

Titre: Couches minces électrochromiques d'oxyde de tungstène dense et poreux pour des applications de contrôle énergétique
Title:

Auteur: Hubert Camirand
Author:

Date: 2015

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Camirand, H. (2015). Couches minces électrochromiques d'oxyde de tungstène dense et poreux pour des applications de contrôle énergétique [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/1724/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1724/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Ludvik Martinu, & Jolanta-Ewa Sapieha
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

COUCHES MINCES ÉLECTROCHROMIQUES D'OXYDE DE TUNGSTÈNE
DENSE ET POREUX POUR DES APPLICATIONS DE CONTRÔLE
ÉNERGÉTIQUE

HUBERT CAMIRAND

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)

AVRIL 2015

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

COUCHES MINCES ÉLECTROCHROMIQUES D'OXYDE DE TUNGSTÈNE
DENSE ET POREUX POUR DES APPLICATIONS DE CONTRÔLE
ÉNERGÉTIQUE

présenté par : CAMIRAND Hubert

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PETER Yves-Alain, Doctorat, président

M. MARTINU Ludvik, Ph. D., membre et directeur de recherche

Mme KLEMBERG-SAPIEHA Jolanta-Ewa, Doctorat, membre et codirectrice de recherche

Mme SANTATO Clara, Doctorat, membre externe

REMERCIEMENTS

J'aimerais en premier lieu remercier mon directeur de recherche Ludvik Martinu et ma codirectrice Jolanta Sapielha pour m'avoir offert la possibilité d'entreprendre un projet de maîtrise stimulant et enrichissant.

Au sein de l'équipe motivante de scientifiques et d'ingénieurs du LaRFIS, j'ai pu recevoir un encadrement de qualité et la chance de présenter les résultats et l'avancement de mon projet à plusieurs personnes de renoms. J'aimerais particulièrement remercier Bill Baloukas qui, avec sa patience et sa compréhension, a su me guider quotidiennement à travers les défis de la recherche scientifique.

Je tiens pareillement à remercier les techniciens infatigables Francis Turcot et Sébastien Chenard pour leur support technique inconditionnel tout au long de mon projet.

Merci également à tous les étudiants du LaRFIS avec qui des moments mémorables ont pu être vécus.

J'aimerais aussi remercier ma famille et mes amis qui m'ont offert un support marqué tout au long de mes études universitaires. Finalement, une attention particulière est donnée à ma copine Louise-Audrey, sans qui je n'aurais su passer à travers toutes ces années d'étude!

RÉSUMÉ

Les nanotechnologies ont bouleversé le paysage dans plusieurs domaines comme la production, le stockage ou l'économie d'énergie. La fenestration architecturale peut jouir abondamment des bénéfices qu'offre la famille des nanotechnologies dites vertes. Parmi celles-ci, on retrouve la fenestration active ou «intelligente» qui, lorsque basée sur des matériaux électrochromiques, est capable de moduler son état de coloration suite à l'application d'une légère tension électrique. Cette modulation optique s'effectue pour la radiation visible et le rayonnement thermique situé dans le proche infrarouge. Leur utilisation permet ainsi de réduire considérablement la consommation énergétique des bâtiments. Également, un degré de régulation supplémentaire est offert par cette technologie dans la perspective d'optimiser le confort intérieur et ce, au gré des habitants. Il est important de mentionner que cette technologie peut être grandement profitable pour un pays comme le Canada où il y a un grand écart de température entre la période hivernale et estivale. Partant de ce fait, ceci influence la nécessité d'empêcher ou non la radiation visible et proche infrarouge de pénétrer.

Ce mémoire porte intégralement sur le trioxyde de tungstène (WO_3) : le matériau le plus largement étudié pour ses propriétés électrochromiques. Dans le cas présent, le WO_3 est synthétisé sous forme de couches minces par pulvérisation magnétron radiofréquence. En variant la pression et la puissance, la porosité des échantillons est altérée. Le cœur de ce travail se situe au niveau de la caractérisation de ces échantillons par ellipsométrie spectroscopique *in situ* parallèlement à l'application d'une différence de potentiel dans un milieu électrolytique liquide constitué d'acide sulfurique (H_2SO_4).

