state is reached, the attack concerns the entire cavity in a relatively homogenous manner. Acidification (vs initial pH of the solution) takes place quickly over 20 hours before the pH becomes slightly alkaline in the cavity together with the reservoir itself.
- iii. *Case of a lap joint with an electrochemical reactive external surface (LJSC case 'C')* – When the electrochemical reactions become possible on the external part of the cavity, a huge contrast in terms of pH takes place between the cavity which remains acidic and the reservoir which alkalizes ( $\Delta$ pH around 4).

After comparing these free corroding condition experiments with previous performed under potentiostatic control (near pitting potential) [9], it appears undoubtedly that the former are more easily experimentally conducted and provide more valuable raw data free of erratic signals due to corrosion product precipitation.



**Figure 10.** Time evolution of pH inside a cavity (starting from case 'C') during a wet/dry cycle. Reservoir empty after approximately 24 hours.

## 4.2 Application to atmospheric cycle

In application of the proposed test method and to illustrate another (more) realistic case, a change in case 'C' has been investigated to mimic a wet-dry cycle. The trapped medium still remains wet and only the external part, i.e. the reservoir will dry. Starting from case 'C', the electrolyte in the reservoir is removed to simulate an external drying process. Figure 10 presents the pH evolution inside the cavity after a 24 hours wet period (external and internal) followed by a dry period. Initially, a relatively limited increase of the pH (pH=7.5 compared to the initial solution pH=6.5) evidences a residual oxygen presence in the cavity, which is progressively reduced. Nevertheless, this initial incubation step depends on the preparation conditions and is not strictly reproducible. After this initial step, the pH falls down to a mildly acidic value (pH=4) before rising more progressively to an alkaline value (pH=9), after drying of the reservoir. It must be noticed that the cavity remains in contact with a large volume of trapped air and that aeration at the mouth remains partially possible explaining the slow transition to alkaline pH. This trend confirms that the LJSC test method is well adapted to simulate such a wet-dry cycle. Figure 10 confirms that the lack of oxygen reduction reaction in the reservoir (after drying) leads to alkalisation of the trapped electrolyte in the cavity as in LJSC case 'A'.

## 5 Conclusions

The proposed test method using a unique electrochemical cell, allows recording of the pH, in both the cavity and the reservoir, identified as the most robust parameter to simulate different exposure conditions. The proposed LJSC set up provides a straightforward analysis of the controlling effect of mass transport and the location of the electrochemical reactions. This study confirms the previous results of Kelly et al. [3] where,

in the case of a real lap joint, due to the lack of cathodic reaction on the external surface of the lap joint (oxygen reduction reaction), at long term, the trapped electrolyte becomes alkaline and not acidic.

Nevertheless, the damage, i.e. the volume of dissolved metal, remains difficult to assess. In further work, focus will be on complementary electrochemical measurements that are currently under investigation (electrochemical noise, electrochemical impedance spectroscopy) and application of the methodology to other aluminium alloys (7xxx).

*Acknowledgements:* The AA2024-T3 alloy was supplied by CONSTELLIUM.

## 6 References

- [1] T. Hack, T. Suter, in: *Aluminium Alloy Corrosion of Aircraft Structures, Modelling and Simulation*, WIT Press, Southampton 2013, 3–9.
- [2] K.R. Cooper, Y. Ma, J.P. Wikswo, R.G. Kelly, *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2004**, 39, 339.
- [3] K.S. Ferrer, R.G. Kelly, *Corrosion* **2002**, 58, 452.
- [4] N.J. H. Holroyd, G.M. Scamans, R. Hermann, in: *Corrosion Chemistry within pits, crevices and cracks*, HMSO Books, London 1987, 495–510.
- [5] M.C. Yan, J.Q. Wang, E.H. Han, W. Ke, *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2007**, 42, 42.
- [6] S. Joma, M. Sancy, E.M.M. Sutter, T.T.M. Trana, B. Tribollet, *Surf. Interface Anal.* **2013**, 45, 1590.
- [7] T. Dorsett, D. Davidson, in: *Proc. of the 6th Automotive Corrosion & Prevention Conference*, Ed. Society of Automotive Engineers (SAE), Paper No. 932366, 1993, 403–414.
- [8] P. Sainfort, M. Reboul, *EU Patent EP 0 623 462 B2*, 1998.
- [9] R. Oltra, A. Zimmer, J. Deconinck, in: *Aluminium Alloy Corrosion of Aircraft Structures, Modelling and Simulation*, WIT Press, Southampton 2013, 77–93.

(Received: March 3, 2015)

W8320

(Accepted: April 7, 2015)

### *V-3. Résumé du document en langue anglaise / Summary in english language*

Spectroscopic ellipsometry (SE) is a non-invasive, non-destructive, and contactless optical technique which is based on the change in the polarization state of light as it is typically reflected from a thin film sample. Often seen primarily as ex situ or of particularly helpful interest to control in situ vacuum growth processes, SE can also be promoted as an analytical tool to diagnose electrolyte-electrode interface during wet processes. I will mainly highlight in this document my researches contributions in this field: (i) the very early growth stages of bismuth telluride electrodeposition, (ii) the physico-chemical properties of oxides grown in the early regime of plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy and (iii) the coloration mechanism and redox-switching ability monitoring of aqueous electrochemical-based sodium ion intercalation in amorphous sputter-deposited tungsten trioxide thin films.

## Liste des sigles et acronymes

**AFM** Atomic Force Microscopy  
**AGH** Université des Sciences et Technologies de Cracovie  
**BEMA** Bruggeman Effective Medium Approximation  
**BNCD** Boron nanocrystalline diamond  
**CAPES** Certificat d'Aptitude au Professorat de l'Enseignement du Second degré  
**CEM** Chimie et Electrochimie des Matériaux  
**CIE** Commission Internationale de l'Eclairage  
**CIELAB** Espace chromatique adopté par la CIE en 1976 (L\*a\*b)  
**CIES** Centre d'Initiation à l'Enseignement Supérieur  
**CIPE** Centre d'Innovation Pédagogique et d'Evaluation  
**CNRS** Centre Nationale de la Recherche Scientifique  
**CNU** Conseil National des Universités  
**CRCT** Congé de Recherche et de Conversion Thématique  
**CRITT** Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie  
**CSI** Conseil Scientifique d'Institut  
**CSIC** Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
**DEA** Diplôme d'Etudes Approfondies  
**DLC** Diamond Like Carbon  
**DUT** Diplôme Universitaire de Technologie  
**EQCM** Electrochemical Quartz Crystal Microbalance  
**ES** Ellipsométrie Spectroscopique  
**ESIR** Ellipsométrie Spectroscopique Infra-Rouge  
**FTIR** Fourier Transform Infrared Spectroscopy  
**GI** Génie Industriel  
**HER** Hydrogen Evolution Reaction  
**HiPIMS** High Power Impulse Magnetron Sputtering  
**ICB** Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne  
**ICMCB** Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux  
**ICT** Intramolecular Charge Transfer  
**IJL** Institut Jean Lamour  
**IMN** Instituto de Micro y Nanotecnología  
**INC** Institut de chimie du CNRS  
**ITO** Indium Tin Oxide  
**IUFM** Institut Universitaire de Formation des Maîtres  
**IUT** Institut Universitaire Technologique  
**IVCT** InterValence Charge Transfer  
**LCP-A2MC** Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelle des Milieux Complexes  
**LEM** Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux  
**LCSM** Laboratoire de Chimie pour le Solide Minéral

**LPLI** Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces  
**LPMD** Laboratoire de Physique des Milieux denses  
**LISM** Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux  
**LSPR** Localized Surface Plasmon Resonance  
**MAO** Micro Arc Oxidation  
**MEB** Microscopie Electronique à Balayage  
**MET** Microscopie Electronique à Transmission  
**MPACVD** Microwave plasma assisted chemical vapour deposition  
**OPD** Over Potentiel Deposition  
**ORR** Oxygen Reduction Reaction  
**PAA** Poly(Acrylic Acid)  
**PAH** Poly(Allylamine Hydrochloride)  
**PSS** Poly(sodium 4-Styrene Sulfonate)  
**PDDA** Poly(DiallylDimethylAmmonium chloride)  
**PEO** Plasma Electrolytique Oxidation  
**PFE** Projet de Fin d'Etudes  
**POEME** Propriétés Optiques et Electriques des couches Minces pour l'Energie  
**POI** Property Of Interest  
**SE** Spectroscopic Ellipsometry  
**SECM** Scanning Electrochemical Microscopy  
**SGM** Science et Génie des Matériaux  
**SICOM** SIMulation based CORrosion Management  
**SICORAL** Simulation de la CORrosion des alliages d'Aluminium  
**T3** Etat métallurgique de trempe travaillée à froid et vieillie à température ambiante  
**TCO** Transparent Conductive Oxide  
**TDC** Three Dimensionnal Crystallites  
**TICE** Technologies de l'Information et de la Communication pour l'Enseignement.  
**TPE** Travaux Personnels Encadrés  
**UFR** Unité de Formation et de Recherche  
**UME** Ultra Micro Electrode  
**UMR** Unité Mixte de Recherche  
**UNESCO** United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization  
**UPD** Under Potential Deposition  
**VASE** Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry  
**VBM** Valence Band Minimum  
**VUB** Vrije Universiteit Brussels



## Références

- [1] MCGILP J., WEAIRE D. L., PATTERSON C. H. *Epioptics: linear and nonlinear optical spectroscopy of surfaces and interfaces* [En ligne]. Berlin; New York : Springer, 1995. Disponible sur : < <http://public.ebib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3094963> > (consulté le 12 avril 2019) ISBN : 978-3-642-79820-7.
- [2] BUZEA C., ROBBIE K. « State of the art in thin film thickness and deposition rate monitoring sensors ». *Reports on Progress in Physics*. 2005. Vol. 68, n°2, p. 385.
- [3] ROTHEN A. « The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of Thin Surface Films ». *Review of Scientific Instruments* [En ligne]. février 1945. Vol. 16, n°2, p. 26-30. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1063/1.1770315> >
- [4] AZZAM R., BASHARA N. *Ellipsometry and Polarized Light*. Amsterdam : North-Holland Publishing Company, 1977.
- [5] TOMPKINS H. G., IRENE E. A., ÉD. *Handbook of ellipsometry*. Norwich, NY : Heidelberg, Germany : William Andrew Pub. ; Springer, 2005. 870 p. ISBN : 978-0-8155-1499-2.
- [6] FUJIWARA H. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. [s.l.] : John Wiley & Sons, 2007.
- [7] BASS M., OPTICAL SOCIETY OF AMERICA, ÉD. *Handbook of optics*. 2nd ed. New York : McGraw-Hill, 1995. 4 p. ISBN : 978-0-07-047740-7.
- [8] LASKARAKIS A., LOGOTHETIDIS S., PAVLOPOULOU E., GIOTI M. « Mueller matrix spectroscopic ellipsometry: formulation and application ». *Thin Solid Films* [En ligne]. mai 2004. Vol. 455-456, p. 43-49. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.197> >
- [9] HINGERL K. « Polarimetric and Other Optical Probes for the Solid–Liquid Interface ». In : *Ellipsometry at the Nanoscale*. Berlin Heidelberg : Losurdo, M., Hingerl, K., 2013. p. 493–527.
- [10] MACDONALD D. D. « Some personal adventures in passivity—A review of the point defect model for film growth ». *Russ J Electrochem* [En ligne]. mars 2012. Vol. 48, n°3, p. 235-258. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1134/S1023193512030068> >
- [11] SLOPPY J. D., MACDONALD D. D., DICKEY E. C. « Growth Laws of Bilayer Anodized Tantalum Oxide Films Formed in Phosphoric Acid ». *J. Electrochem. Soc.* [En ligne]. 2010. Vol. 157, n°5, p. C157. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1149/1.3327883> >
- [12] G. E. JELLISON J. « Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities ». *Thin Solid Films* [En ligne]. 1998. Vol. 313-314, p. 33-39. Disponible sur : < [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00765-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00765-7) >
- [13] JELLISON G. E., MODINE F. A. « Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region ». *Applied Physics Letters* [En ligne]. 1996. Vol. 69, n°3, p. 371-373. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1063/1.118064> >
- [14] JELLISON G. E., MODINE F. A. « Erratum: “Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region” [Appl. Phys. Lett. 69, 371 (1996)] ». *Applied Physics Letters* [En ligne]. 1996. Vol. 69, n°14, p. 2137-2137. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1063/1.118155> >
- [15] DRUDE P. « Zur Elektronentheorie der Metalle ». *Ann. Phys.* [En ligne]. 1900. Vol. 306, n°3, p. 566-613. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1002/andp.19003060312> >
- [16] DRUDE P. « Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte ». *Annalen der Physik* [En ligne]. 1900. Vol. 308, n°11, p. 369-402. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1002/andp.19003081102> >
- [17] FUJIWARA H., KONDO M. « Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO: Ga and In 2 O 3: Sn studied by spectroscopic ellipsometry: analysis of free-carrier and band-edge absorption ». *Physical Review B*. 2005. Vol. 71, n°7, p. 075109.
- [18] KEITA A.-S., EN NACIRI A., DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., SLAOUI A., STCHAKOVSKY M. « Dielectric functions of PECVD-grown silicon nanoscale inclusions within rapid thermal annealed silicon-rich silicon nitride films ». *Thin Solid Films* [En ligne]. février 2011. Vol. 519, n°9, p. 2870-2873. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.11.071> >
- [19] GILLIOT M., HADJADJ A., STCHAKOVSKY M. « Spectroscopic ellipsometry data inversion using constrained splines and application to characterization of ZnO with various morphologies ». *Applied Surface Science* [En ligne]. novembre 2017. Vol. 421, p. 453-459. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.106> >
- [20] GILLIOT M. « Inversion of ellipsometry data using constrained spline analysis ». *Applied Optics*. 2017. Vol. 56, n°4, p. 1173–1182.
- [21] BRUGGEMAN V. D. « Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen

- Substances. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen ». *Annalen der Physik*. 1935. Vol. 416, n°7, p. 636–664.
- [22] ASPNES D. E. « Local-field effects and effective-medium theory: A microscopic perspective ». *American Journal of Physics* [En ligne]. 1982. Vol. 50, n°8, p. 704-709. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1119/1.12734> >
- [23] BARD A. J., FAULKNER L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd éd. New-York : Wiley, 2001.
- [24] MAYER S. T. « Nucleation of Silver (I) Oxide Investigated by Spectroscopic Ellipsometry ». *J. Electrochem. Soc.* [En ligne]. 1988. Vol. 135, n°9, p. 2133. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1149/1.2096229> >
- [25] KIM Y.-T., ALLARA D. L., COLLINS R. W., VEDAM K. « Real-time spectroscopic ellipsometry study of the electrochemical deposition of polypyrrole thin films ». *Thin Solid Films* [En ligne]. 1990. Vol. 193-194, p. 350-360. Disponible sur : < [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(05\)80045-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090(05)80045-8) >
- [26] DUNCAN W., HENCK S., KUEHNE J., LOEWENSTEIN L., MAUNG S. « High-speed spectral ellipsometry for in situ diagnostics and process control ». *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 1994. Vol. 12, n°4, p. 2779–2784.
- [27] GOTTESFELD S. « Study of Thick Anodic Oxide Films on Pt by Spectroscopic Ellipsometry ». *J. Electrochem. Soc.* [En ligne]. 1991. Vol. 138, n°11, p. 3219. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1149/1.2085395> >
- [28] BERLOUIS L., MAMMAN D., AZPURU I. « The electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions containing fluoride, studied by in situ ellipsometry ». *Surface science*. 1998. Vol. 408, n°1-3, p. 173–181.
- [29] CHEN Y., SCHNEIDER P., ERBE A. « Investigation of native oxide growth on zinc in different atmospheres by spectroscopic ellipsometry ». *Phys. Status Solidi A* [En ligne]. mai 2012. Vol. 209, n°5, p. 846-853. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1002/pssa.201100542> >
- [30] CHEN Y., ERBE A. « In situ spectroscopic ellipsometry during electrochemical treatment of zinc in alkaline carbonate electrolyte ». *Surface Science* [En ligne]. janvier 2013. Vol. 607, p. 39-46. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.08.006> >
- [31] LU Z., MACDONALD D. D. « Transient growth and thinning of the barrier oxide layer on iron measured by real-time spectroscopic ellipsometry ». *Electrochimica Acta* [En ligne]. novembre 2008. Vol. 53, n°26, p. 7696-7702. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.021> >
- [32] TAKABATAKE Y., KITAGAWA Y., NAKANISHI T., HASEGAWA Y., FUSHIMI K. « Grain Dependency of a Passive Film Formed on Polycrystalline Iron in pH 8.4 Borate Solution ». *Journal of The Electrochemical Society*. 2017. Vol. 164, n°7, p. C349–C355.
- [33] PRATO M., GUSSONI A., PANIZZA M., CAVALLERI O., MATTERA L., CANEPA M. « Cu underpotential deposition on Au controlled by in situ Spectroscopic Ellipsometry ». *physica status solidi (c)* [En ligne]. mai 2008. Vol. 5, n°5, p. 1304-1307. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1002/pssc.200777882> >
- [34] LAHA P., NAZARKIN M., VOLKOVA A., SIMUNIN M., TERRY H., GAVRILOV S., USTARROZ J. « In-situ ellipsometric characterization of the growth of porous anisotropic nanocrystalline ZnO layers ». *Applied Physics Letters*. 2015. Vol. 106, n°10, p. 101904.
- [35] RISHPON J., REDONDO A., DEROUIN C., GOTTESFELD S. « Simultaneous ellipsometric and microgravimetric measurements during the electrochemical growth of polyaniline ». *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. 1990. Vol. 294, n°1-2, p. 73–85.
- [36] TJARNHAGE T., SKARMAN B., LINDHOLM-SETHSON B., SHARP M. « Electrochemical quartz crystal microbalance studies of thin poly (4-vinylpyridine) films containing IrCl 2-3-6 redox sites ». *Electrochimica Acta*. 1996. Vol. 41, n°3, p. 367–375.
- [37] CHAZALVIEL J.-N., OZANAM F. « Resonant Behaviour of the Si/Fluoride Interface: A method for testing the uniform accessibility of an electrode system ». *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1992. Vol. 96, n°12, p. 1809–1813.
- [38] ERNÉ B., STCHAKOVSKY M., OZANAM F., CHAZALVIEL J.-N. « Surface Composition of n-GaAs Cathodes during Hydrogen Evolution Characterized by In Situ Ultraviolet-Visible Ellipsometry and In Situ Infrared Spectroscopy ». *Journal of The Electrochemical Society*. 1998. Vol. 145, n°2, p. 447–456.
- [39] CHAZALVIEL J.-N., ERNÉ B., MAROUN F., OZANAM F. « In situ infrared spectroscopy of the semiconductor| electrolyte interface ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001. Vol. 509, n°2, p. 108–118.
- [40] STEIN N. Thèse de Doctorat. France : Université de Metz, 1998.
- [41] ROMMELFANGEN M. Thèse de Doctorat. France : Université de Metz, 2000.
- [42] HODY V. Mémoire de stage de DEA. France : Université de Metz, 2001.