La méthodologie qui a été développée permet d'approfondir l'étude des matériaux électro-actifs. Pour le démontrer, les propriétés optiques du WO_3 sont obtenues pour une vaste plage de niveaux de coloration. Ces dernières sont utilisées dans le but de modéliser la coloration résultante d'empilements multicouches électrochromiques. Cependant, une interface entre une couche dense et poreuse peut s'avérer problématique et donc, à cet effet, plusieurs avenues d'exploration future par rapport aux filtres électrochromiques interférentiels sont finalement discutées.

ABSTRACT

Nanotechnology has modified the landscape of energy generation, energy storage and energy saving devices. Architectural fenestration can extensively benefit from green nanotechnologies. Amongst them, active fenestration or «smart» windows are able to modify their coloration state upon the application of a small electrical voltage, when based on electrochromic materials. In fact, the amount of visible and near-infrared light that can penetrate through the window can be altered. Therefore, their implementation can allow for a significant reduction in energy consumption in buildings. Furthermore, the capability of optimizing indoor comfort is user-controlled, thus an additional degree of freedom is given by electrochromic-based technology. It is worth mentioning that such devices can be largely advantageous in countries with variable seasons, such as here in Canada. As a matter of fact, the large temperature difference between the hot and cold season influences the requirement of impeding or enabling visible and thermal radiation to pass through.

This master's thesis is entirely devoted to tungsten trioxide (WO_3), which is the most widely studied electrochromic material. In the present case, WO_3 thin films are synthesized by radiofrequency magnetron sputtering. By varying the deposition pressure and power, the porosity content/packing density of the films is modified. This work's main topic is the characterization of electrochromic samples by *in situ* spectroscopic ellipsometry simultaneously with the application of an electrical voltage in an aqueous electrolytic medium made of sulfuric acid (H_2SO_4).

The methodology developed here allows for an in-depth study of electro-active materials. To corroborate this, optical properties of WO_3 are obtained for a wide range of coloration levels, and these are subsequently used to model the resulting coloration of electrochromic multilayer systems. However, the interface between the dense and porous films affects the coloration/bleaching dynamics. In this regard, interesting research avenues related to electrochromic interference filters are finally proposed.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	V
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	VIII
LISTE DES FIGURES.....	IX
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 ÉNERGIES VERTES ET NANOTECHNOLOGIES	1
1.2 CONTEXTE.....	6
1.3 OBJECTIFS DU PROJET	7
1.4 PUBLICATION SCIENTIFIQUE	8
1.5 ORGANISATION DU MÉMOIRE	8
CHAPITRE 2 RECENSION DES ÉCRITS ET NOTIONS THÉORIQUES	10
2.1 AVANT-PROPOS	10
2.2 ÉLECTROCHROMISME	11
2.2.1 Historique et découverte du phénomène.....	11
2.2.2 Types de matériaux électrochromiques.....	13
2.2.3 Structure du réseau atomique du WO ₃	14
2.2.4 Mécanismes de coloration.....	17
2.2.5 Quantification de la performance.....	23
2.2.6 Dispositif électrochromique typique.....	24
2.3 EFFET DE LA MICROSTRUCTURE SUR LES COUCHES MINCES ÉLECTROCHROMIQUES	26
2.4 PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES COUCHES MINCES	30
2.4.1 Approximation du milieu effectif	31
2.5 UTILISATION DE L'ELLIPSOMÉTRIE IN SITU POUR LE WO ₃	32
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	35

3.1	DÉPÔT PAR PULVÉRISATION MAGNÉTRON RF	35
3.2	CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES.....	38
3.2.1	Spectrophotométrie	38
3.2.2	Ellipsométrie spectroscopique à angle variable	38
3.3	CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.....	42
3.3.1	Microscopie à force atomique.....	42
3.4	CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES	42
3.4.1	Voltammétrie cyclique et transmission in situ	43
3.4.2	Chrono-ampérométrie et ellipsométrie spectroscopique in situ.....	46
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: IN SITU SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY OF ELECTROCHROMIC AMORPHOUS TUNGSTEN OXIDE FILMS		49
4.1	AVANT-PROPOS	49
4.2	INTRODUCTION	50
4.3	EXPERIMENTAL METHODOLOGY	53
4.3.1	Physical characterization.....	53
4.3.2	Electrochromic and in situ SE characterization	54
4.4	RESULTS AND DISCUSSIONS	55
4.4.1	Physical properties	55
4.4.2	Electrochromic properties	56
4.5	PERSPECTIVES REGARDING EIF	66
4.6	CONCLUSIONS	71
4.7	ACKNOWLEDGEMENTS	72
CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE, PERSPECTIVES ET CONCLUSION		73
5.1	RÉSULTATS PRINCIPAUX.....	73
5.2	DISCUSSION GÉNÉRALE	74
5.3	PERSPECTIVES	76
5.3.1	Filtres électrochromiques.....	76
5.3.2	Détecteurs de gaz	82
5.4	CONCLUSION	82
LISTE DE RÉFÉRENCES.....		84