- [43] BOURGUIGNON G. Mémoire de ? France : Université de Metz, 2004apr. J.-C.
- [44] RABBOIN L. Mémoire de stage de maîtrise. France : Université de Metz, 2002.
- [45] STEIN N. « In situ spectroscopic ellipsometric study of porous alumina film dissolution ». *Electrochimica Acta* [En ligne]. 20 mars 2002. Vol. 47, n°11, p. 1811-1817. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00015-4) >
- [46] STEIN N., BOURGUIGNON G., RABOIN L., BROCH L., JOHANN L., ROCCA E. « In situ ellipsometric and electrochemical monitoring of the oxidation of a Pb–Ca–Sn alloy used in the lead acid batteries ». *Thin Solid Films* [En ligne]. mai 2004. Vol. 455-456, p. 735-741. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.259> >
- [47] IOFFE A. F. 1880-1960 (viaf)10024694, GELBTUCH A. *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling* [En ligne]. Rev. and supplemented for the English ed.[s.l.] : London : Infosearch, 1957. Disponible sur : < <http://lib.ugent.be/catalog/rug01:000004016> >
- [48] NOLAS G. S., SHARP J., THERMOELECTRICS H. G. « Basic principles and new materials developments ». *Thermoelectrics*. Berlin: Springer. 2001.
- [49] TRITT T., ROWE D. *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. [s.l.] : Boca Raton, FL: CRC Press) p, 2005.
- [50] JAZIRI N., BOUGHAMOURA A., MÜLLER J., MEZGHANI B., TOUNSI F., ISMAIL M. « A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications ». *Energy Reports* [En ligne]. 2019. Disponible sur : < <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.12.011> >
- [51] FOURNIER J.-M., SALVI C., STOCHKOLM J. *Thermoélectricité: le renouveau grâce aux nanotechnologies*. [s.l.] : Ed. Techniques Ingénieur, 2006.
- [52] WANG X., WANG Z. M. *Nanoscale thermoelectrics*. [s.l.] : Springer, 2014.
- [53] ZHANG X., ZHAO L.-D. « Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity ». *Journal of Materiomics* [En ligne]. juin 2015. Vol. 1, n°2, p. 92-105. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.01.001> >
- [54] ZIMMER A. Thèse de Doctorat. France : Université Paul Verlaine - Metz, 2006.
- [55] FLEURIAL J., GAILLIARD L., TRIBOULET R., SCHERRER H., SCHERRER S. « Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride—Part I: Experimental characterization ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1988. Vol. 49, n°10, p. 1237–1247.
- [56] TAKAHASHI M. « Electrodeposition of Bi-Te Alloy Films ». *Journal of The Electrochemical Society* [En ligne]. 1993. Vol. 140, n°9, p. 2550. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1149/1.2220860> >
- [57] TAKAHASHI M., KATOU Y., NAGATA K., FURUTA S. « The composition and conductivity of electrodeposited Bi<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> alloy films ». *Thin Solid Films*. 1994. Vol. 240, n°1-2, p. 70–72.
- [58] MAGRI P., BOULANGER C., LECUIRE J.-M. In : *XIIIe International Conference on Thermoelectrics*. Kansas City, MO, USA : B. Mathiprakasam et P. Heenan, AIP Press, 1995. p. 277-281.
- [59] FLEURIAL J.-P., OLSON N. T., BORSHCHEVSKY A., CAILLAT T., KOLAWA E., RYAN M. A., PHILIPS W. M. *Electronic device featuring thermoelectric power generation*. [s.l.] : Brevet Américain WO9938219, 1999.
- [60] FLEURIAL J.-P., RYAN M. A., BORSHCHEVSKY A., PHILLIPS W., KOLAWA E. A., SNYDER G. J., CAILLAT T., KASCICH T., MUELLER P. *Microfabricated thermoelectric power-generation devices*. [s.l.] : Brevet américain WO00/08693, 2000.
- [61] MICHEL S. Thèse de Doctorat. France : Université de Metz, 2003.
- [62] MICHEL S., DILIBERTO S., BOULANGER C., STEIN N., LECUIRE J. « Galvanostatic and potentiostatic deposition of bismuth telluride films from nitric acid solution: effect of chemical and electrochemical parameters ». *Journal of Crystal Growth*. 2005. Vol. 277, n°1-4, p. 274–283.
- [63] MAGRI P. Thèse de Doctorat. France : Université de Metz, 1995.
- [64] MAGRI P., BOULANGER C., LECUIRE J.-M. « Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth telluride films ». *Journal of Materials Chemistry*. 1996. Vol. 6, n°5, p. 773–779.
- [65] MIYAZAKI Y., KAJITANI T. « Preparation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films by electrodeposition ». *Journal of Crystal Growth*. 2001. Vol. 229, n°1-4, p. 542–546.
- [66] MARTÍN-GONZÁLEZ M. S., PRIETO A. L., GRONSKY R., SANDS T., STACY A. M. « Insights into the Electrodeposition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ». *Journal of The Electrochemical Society* [En ligne]. 2002. Vol. 149, n°11, p. C546. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1149/1.1509459> >
- [67] SEVER S. Mémoire de stage de maîtrise. France : Université de Metz, 2000.
- [68] WENNECKERS J. S. Mémoire de stage de maîtrise. France : Université de Metz, 2000.
- [69] BOMMERSBACH P. Mémoire de stage de DEA. France : Université de Metz, 2002.
- [70] DEL FRARI D. Thèse de Doctorat. France : Université Paul Verlaine - Metz, 2005.
- [71] ZOU H., ROWE D., WILLIAMS S. « Peltier effect in a co-evaporated Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (P)-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (N) thin film

thermocouple ». *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 408, n°1-2, p. 270–274.

[72] SCIDONE L. Thèse de Doctorat. France : Université Paul Verlaine - Metz, 2006.

[73] YOO B., HUANG C.-K., LIM J., HERMAN J., RYAN M., FLEURIAL J.-P., MYUNG N. « Electrochemically deposited thermoelectric n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films ». *Electrochimica acta*. 2005. Vol. 50, n°22, p. 4371–4377.

[74] GOLDSMID H. « The electrical conductivity and thermoelectric power of bismuth telluride ». *Proceedings of the Physical Society*. 1958. Vol. 71, n°4, p. 633.

[75] TITTES K., BUND A., PLIETH W., BENTIEN A., PASCHEN S., PLÖTNER M., GRÖBE H., FISCHER W.-J. « Electrochemical deposition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> for thermoelectric microdevices ». *Journal of Solid State Electrochemistry* [En ligne]. 1 octobre 2003. Vol. 7, n°10, p. 714-723. Disponible sur : <  
<https://doi.org/10.1007/s10008-003-0378-8> >

[76] BURSTEIN E. « Anomalous optical absorption limit in InSb ». *Physical Review*. 1954. Vol. 93, n°3, p. 632.

[77] MOSS T. « The interpretation of the properties of indium antimonide ». *Proceedings of the Physical Society. Section B*. 1954. Vol. 67, n°10, p. 775.

[78] BERGGREN K.-F., SERNELIUS B. E. « Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors ». *Physical Review B*. 1981. Vol. 24, n°4, p. 1971.

[79] NICIC I., LIANG J., CAMMARATA V., ALANYALIOGLU M., DEMIR U., SHANNON C. « Underpotential Deposition of Te Monolayers on Au Surfaces from Perchloric Acid Solution Studied by Chronocoulometry and EQCM ». *The Journal of Physical Chemistry B* [En ligne]. novembre 2002. Vol. 106, n°47, p. 12247-12252.

Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/jp026625w> >

[80] SCHARIFKER B., HILLS G. « Theoretical and experimental studies of multiple nucleation ». *Electrochimica Acta*. 1983. Vol. 28, n°7, p. 879–889.

[81] POLYMERIS G. S., HATZIKRANIOTIS E., STEFANAKI E. C., PAVLIDOU E., KYRATSI T., PARASKEVOPOULOS K. M., KANATZIDIS M. G. « Carrier Mapping in Thermoelectric Materials ». *MRS Proceedings* [En ligne]. 2013. Vol. 1543, p. 171–176. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1557/opl.2013.939> >

[82] STEFANAKI E. C., POLYMERIS G. S., NIKOLIC P. M., PAPAGEORGIOU CH., PAVLIDOU E., HATZIKRANIOTIS E., KYRATSI TH., PARASKEVOPOULOS K. M. « Macro and Micro-Scale Features of Thermoelectric PbTe (Br, Na) Systems: Micro-FTIR Spectroscopy, Micro-Seebeck Measurements, and SEM/EDX Observations ». *Journal of Electronic Materials* [En ligne]. octobre 2014. Vol. 43, n°10, p. 3785-3791. Disponible sur : <  
<https://doi.org/10.1007/s11664-014-3163-9> >

[83] PEIRIS F. C., HOLMGREN E. T., LYONS J. W., LI X., LIU X., DOBROWOLSKA M., FURDYNA J. K. « Optical properties of Bi<sub>2</sub>(Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> thin films ». *Journal of Vacuum Science & Technology B* [En ligne]. mai 2019. Vol. 37, n°3, p. 031205. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1116/1.5088990> >

[84] ESMAILY M., SVENSSON J. E., FAJARDO S., BIRBILIS N., FRANKEL G. S., VIRTANEN S., ARRABAL R., THOMAS S., JOHANSSON L. G. « Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion ». *Progress in Materials Science* [En ligne]. août 2017. Vol. 89, p. 92-193. Disponible sur : <  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011> >

[85] BARATI DARBAND GH., ALIOFKHAZRAEI M., HAMGHALAM P., VALIZADE N. « Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications ». *Journal of Magnesium and Alloys* [En ligne]. mars 2017. Vol. 5, n°1, p. 74-132. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004> >

[86] BULING A., ZERRER J. « Increasing the application fields of magnesium by ultracera<sup>®</sup>: Corrosion and wear protection by plasma electrolytical oxidation (PEO) of Mg alloys ». *Surface and Coatings Technology* [En ligne]. juillet 2019. Vol. 369, p. 142-155. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.025> >

[87] HUSSEIN R. O. *Plasma Process Control for Improved PEO Coatings on Magnesium Alloys* [En ligne]. Canada : Université de Windsor, 2015. Disponible sur : <  
[scholar.uwindsor.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=6522&context=etd](http://scholar.uwindsor.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=6522&context=etd) >

[88] YEROKHIN A., NIE X., LEYLAND A., MATTHEWS A., DOWEY S. « Plasma electrolysis for surface engineering ». *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122, n°2, p. 73–93.

[89] KRYSMANN W., KURZE P., DITTRICH K.-H., SCHNEIDER H. « Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) ». *Crystal Research and Technology*. 1984. Vol. 19, n°7, p. 973–979.

[90] YAHALOM J., ZAHAVI J. « Experimental evaluation of some electrolytic breakdown hypotheses ». *Electrochimica Acta*. 1971. Vol. 16, n°5, p. 603–607.

[91] IKONOPISOV S. « Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films ». *Electrochimica Acta*. 1977. Vol. 22, n°10, p. 1077–1082.

[92] BARCHICHE C., VEYS-RENAUX D., ROCCA E. « A better understanding of PEO on Mg alloys by using a simple galvanostatic electrical regime in a KOH–KF–Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolyte ». *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 205, n°17, p. 4243–4248.

- [93] VEYS-RENAUX D., ROCCA E., HENRION G. « Micro-arc oxidation of AZ91 Mg alloy: An in-situ electrochemical study ». *Electrochemistry communications*. 2013. Vol. 31, p. 42–45.
- [94] VEYS-RENAUX D., ROCCA E., MARTIN J., HENRION G. « Initial stages of AZ91 Mg alloy micro-arc anodizing: Growth mechanisms and effect on the corrosion resistance ». *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 124, p. 36–45.
- [95] ROCCA E., VEYS-RENAUX D., GUESSOUM K. « Electrochemical behavior of zinc in KOH media at high voltage: Micro-arc oxidation of zinc ». *Journal of Electroanalytical Chemistry* [En ligne]. octobre 2015. Vol. 754, p. 125-132. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.06.021> >
- [96] VEYS-RENAUX D., ROCCA E. « Initial stages of multi-phased aluminium alloys anodizing by MAO: micro-arc conditions and electrochemical behaviour ». *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015. Vol. 19, n°10, p. 3121–3129.
- [97] GHASEMI A., RAJA V., BLAWERT C., DIETZEL W., KAINER K. « The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings ». *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204, n°9, p. 1469–1478.
- [98] CHENG I., FU E., LIU L., LEE C.-Y., LIN C. « Effect of fluorine anions on anodizing behavior of AZ91 magnesium alloy in alkaline solutions ». *Journal of The Electrochemical Society*. 2008. Vol. 155, n°5, p. C219–C225.
- [99] VEYS-RENAUX D., BARCHICHE C.-E., ROCCA E. « Corrosion behavior of AZ91 Mg alloy anodized by low-energy micro-arc oxidation: effect of aluminates and silicates ». *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 251, p. 232–238.
- [100] PISHTSHEV A., KARAZHANOV S. Z., KLOPOV M. « Materials properties of magnesium and calcium hydroxides from first-principles calculations ». *Computational Materials Science*. 2014. Vol. 95, p. 693–705.
- [101] HIRSCHORN B., ORAZEM M. E., TRIBOLLET B., VIVIER V., FRATEUR I., MUSIANI M. « Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters ». *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, n°21, p. 6218–6227.
- [102] SANTAMARIA M., DI QUARTO F., ZANNA S., MARCUS P. « The influence of surface treatment on the anodizing of magnesium in alkaline solution ». *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, n°28, p. 10533–10542.
- [103] OSBURN C., VEST R. « Electrical properties of single crystals, bicrystals, and polycrystals of MgO ». *Journal of the American Ceramic Society*. 1971. Vol. 54, n°9, p. 428–435.
- [104] GAUTHIER M., FABRY P., DEPORTES C. « Transport cationique dans l'oxyde de magnésium monocristallin ». *Electrochimica Acta*. 1974. Vol. 19, n°3, p. 103–109.
- [105] DUCLOT M., DEPORTES C. « Influence des impuretés sur la conductivité cationique dans l'oxyde de magnésium monocristallin ». *Journal of Solid State Chemistry*. 1980. Vol. 31, n°3, p. 377–385.
- [106] CRAMER S. D., COVINO B. S. *Corrosion: fundamentals, testing and protection*. [s.l.] : ASM international, 2003.
- [107] DE GRAEVE I. « The road to intelligent coloured coatings ». *Surface Engineering*. 2011. Vol. 27, n°10, p. 719–723.
- [108] FAIRCHILD M. D. *Color appearance models*. [s.l.] : John Wiley & Sons, 2013.
- [109] GRANQVIST C. G. « Fenestration for reducing building cooling needs ». In : *Eco-Efficient Materials for Mitigating Building Cooling Needs* [En ligne]. [s.l.] : Elsevier, 2015. p. 441-471. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-380-5.00016-9> > (consulté le 19 février 2019) ISBN : 978-1-78242-380-5.
- [110] CLAPA M., MITURA S., NIEDZIELSKI P., KARCZEMSKA A., HASSARD J. « Colour carbon coatings ». *Diamond and related materials*. 2001. Vol. 10, n°3-7, p. 1121–1124.
- [111] MICKAN M. Thèse de Doctorat. France : Université de Lorraine, 2017.
- [112] GRANQVIST C. G., LANSÅKER P. C., MLYUKA N. R., NIKLASSON G. A., AVENDAÑO E. « Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices ». *Solar Energy Materials and Solar Cells* [En ligne]. 2009. Vol. 93, n°12, p. 2032-2039. Disponible sur : < <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2009.02.026> >
- [113] GRANQVIST C. G. *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Amsterdam ; New York : Elsevier, 1995. 633 p. ISBN : 978-0-444-89930-9.
- [114] MONK P., MORTIMER R., ROSSEINSKY D. *Electrochromism and electrochromic devices*. [s.l.] : Cambridge University Press, 2007.
- [115] GRANQVIST C. G. « Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices ». *Thin solid films*. 2014. Vol. 564, p. 1–38.
- [116] ZHANG Z., SHAO Y., LOTSCH B., HU Y.-S., LI H., JANEK J., NAZAR L. F., NAN C.-W., MAIER J., ARMAND M., CHEN L. « New horizons for inorganic solid state ion conductors ». *Energy & Environmental Science* [En ligne]. 2018. Vol. 11, n°8, p. 1945-1976. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1039/C8EE01053F> >
- [117] AVELLANEDA C. « Intercalation in WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>:Li films ». *Solid State Ionics* [En ligne]. décembre