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Article soumis pour publication dans le cadre de mon projet de maîtrise.	8
Tableau 3.1 : Modèles optiques utilisés dans le cadre des mesures ISE.	48
Table 4.1 : Deposition conditions and the resulting thickness and packing density of the WO ₃ films.....	55
Table 4.2 : Electrochromic properties for the 10 th cycle of WO ₃ films deposited at various pressures.	58
Table 4.3 : Comparison between RMS roughness values determined by AFM and ISE for the 5 and 60 mTorr samples. The etch rates are also shown for each sample, according to the modeled thickness evolution.	65
Table 4.4 : Tandem configurations used in the models: A-B are fully bleached, the dense and porous films are colored unevenly in C and evenly in E, while D-F-G contain one fully bleached and one fully colored layer.....	68

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Demandes en énergie (kWh/m^2) de climatisation et d'éclairage artificiel d'un bâtiment muni de diverses technologies de fenestration [8].	3
Figure 1.2 Panneau de 30x30 cm d'une fenêtre intelligente électrochromique basée sur le WO_3 . On voit les deux états : coloré (haut) et transparent (bas) [13].	4
Figure 1.3 Séquence de décoloration progressive d'une fenêtre électrochromique [14].	5
Figure 1.4 : Variations idéales des propriétés optiques d'un dispositif modulant en réflexion (haut) et en absorption (bas). Le spectre solaire (obtenu selon la norme AM1) et la courbe d'efficacité lumineuse spectrale de l'œil humain sont aussi montrés [15].	5
Figure 2.1 : Schéma du montage utilisée par Deb pour démontrer la coloration d'une couche mince de WO_3 évaporée sur un substrat de quartz. On note que la coloration se propage de l'électrode négative vers l'électrode positive [26].	12
Figure 2.2 : Éléments de transition qui forment des oxydes électrochromiques cathodiques, anodiques, ou mixtes (selon la stœchiométrie) [22].	13
Figure 2.3 : Maille élémentaire d'une perovskite ABO_3 où la symétrie octaédrique WO_6 est présente. Les octaèdres se rejoignent par les sommets ($c\text{-WO}_3$), mais aussi par les arêtes ($a\text{-WO}_3$) [35].	15
Figure 2.4 : Diagramme de bandes pour deux types de matériaux électrochromiques. L'axe vertical représente l'énergie et le remplissage des orbitales y est schématisé pour un oxyde cathodique (gauche) et anodique (droite) [2].	16
Figure 2.5 : Propriétés optiques (n et k) du $a\text{-WO}_3$ déposé par évaporation thermique réactive à différents niveaux d'intercalation x (H_xWO_3) de 0 à 38 % (tirée de [28] et initialement provenant de [39]).	18
Figure 2.6 : Coefficient d'absorption en fonction du niveau d'intercalation x pour un oxyde amorphe sous-stœchiométrique $\text{WO}_{2.89}$. Les pics 1, 2 et 3 sont des gaussiennes centrées respectivement à 1.40, 2.70 et 3.37 eV [42].	19