2003. Vol. 165, n°1-4, p. 59-64. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.013> >
- [118] TEGG L., CUSKELLY D., KEAST V. J. « Plasmon Responses in the Sodium Tungsten Bronzes ». *Plasmonics* [En ligne]. 14 février 2017. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s11468-017-0528-y> > (consulté le 6 mars 2018)
- [119] BAECK S.-H., CHOI K.-S., JARAMILLO T. F., STUCKY G. D., MCFARLAND E. W. « Enhancement of Photocatalytic and Electrochromic Properties of Electrochemically Fabricated Mesoporous WO<sub>3</sub> Thin Films ». *Adv. Mater.* [En ligne]. 5 août 2003. Vol. 15, n°15, p. 1269-1273. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1002/adma.200304669> >
- [120] RAPTIS D., DRACOPOULOS V., LIANOS P. « Renewable energy production by photoelectrochemical oxidation of organic wastes using WO<sub>3</sub> photoanodes ». *Journal of Hazardous Materials* [En ligne]. juillet 2017. Vol. 333, p. 259-264. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.044> >
- [121] ZHENG H., OU J. Z., STRANO M. S., KANER R. B., MITCHELL A., KALANTAR-ZADEH K. « Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications ». *Adv. Funct. Mater.* [En ligne]. 21 juin 2011. Vol. 21, n°12, p. 2175-2196. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477> >
- [122] WANG H., MA G., TONG Y., YANG Z. « Biomass carbon/polyaniline composite and WO<sub>3</sub> nanowire-based asymmetric supercapacitor with superior performance ». *Ionics* [En ligne]. octobre 2018. Vol. 24, n°10, p. 3123-3131. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2428-8> >
- [123] LOKHANDE V., LOKHANDE A., NAMKOONG G., KIM J. H., JI T. « Charge storage in WO<sub>3</sub> polymorphs and their application as supercapacitor electrode material ». *Results in Physics* [En ligne]. mars 2019. Vol. 12, p. 2012-2020. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.012> >
- [124] WU X., WANG J., ZHANG G., KATSUMATA K., YANAGISAWA K., SATO T., YIN S. « Series of M x WO<sub>3</sub>/ZnO (M = K, Rb, NH<sub>4</sub>) nanocomposites: Combination of energy saving and environmental decontamination functions ». *Applied Catalysis B: Environmental* [En ligne]. février 2017. Vol. 201, p. 128-136. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.030> >
- [125] ZHANG J.-G. « Chromic Mechanism in Amorphous WO<sub>3</sub> Films ». *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, n°6, p. 5.
- [126] NANBA T., YASUI I. « X-ray diffraction study of microstructure of amorphous tungsten trioxide films prepared by electron beam vacuum evaporation ». *Journal of Solid State Chemistry*. 1989. Vol. 83, n°2, p. 304-315.
- [127] BANGE K. « Colouration of tungsten oxide films: a model for optically active coatings ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1999. Vol. 58, n°1, p. 1.
- [128] LIMAYE M. V., CHEN J., SINGH S. B., SHAO Y., WANG Y., PAO C., TSAI H., LEE J., LIN H., CHIOU J., YANG M., WU W., CHEN J., WU J., TSAI M., PONG W. « Correlation between electrochromism and electronic structures of tungsten oxide films ». *RSC Advances*. 2014. Vol. 4, n°10, p. 5036-5045.
- [129] GEHLIG R., SALJE E., CARLEY A., ROBERTS M. « XPS studies on WO<sub>2</sub>. 90 and WO<sub>2</sub>. 72 and the influence of metallic impurities ». *Journal of Solid State Chemistry*. 1983. Vol. 49, n°3, p. 318-324.
- [130] SALJE E. « Polarons and bipolarons in tungsten oxide, WO<sub>3-x</sub> ». *European journal of solid state and inorganic chemistry*. 1994. Vol. 31, n°8, p. 805-822.
- [131] SALJE E., GÜTTLER B. « Anderson transition and intermediate polaron formation in WO<sub>3-x</sub> Transport properties and optical absorption ». *Philosophical Magazine B* [En ligne]. novembre 1984. Vol. 50, n°5, p. 607-620. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/13642818408238882> >
- [132] RAJ S., MATSUI H., SOUMA S., SATO T., TAKAHASHI T., CHAKRABORTY A., SARMA D., MAHADEVAN P., OISHI S., MCCARROLL W., GREENBLATT M. « Electronic structure of sodium tungsten bronzes Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy ». *Physical Review B*. 2007. Vol. 75, n°15, p. 155116.
- [133] XUE Y., ZHANG Y., ZHANG P. « Theory of the color change of Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> as a function of Na-charge doping ». *Physical Review B*. 2009. Vol. 79, n°20, p. 205113.
- [134] ADACHI K., ASAH I. « Activation of plasmons and polarons in solar control cesium tungsten bronze and reduced tungsten oxide nanoparticles ». *Journal of Materials Research* [En ligne]. 2012. Vol. 27, n°6, p. 965-970. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.25> >
- [135] TEGG L., CUSKELLY D., KEAST V. J. « The sodium tungsten bronzes as plasmonic materials: fabrication, calculation and characterization ». *Materials Research Express*. 2017. Vol. 4, n°6, p. 065703.
- [136] WANG Q., LI C., XU W., ZHAO X., ZHU J., JIANG H., KANG L., ZHAO Z. « Effects of Mo-doping on microstructure and near-infrared shielding performance of hydrothermally prepared tungsten bronzes ». *Applied Surface Science* [En ligne]. mars 2017. Vol. 399, p. 41-47. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.022> >