Figure 2.7 : Nombre relatif de transitions W^{6+} vers W^{5+} , W^{6+} vers W^{4+} ainsi que W^{5+} vers W^{4+} en fonction du niveau d'intercalation x [42].	20
Figure 2.8 : Courant de décoloration (mA/cm^2) en fonction du temps (s) pour une couche mince de 300 nm de WO_3 évaporée. Un schéma représente les zones créées lors de la décoloration. Jusqu'à t_f (temps auquel la zone II disparaît), la régression linéaire possède une pente de $-3/4 \text{ mA}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ [30].	23
Figure 2.9 : Dispositif électrochromique typique en cinq couches. Le sens du déplacement des ions est aussi indiqué [22].	25
Figure 2.10 : Différentes structures cristallines existent pour décrire l'arrangement des octaèdres de WO_6 . Les points noirs représentent des sites où les ions peuvent s'insérer [22].	27
Figure 2.11 : Modèle de structure par zones (SZM) développé par Thornton [59].	29
Figure 3.1 : Schéma du système de dépôt par pulvérisation magnétron RF utilisé dans le cadre de ma maîtrise (traduite de [10]).	37
Figure 3.2 : Interaction entre un faisceau polarisé linéairement et une surface. Le faisceau est polarisé elliptiquement après réflexion sur la surface de la couche mince [83].	39
Figure 3.3 : Ellipsomètre spectroscopique à angle variable à double compensateurs rotatifs (RC2) de J.A. Woollam Co. [84].	40
Figure 3.4 : Voltammogramme typique d'une couche électro-active cathodique amorphe. Les régions anodiques (décoloration) et cathodiques (coloration) sont mises de l'avant, de même que le courant anodique maximal i_p [10].	44
Figure 3.5 : Montage utilisé pour effectuer les mesures de voltammétrie cyclique (CV) durant lesquelles la transmission est enregistrée à incidence normale (image modifiée et traduite de [10]).	46
Figure 3.6 : Recette utilisée en chrono-ampérométrie : 12 cycles entre une tension de -0.2 à 0.5 V vs SCE, 12 cycles entre une tension de -0.4 à 0.75 V vs SCE et 12 autres cycles entre une tension de -0.6 à 1.0 V vs SCE.	47
Figure 4.1 : Refractive index (n) dispersion curves for different values of the deposition pressure.	56

Figure 4.2 : Cyclic voltammograms (10 th cycle) for a scan rate of 25 mV/s (inset: normalized transmission at 550 nm) for WO ₃ deposited at different pressures.	57
Figure 4.3 : (a) Inserted charge density, (b) intercalation level, and (c) ratio of extracted to inserted charge for 36 CA cycles.	60
Figure 4.4 : Dispersion curves (n & k) for the 5, 20 and 60 mTorr samples. The insets contain the evolution of x vs time during coloration when passing from 1.0 to -0.6 V vs SCE. The dispersion curves are separated by a Δt of ~ 8 s.....	61
Figure 4.5 : Normalized extinction coefficient @ 900 nm for each sample (a) as a function of time and (b) as a function of the intercalation level (x) during coloration at -0.6 V vs SCE.	63
Figure 4.6 : Transmission spectra obtained <i>ex situ</i> before (dashed lines) and after (solid lines) CA measurements.	66
Figure 4.7 : For two tandem configurations (ITO D P and ITO P D), (a) inserted charge density, (b) ratio of extracted to inserted charge, and (c) transmission contrast ΔT at 900 nm during 30 voltammetric cycles ($v = 25$ mV/s from -0.5 V to 1.2 V vs SCE).	67
Figure 4.8 : Simulated transmission spectra at normal incidence for tandem configurations with different charge distributions.	69
Figure 4.9 : Inserted charge density (a), and ratio of extracted to inserted charge (b) for 36 CA cycles for two tandem configurations (ITO D P and ITO P D) exposed to cycling at three subsequently increased voltages. The residual extinction coefficient at 900 nm after the 36 th cycle is also indicated.....	70
Figure 5.1 : Transformation des couches électrochromiques individuelles d'un dispositif électrochromique en empilement multicouches.	77
Figure 5.2 : Couche électrochromique simple versus empilement électrochromique protégé par une couche ultra-dense.	78
Figure 5.3 : Étude méthodique sur l'effet des interfaces. Augmentation graduelle du nombre d'interfaces entre une couche dense (α -WO ₃ 10 mTorr) et poreuse (α -WO ₃ 60 mTorr) jusqu'à l'obtention d'un gradient microstructural.....	80