- [137] DAY P., HUSH N. S., CLARK R. J. H. « Mixed valence: origins and developments ». *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* [En ligne]. 13 janvier 2008. Vol. 366, n°1862, p. 5-14. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2135> >
- [138] CRANDALL R. S., FAUGHNAN B. W. « Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO<sub>3</sub> at low voltages ». *Applied Physics Letters*. 1976. Vol. 28, n°2, p. 95–97.
- [139] DENEUVILLE A., GERARD P., BILLAT R. « Principles and operation of an all solid state electrochromic display based on a-“WO<sub>3</sub>” ». *Thin Solid Films*. 1980. Vol. 70, n°2, p. 203–223.
- [140] COLTON R. J., GUZMAN A. M., RABALAIS J. W. « Electrochromism in some thin-film transition-metal oxides characterized by x-ray electron spectroscopy ». *Journal of Applied Physics*. 1978. Vol. 49, n°1, p. 409–416.
- [141] YAMADA Y., TAJIMA K., BAO S., OKADA M., YOSHIMURA K. « Optical charge transfer absorption in proton injected tungsten oxide thin films analyzed with spectroscopic ellipsometry ». *Solid State Ionics*. 2009. Vol. 180, n°6, p. 659–661.
- [142] SCHIRMER O., WITTEW V., BAUR G., BRANDT G. « Dependence of WO<sub>3</sub> electrochromic absorption on crystallinity ». *Journal of the Electrochemical Society*. 1977. Vol. 124, n°5, p. 749–753.
- [143] TRIANA C. A., GRANQVIST C. G., NIKLASSON G. A. « Electrochromism and small-polaron hopping in oxygen deficient and lithium intercalated amorphous tungsten oxide films ». *Journal of Applied Physics* [En ligne]. 14 juillet 2015. Vol. 118, n°2, p. 024901. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1063/1.4926488> >
- [144] GREEN M., TRAVLOS A. « Sodium-tungsten bronze thin films: I. Optical properties of dilute bronzes ». *Philosophical Magazine B*. 1985. Vol. 51, n°5, p. 501–520.
- [145] CAMIRAND H., BALOUKAS B., KLEMBERG-SAPIEHA J. E., MARTINU L. « In situ spectroscopic ellipsometry of electrochromic amorphous tungsten oxide films ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. Vol. 140, p. 77–85.
- [146] BERGGREN L., NIKLASSON G. A. « Optical charge transfer absorption in lithium-intercalated tungsten oxide thin films ». *Applied physics letters*. 2006. Vol. 88, n°8, p. 081906.
- [147] DEB S. K. « Opportunities and challenges in science and technology of WO<sub>3</sub> for electrochromic and related applications ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008. Vol. 92, n°2, p. 245–258.
- [148] DEB S. « Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide ». *Philosophical Magazine*. 1973. Vol. 27, n°4, p. 801–822.
- [149] CRAWFORD J. H., SLIFKIN L. M. *Point Defects in Solids: General and ionic crystals*. [s.l.] : Springer Science & Business Media, 2013.
- [150] DENESUK M. « Site-Saturation Model for the Optical Efficiency of Tungsten Oxide-Based Devices ». *Journal of The Electrochemical Society* [En ligne]. 1996. Vol. 143, n°9, p. L186. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1149/1.1837080> >
- [151] OZKAN E., LEE S.-H., TRACY C. E., PITTS J. R., DEB S. K. « Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films ». *Solar energy materials and solar cells*. 2003. Vol. 79, n°4, p. 439–448.
- [152] SAENGER M., HÖING T., ROBERTSON B. W., BILLA R., HOFMANN T., SCHUBERT E., SCHUBERT M. « Polaron and phonon properties in proton intercalated amorphous tungsten oxide thin films ». *Physical Review B*. 2008. Vol. 78, n°24, p. 245205.
- [153] VALYUKH I., GREEN S., ARWIN H., NIKLASSON G. A., WÄCKELGÅRD E., GRANQVIST C. G. « Spectroscopic ellipsometry characterization of electrochromic tungsten oxide and nickel oxide thin films made by sputter deposition ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010. Vol. 94, n°5, p. 724–732.
- [154] BRYSKIN V. « VV Bryskin, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 24, 1110 (1982)[Sov. Phys. Solid State 24, 627 (1982)]. » *Sov. Phys. Solid State*. 1982. Vol. 24, p. 627.
- [155] NIKLASSON G. A., BERGGREN L., LARSSON A.-L. « Electrochromic tungsten oxide: the role of defects ». *Solar energy materials and solar cells*. 2004. Vol. 84, n°1-4, p. 315–328.
- [156] FAUGHNAN B., CRANDALL R. « Electrochromic displays based on WO<sub>3</sub> ». In : *Display Devices*. Berlin, Heidelberg : Springer, 1980. p. 181–211.
- [157] GREEN M., SMITH W. C., WEINER J. A. « A thin film electrochromic display based on the tungsten bronzes ». *Thin Solid Films* [En ligne]. octobre 1976. Vol. 38, n°1, p. 89-100. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(76\)90283-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(76)90283-2) >
- [158] ARNOLDUSSEN T. C. « A Model for Electrochromic Tungstic Oxide Microstructure and Degradation ». *J. Electrochem. Soc.* [En ligne]. 1981. Vol. 128, n°1, p. 117. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1149/1.2127350> >
- [159] BALOUKAS B., LAMARRE J.-M., MARTINU L. « Electrochromic interference filters fabricated from dense and porous tungsten oxide films ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. Vol. 95, n°3, p. 807–815.
- [160] JUDEINSTEIN P., MORINEAU R., LIVAGE J. « Electrochemical degradation of WO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O thin films ». *Solid State Ionics*. 1992. Vol. 51, n°3-4, p. 239–247.
- [161] CAMAGNI P., MANARA A., CAMPAGNOLI G., GUSTINETTI A., STELLA A. « Optical properties of metallic

- sodium tungsten bronzes: Analysis of free- and bound-electron contributions ». *Physical Review B* [En ligne]. 15 mai 1977. Vol. 15, n°10, p. 4623-4630. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4623> >
- [162] BECKSTEAD D. J. « An Optical Study of Hydrogen Insertion in the Anodic Oxide of Tungsten ». *J. Electrochem. Soc.* [En ligne]. 1989. Vol. 136, n°2, p. 362. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1149/1.2096636> >
- [163] MASETTI E., SEGRE S. E., BOSCH S. « Development of a phase-sensitive ellipsometer and application to the real-time analysis of chromogenic WO<sub>3</sub> films during the coloration process ». *Thin Solid Films* [En ligne]. février 1998. Vol. 313-314, p. 62-67. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00770-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00770-0) >
- [164] YUAN G., HUA C., HUANG L., DEFRANOUX C., BASA P., LIU Y., SONG C., HAN G. « Optical characterization of the coloration process in electrochromic amorphous and crystalline WO<sub>3</sub> films by spectroscopic ellipsometry ». *Applied Surface Science* [En ligne]. novembre 2017. Vol. 421, p. 630-635. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.176> >
- [165] HUSSAIN Z. « Optical constants and electrochromic characteristics of M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> bronzes ». *Appl. Opt.* [En ligne]. 10 juillet 2018. Vol. 57, n°20, p. 5720. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1364/AO.57.005720> >
- [166] PÉREZ M. A., LÓPEZ TEIJELO M. « Ellipsometric study of WO<sub>3</sub> films dissolution in aqueous solutions ». *Thin Solid Films* [En ligne]. février 2004. Vol. 449, n°1-2, p. 138-146. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.156> >
- [167] WITHAM H., CHINDAUDOM P., AN I., COLLINS R., MESSIER R., VEDAM K. « Effect of preparation conditions on the morphology and electrochromic properties of amorphous tungsten oxide films ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1993. Vol. 11, n°4, p. 1881-1887.
- [168] ORD J., BISHOP S., DESMET D. « Hydrogen insertion into anodic oxide films on vanadium ». In : *Electrochemical Society 1989 Fall meeting (Abstracts)*. [s.l.] : [s.n.], 1990.
- [169] BAUCKE F. G. K., DUFFY J. A., WOODRUFF P. R. « Optical properties of tungsten bronze surfaces ». *Thin Solid Films* [En ligne]. avril 1987. Vol. 148, n°2, p. L59-L61. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(87\)90161-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90161-1) >
- [170] INGRAM M. D., DUFFY J. A., MONK P. M. « Chronoamperometric response of the cell ITO| HxWO<sub>3</sub>| PEO-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (MeCN)| ITO ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995. Vol. 380, n°1-2, p. 77-82.
- [171] MONK P. M. S., DUFFY J. A., INGRAM M. D. « Pulsed enhancement of the rate of coloration for tungsten trioxide based electrochromic devices ». *Electrochimica Acta* [En ligne]. mai 1998. Vol. 43, n°16-17, p. 2349-2357. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)10153-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10153-0) >
- [172] MASETTI E., DINI D., DECKER F. « The electrochromic response of tungsten bronzes M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> with different ions and insertion rates ». *Solar Energy Materials and Solar Cells* [En ligne]. décembre 1995. Vol. 39, n°2-4, p. 301-307. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00049-6) >
- [173] DINI D., DECKER F., MASETTI E. « A comparison of the electrochromic properties of WO<sub>3</sub> films intercalated with H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> ». *Journal of applied electrochemistry*. 1996. Vol. 26, n°6, p. 647-653.
- [174] KITAO M., YAMADA S., YOSHIDA S., AKRAM H., URABE K. « Preparation conditions of sputtered electrochromic WO<sub>3</sub> films and their infrared absorption spectra ». *Solar energy materials and solar cells*. 1992. Vol. 25, n°3-4, p. 241-255.
- [175] MEDA L., BREITKOPF R. C., HAAS T. E., KIRSS R. U. « Investigation of electrochromic properties of nanocrystalline tungsten oxide thin film ». *Thin Solid Films* [En ligne]. janvier 2002. Vol. 402, n°1-2, p. 126-130. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01598-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01598-X) >
- [176] NIKLASSON G. A., GRANQVIST C. G. « Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these ». *J. Mater. Chem.* [En ligne]. 2007. Vol. 17, n°2, p. 127-156. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1039/B612174H> >
- [177] SOMANI P. R., RADHAKRISHNAN S. « Electrochromic materials and devices: present and future ». *Materials chemistry and physics*. 2002. Vol. 77, n°1, p. 117-133.
- [178] HORWAT D. Thèse de Doctorat. France : INPL, 2006.
- [179] HORWAT D., PIERSON J., BILLARD A. « Towards a thin films electrochromic device using NASICON electrolyte ». *Ionics*. 2008. Vol. 14, n°3, p. 227-233.
- [180] WILLIAMS O. A., NESLÁDEK M. « Growth and properties of nanocrystalline diamond films ». *physica status solidi (a)*. 2006. Vol. 203, n°13, p. 3375-3386.
- [181] WILLIAMS O. A., MORTET V., DAENEN M., HAENEN K. « Nanocrystalline diamond enhanced thickness shear mode resonator ». *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 90, n°6, p. 063514.
- [182] VERMEEREN V., BIJNENS N., WENMACKERS S., DAENEN M., HAENEN K., WILLIAMS O. A., AMELOOT M., VANDEVEN M., WAGNER P., MICHIELS L. « Towards a real-time, label-free, diamond-based DNA sensor ». *Langmuir*. 2007. Vol. 23, n°26, p. 13193-13202.
- [183] WILLIAMS O., NESLÁDEK M., DAENEN M., MICHAELSON S., HOFFMAN A., OSAWA E., HAENEN K.,