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Acronymes

AFM	Microscopie à force atomique
CA	Chrono-ampérométrie
CCD	Dispositif à transfert de charges
<i>CE</i>	Efficacité de coloration ou contre-électrode
CV	Voltammétrie cyclique
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DC	Courant continu
DMD	Diélectrique – Métal – Diélectrique
ECD	Dispositif électrochromique
EIF	Filtre électrochromique interférentiel
EIS	Spectroscopie par impédance électrochimique
EMA	Approximation du milieu effectif
EMF	Force contre-électromotrice
FRQNT	Le Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies
GES	Gaz à effet de serre
GLAD	Dépôt à incidence rasante
IR	Infrarouge
ISE	Spectroscopie ellipsométrique <i>in situ</i>
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
MIC-CSE	Chaire Industrielle Multisectorielle en Revêtements et Ingénierie des Surfaces
MSE	Erreur au sens des moindres carrés
NSERC	Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada

PVD	Dépôt physique en phase vapeur
RBS	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford
RE	Électrode de référence
RF	Radiofréquences
RFMS	Pulvérisation magnétron radiofréquences
RMS	Moyenne quadratique
SCE	Électrode de référence au calomel
SE	Ellipsométrie spectroscopique
SZM	Modèle de structure par zones
UV	Ultra-violet
TiC	Électrode de carbure de titane
WAW	WO ₃ -Ag-WO ₃
WE	Électrode de travail
XRD	Diffraction des rayons X

Symboles

a	Degré d'hydroxylation
A	Surface exposée ou amplitude d'un oscillateur
b	Incorporation d'eau dans une couche mince
c_s	Concentration d'une solution
d	Épaisseur de la couche mince
D_e	Coefficient de diffusion des électrons
D_+	Coefficient de diffusion des cations
e	Charge élémentaire
E_0	Énergie de l'oscillateur à son maximum

E	Énergie
E_g	Largeur de la bande interdite
E_n	Position en énergie de l'oscillateur
F	Constante de Faraday
h	Constante de Planck
i_b	Courant de décoloration
i_c	Courant de coloration
k	Coefficient d'extinction
M	Masse molaire ou métal
M^+	Cations
n	Indice de réfraction
$n_{550\text{nm}}$	Indice de réfraction à 550 nm
n_b	Indice de réfraction du matériau en volume
n_e	Nombre d'électrons qui participe à la réaction
n_{eff}	Indice de réfraction effectif d'un milieu hétérogène
n_f	Indice de réfraction d'une couche mince
N_A	Nombre d'Avogadro
p	Polarisation de la lumière parallèle au plan d'incidence
P	Compacité d'une couche mince ou probabilité de transition
q_{ext}	Charge extraite par unité de surface
q_{ins}	Charge insérée par unité de surface
r_p	Coefficient de réflexion de la lumière polarisée p
r_s	Coefficient de réflexion de la lumière polarisée s
R	Constante des gaz parfaits

s	Polarisation de la lumière perpendiculaire au plan d'incidence
T	Température du substrat
T/T_m	Température réduite
T_b	Transmission dans l'état transparent
T_c	Transmission dans l'état coloré
T_m	Température de fusion du matériau considéré
V_a	Tension appliquée
x	Niveau d'intercalation
x_I	Frontière de la zone de déplétion d'électrons
x_{II}	Frontière de la zone de déplétion de protons
y	Concentration de lacunes en oxygène

Symboles grecs

α	Coefficient d'absorption
Γ	Largeur de l'oscillateur
δ	Différence de marche
Δ	Paramètre ellipsométrique relié à la différence de phase entre r_s et r_p
ΔT	Contraste entre l'état coloré et transparent
ε	Constante diélectrique
ε_0	Permittivité du vide
ε_1	Partie réelle de la constante diélectrique
ε_2	Partie imaginaire de la constante diélectrique
ε_r	Permittivité relative
λ	Longueur d'onde
ν	Fréquence de la lumière

ρ	Masse volumique ou ratio entre les coefficients de Fresnel R_p et R_s
Ψ	Paramètre ellipsométrique relié au ratio d'amplitude entre r_s et r_p

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Énergies vertes et nanotechnologies

Avec l'accroissement démographique et le développement économique des pays émergents, la consommation d'énergie sous toutes ses formes ne cesse de croître. Entre autres, l'utilisation de combustibles fossiles est importante au point d'avoir pour conséquence, suite à la génération de fortes quantités de CO₂, l'augmentation de la température à la surface du globe par effet de serre. En effet, les variations de température enregistrées au cours du dernier siècle ne laissent plus de doute : il s'agit bel et bien d'un réchauffement climatique généralisé à la grandeur de la planète. Que ce soit du point de vue du recul du front des glaciers, la morphologie des anneaux de croissance des arbres ou simplement au niveau des fluctuations de température, les climatologues s'entendent sur l'actuelle augmentation de la quantité de chaleur à l'échelle mondiale, peu importe ses indicateurs [1].