- JACKMAN R. « Growth, electronic properties and applications of nanodiamond ». *Diamond and Related Materials*. 2008. Vol. 17, n°7-10, p. 1080–1088.
- [184] NESLÁDEK M., TROMSON D., MER C., BERGONZO P., HUBIK P., MARES J. J. « Superconductive B-doped nanocrystalline diamond thin films: Electrical transport and Raman spectra ». *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88, n°23, p. 232111.
- [185] CELLA N., EL RHALEB H., ROGER J., FOURNIER D., ANGER E., GICQUEL A. « Ex-situ spectroscopic ellipsometry studies of micron thick CVD diamond films ». *Diamond and related materials*. 1996. Vol. 5, n°12, p. 1424–1432.
- [186] PINTÉR I., PETRIK P., SZILÁGYI E., KÁTAI S., DEÁK P. « Characterization of nucleation and growth of MW-CVD diamond films by spectroscopic ellipsometry and ion beam analysis methods ». *Diamond and related materials*. 1997. Vol. 6, n°11, p. 1633–1637.
- [187] GUZDEK T., SZMIDT J., DUDEK M., NIEDZIELSKI P. « NCD film as an active gate layer in chemFET structures ». *Diamond and related materials*. 2004. Vol. 13, n°4-8, p. 1059–1061.
- [188] BOYCHEVA S., POPOV C., KULISCH W., BULIR J., PIEGARI A. « Optical properties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films ». *Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures*. 2005. Vol. 13, n°S1, p. 457–469.
- [189] WU D., MA Y., WANG Z., LUO Q., GU C., WANG N., LI C., LU X., JIN Z. « Optical properties of boron-doped diamond ». *Physical Review B*. 2006. Vol. 73, n°1, p. 012501.
- [190] GOOSSENS V. Thèse de Doctorat. Belgique : Vrije Universiteit Brussel, 2009.
- [191] DE GRAEVE I., LAHA P., GOOSSENS V., FURNEAUX R., VERWIMP D., STIJNS E., TERRYN H. « Colour simulation and prediction of complex nano-structured metal oxide films: Test case: Analysis and modeling of electro-coloured anodized aluminium ». *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 205, n°19, p. 4349–4354.
- [192] LOHNER H., FANGMEIER A. « Basic Needs and Parameters for Aluminium Alloy Corrosion Modelling as Applied in the Aviation Industry ». In : *Aluminium Alloy Corrosion of Aircraft Structures, Modelling and Simulation*. [s.l.] : J.A. Derose, T. Suter, T. Hack, R.A. Adey, 2013. p. 13-21. ISBN : 978-1-84564-752-0.
- [193] VARGEL C. *Corrosion of aluminium*. [s.l.] : Elsevier, 2004.
- [194] GUNASEGARAM D. R., VENKATRAMAN M. S., COLE I. S. « Towards multiscale modelling of localised corrosion ». *International Materials Reviews* [En ligne]. janvier 2014. Vol. 59, n°2, p. 84-114. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1179/1743280413Y.0000000024> >
- [195] OLTRA R., ZIMMER A., DECONINCK J. « Modelling of the Aluminium Alloy Al 2024 at the Mesoscale: Crevice Corrosion ». In : *Aluminium Alloy Corrosion of Aircraft Structures, Modelling and Simulation*. [s.l.] : J.A. Derose, T. Suter, T. Hack, R.A. Adey, 2013. p. 77-93. ISBN : 978-1-84564-752-0.
- [196] HOLROYD N., SCAMANS G., HERMANN R. « Environmental Conditions Within Crevices and Stress Corrosion Cracks in Aluminum Alloys ». *Corrosion Chemistry Within Pits, Crevices, and Cracks (London, UK: HMSO, 1987)*. 1987. p. 495.
- [197] BOAG A., HUGHES A., GLENN A., MUSTER T., MCCULLOCH D. « Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles ». *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53, n°1, p. 17–26.
- [198] JAKAB M., LITTLE D., SCULLY J. « Experimental and modeling studies of the oxygen reduction reaction on AA2024-T3 ». *Journal of The Electrochemical Society*. 2005. Vol. 152, n°8, p. B311–B320.
- [199] ALODAN M. A., SMYRL W. H. « Detection of localized corrosion of aluminum alloys using fluorescence microscopy ». *Journal of the Electrochemical Society*. 1998. Vol. 145, n°5, p. 1571–1577.
- [200] LI J., DANG J. « A summary of corrosion properties of Al-rich solid solution and secondary phase particles in Al alloys ». *Metals*. 2017. Vol. 7, n°3, p. 84.
- [201] PRYOR M., KEIR D. « Galvanic Corrosion II. Effect of pH and Dissolved Oxygen Concentration on the Aluminum-Steel Couple ». *Journal of The Electrochemical Society*. 1958. Vol. 105, n°11, p. 629–635.
- [202] DING G., GAO G., YAO K. « High-efficient thermoelectric materials: The case of orthorhombic IV-VI compounds ». *Scientific reports*. 2015. Vol. 5, p. 9567.
- [203] SASSI S., CANDOLFI C., VANEY J.-B., OHORODNIICHUK V., MASSCHELEIN P., DAUSCHER A., LENOIR B. « Assessment of the thermoelectric performance of polycrystalline p-type SnSe ». *Applied Physics Letters*. 2014. Vol. 104, n°21, p. 212105.
- [204] MELENDEZ J. J., GONZALEZ-ROMERO R. L., ANTONELLI A. « Quasiparticle bands and optical properties of SnSe from an ab initio approach ». *Computational Materials Science* [En ligne]. septembre 2018. Vol. 152, p. 107-112. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.05.032> >
- [205] THIEBAUD L., LEGEAI S., GHANBAJA J., STEIN N. « Electrodeposition of high aspect ratio single crystalline tellurium nanowires from piperidinium-based ionic liquid ». *Electrochimica Acta* [En ligne]. décembre 2016. Vol. 222, p. 528-534. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.005> >
- [206] PRESENTATO A., PIACENZA E., DARBANDI A., ANIKOVSKIY M., CAPPELLETTI M., ZANNONI D., TURNER

- R. J. « Assembly, growth and conductive properties of tellurium nanorods produced by *Rhodococcus aetherivorans* BCP1 ». *Scientific Reports* [En ligne]. décembre 2018. Vol. 8, n°1,. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22320-x> > (consulté le 29 octobre 2018)
- [207] GAUTAM U. K., RAO C. N. R. « Controlled synthesis of crystalline tellurium nanorods, nanowires, nanobelts and related structures by a self-seeding solution process ». *Journal of Materials Chemistry* [En ligne]. 2004. Vol. 14, n°16, p. 2530. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1039/b405006a> >
- [208] QIAN H.-S., YU S.-H., GONG J.-Y., LUO L.-B., FEI L. « High-Quality Luminescent Tellurium Nanowires of Several Nanometers in Diameter and High Aspect Ratio Synthesized by a Poly (Vinyl Pyrrolidone)-Assisted Hydrothermal Process ». *Langmuir* [En ligne]. avril 2006. Vol. 22, n°8, p. 3830-3835. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/la053021l> >
- [209] LIN Z.-H., YANG Z., CHANG H.-T. « Preparation of Fluorescent Tellurium Nanowires at Room Temperature ». *Crystal Growth & Design* [En ligne]. janvier 2008. Vol. 8, n°1, p. 351-357. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/cg070357f> >
- [210] SANCHEZ-IGLESIAS A., GRZELCZAK M., RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ B., ÁLVAREZ-PUEBLA R. A., LIZ-MARZÁN L. M., KOTOV N. A. « Gold Colloids with Unconventional Angled Shapes ». *Langmuir* [En ligne]. 6 octobre 2009. Vol. 25, n°19, p. 11431-11435. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/la901590s> >
- [211] LIU J.-W., CHEN F., ZHANG M., QI H., ZHANG C.-L., YU S.-H. « Rapid Microwave-Assisted Synthesis of Uniform Ultralong Te Nanowires, Optical Property, and Chemical Stability ». *Langmuir* [En ligne]. 6 juillet 2010. Vol. 26, n°13, p. 11372-11377. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/la100772n> >
- [212] SILVA R. R., MEJIA H. A. G., RIBEIRO S. J. L., SHRESTHA L. K., ARIGA K., OLIVEIRA JR. O. N., CAMARGO V. R., MAIA L. J. Q., ARAÚJO C. B. « Facile Synthesis of Tellurium Nanowires and Study of Their Third-Order Nonlinear Optical Properties ». *Journal of the Brazilian Chemical Society* [En ligne]. 2017. Disponible sur : < <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160145> > (consulté le 26 mars 2017)
- [213] STCHAKOVSKY M., BATTIE Y., NACIRI A. E. « An original method to determine complex refractive index of liquids by spectroscopic ellipsometry and illustrated applications ». *Applied Surface Science* [En ligne]. novembre 2017. Vol. 421, p. 802-806. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.001> >
- [214] GILLIOT M. « Inversion of ellipsometry data using constrained spline analysis ». *Applied Optics*. 2017. Vol. 56, n°4, p. 1173–1182.
- [215] ZHANG H., LIU C.-X., QI X.-L., DAI X., FANG Z., ZHANG S.-C. « Topological insulators in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with a single Dirac cone on the surface ». *Nature Physics* [En ligne]. juin 2009. Vol. 5, n°6, p. 438-442. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1038/nphys1270> >
- [216] EDDRIEF M., VIDAL F., GALLAS B. « Optical properties of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> : from bulk to ultrathin films ». *Journal of Physics D: Applied Physics* [En ligne]. 21 décembre 2016. Vol. 49, n°50, p. 505304. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/50/505304> >
- [217] MAZURKIEWICZ B., PIOTROWSKI A. « The electrochemical behaviour of the Al<sub>2</sub>Cu intermetallic compound ». *Corrosion Science*. 1983. Vol. 23, n°7, p. 697–707.
- [218] BUCHHEIT R., GRANT R., HLAVA P., MCKENZIE B., ZENDER G. « Local dissolution phenomena associated with S phase (Al<sub>2</sub>CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3 ». *Journal of the electrochemical society*. 1997. Vol. 144, n°8, p. 2621–2628.
- [219] DE MIERA M. S., CURIONI M., SKELDON P., THOMPSON G. « The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys ». *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, n°7, p. 2489–2497.
- [220] MORGAN W. M., HYMAN G. *Anodic treatment of zinc and zinc-base alloys and product thereof*. [s.l.] : Brevet américain n°3330744, 1967.
- [221] WILKOWSKI W. « Is Zinc Alloy Diecasting Suitable for a Resistance of 8000 Hours in the Neutral Salt Spray Test? ». *Galvanotechnik*. 1988. Vol. 79, n°2, p. 381–384.
- [222] ROCCA E., VEYS-RENAUX D., GUESSOUM K. « Electrochemical behavior of zinc in KOH media at high voltage: Micro-arc oxidation of zinc ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015. Vol. 754, p. 125–132.
- [223] STOJADINOVIĆ S., VASILIC R., PETKOVIĆ M., BELČA I., KASALICA B., PERIĆ M., ZEKOVIĆ LJ. « Luminescence during the anodization of zirconium ». *Electrochimica Acta* [En ligne]. septembre 2012. Vol. 79, p. 133-140. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.097> >
- [224] KIM G., CHO H. J., SHEU Y.-M., OHTA H. « Electrical, Optical, and Thermal Transport Properties of Oxygen-Deficient Amorphous WO<sub>x</sub> (2.5 < x < 3) Films ». *The Journal of Physical Chemistry C* [En ligne]. 27 juin 2019. Vol. 123, n°25, p. 15419-15424. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02448> >
- [225] MJEJRI I., GAUDON M., SONG G., LABRUGÈRE C., ROUGIER A. « Crystallized V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as Oxidized Phase for Unexpected Multicolor Electrochromism in V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thick Film ». *ACS Appl. Energy Mater.* [En ligne]. 25 juin 2018. Vol. 1, n°6, p. 2721-2729. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00386> >
- [226] MJEJRI I., ROUGIER A., GAUDON M. « Low-Cost and Facile Synthesis of the Vanadium Oxides V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

- VO<sub>2</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Their Magnetic, Thermochromic and Electrochromic Properties ». *Inorg. Chem.* [En ligne]. 6 février 2017. Vol. 56, n°3, p. 1734-1741. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02880> >
- [227] SONG G. Thèse de Doctorat. France : Université de Bordeaux, 2019.
- [228] GREMAUD R., BROEDERSZ C. P., BORSA D. M., BORGSCHULTE A., MAURON P., SCHREUDERS H., RECTOR J. H., DAM B., GRIESSEN R. « Hydrogenography: An Optical Combinatorial Method To Find New Light-Weight Hydrogen-Storage Materials ». *Advanced Materials* [En ligne]. 5 octobre 2007. Vol. 19, n°19, p. 2813-2817. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1002/adma.200602560> >
- [229] DE RESPINIS M., FRAVVENTURA M., ABDI F. F., SCHREUDERS H., SAVENIJE T. J., SMITH W. A., DAM B., VAN DE KROL R. « Oxynitrogenography: controlled synthesis of single-phase tantalum oxynitride photoabsorbers ». *Chemistry of Materials*. 2015. Vol. 27, n°20, p. 7091–7099.
- [230] NIJKAMP M. G., RAAJYMAKERS J. E. M. J., VAN DILLEN A. J., DE JONG K. P. « Hydrogen storage using physisorption – materials demands ». *Applied Physics A Materials Science & Processing* [En ligne]. mai 2001. Vol. 72, n°5, p. 619-623. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s003390100847> >
- [231] DUAN X., KAMIN S., LIU N. « Dynamic plasmonic colour display ». *Nature Communications* [En ligne]. avril 2017. Vol. 8, n°1, Disponible sur : < <https://doi.org/10.1038/ncomms14606> > (consulté le 12 juin 2019)
- [232] SCHLAPBACH L., ZÜTTEL A. « Hydrogen-storage materials for mobile applications ». *Nature* [En ligne]. 1 novembre 2001. Vol. 414, n°6861, p. 353-358. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1038/35104634> >
- [233] GUTIERREZ Y., GIANGREGORIO M. M., PALUMBO F., BROWN A. S., MORENO F., LOSURDO M. « Optically addressing interaction of Mg/MgO plasmonic systems with hydrogen ». *Optics Express* [En ligne]. 18 février 2019. Vol. 27, n°4, p. A197. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1364/OE.27.00A197> >
- [234] BORGSCHULTE A., GREMAUD R., DE MAN S., WESTERWAAL R., RECTOR J., DAM B., GRIESSEN R. « High-throughput concept for tailoring switchable mirrors ». *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 253, n°3, p. 1417–1423.
- [235] NIESSEN R., NOTTEN P. « Electrochemical hydrogen storage characteristics of thin film MgX (X= Sc, Ti, V, Cr) compounds ». *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2005. Vol. 8, n°10, p. A534–A538.
- [236] BORSA D., BALDI A., PASTUREL M., SCHREUDERS H., DAM B., GRIESSEN R., VERMEULEN P., NOTTEN P. « Mg–Ti–H thin films for smart solar collectors ». *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88, n°24, p. 241910.
- [237] KOWALIK R., KUTYŁA D., MECH K., ŻABIŃSKI P. « Analysis of tellurium thin films electrodeposition from acidic citric bath ». *Applied Surface Science* [En ligne]. décembre 2016. Vol. 388, p. 817-824. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.127> >