Il est ainsi difficile d'exclure les forces anthropogéniques des causes directes du réchauffement climatique global. Malgré le fait que les observations au niveau terrestre confirment que la hausse des émissions de gaz à effet de serre (GES) est d'origine humaine, il existe tout de même des sceptiques ou des tenants du négationnisme de l'origine de ce dérèglement climatique. Quoi qu'il en soit, l'humanité possède des besoins en énergie de plus en plus grandissants. Ceci combiné avec une population croissante et habituée à un certain niveau de vie [2], la demande énergétique se chiffre maintenant en plusieurs milliers de térawatts [3]. Il faut donc trouver une façon de limiter les impacts des GES afin de faciliter l'utilisation de nouvelles sources d'énergie renouvelables et propres.

Une lueur d'espoir se dessine à l'horizon lorsque l'on s'attarde aux myriades d'applications prometteuses qu'offrent la nanotechnologie. À ce propos, le lecteur peut en identifier une vaste gamme à l'intérieur du récent ouvrage écrit par G.B. Smith et C.G. Granqvist [4]. On voit alors qu'en utilisant notre pouvoir technologique à des fins écologiques, la quantité d'énergie consommée pourrait être fortement réduite; entre autre puisqu'une grande portion de celle-ci est consommée à l'intérieur de nos bâtiments. En effet, entre 30 et 40 % [5] de l'énergie est fournie pour satisfaire nos besoins en climatisation, en chauffage, en ventilation, etc. afin d'assurer notre confort [6]. Ceci est d'autant plus vrai lorsque l'on considère tout le temps effectivement passé à

l'intérieur : la population canadienne passe près de 89 % de son temps entre quatre murs. Nos voisins des États-Unis ont eux aussi un mode de vie similaire, mais ceci dépend bien évidemment du climat des régions suivant la différence de température entre les saisons hivernales et estivales [7].

En passant la majeure partie de notre temps à l'intérieur, les fenêtres permettent de maintenir notre lien avec le monde extérieur et assurent ainsi la pérennité de notre santé psychologique. Il n'est donc pas surprenant que les dernières tendances en design architectural convergent vers la conception d'espaces où les fenêtres occupent une proportion de plus en plus importante par rapport à la surface totale des bâtiments. Toutefois, d'un point de vue purement énergétique, celles-ci sont un maillon faible [6] étant donné qu'elles sont des isolants thermiques de piètre qualité en comparaison, par exemple, avec les murs de briques de la bâtisse. C'est pourquoi les fenêtres dites à basses émissivités («*low-e windows*») sont si populaires : elles permettent d'empêcher une bonne partie de la radiation électromagnétique infrarouge d'entrer ou de quitter le bâtiment, tout en étant suffisamment minces pour maintenir une transparence optique. Ainsi, en hiver, une plus grande proportion de la chaleur générée à l'intérieur n'est pas perdue, et, en été, la climatisation n'a pas à compenser pour la chaleur externe. Cependant, en hiver, cette technologie statique est nuisible si l'on veut profiter du rayonnement solaire pour réchauffer l'habitation.

D'ailleurs, pour les pays comme le Canada où l'écart de température entre l'hiver et l'été est prononcé, il peut être avantageux de munir nos fenêtres d'un degré de contrôle supplémentaire : les fenêtres actives (ou intelligentes) permettraient de moduler la réponse face à la radiation visible et celle du proche IR. Ainsi, durant les périodes de grand froid, une telle modulation permet de profiter de la chaleur émise par le Soleil (entre 800 nm et 2.5 μ m) qui contribue à réchauffer l'intérieur d'une structure architecturale, minimisant de ce fait les coûts de chauffage. Alors qu'en été, on peut s'imaginer appuyer sur un interrupteur qui active la fenêtre la rendant opaque au visible et/ou au proche IR, minimisant les coûts de climatisation. Bref, cette technologie permettrait une flexibilité additionnelle à l'utilisateur qui désire optimiser son confort visuel tout en réduisant de beaucoup l'empreinte énergétique humaine.

En ce sens, les matériaux chromogéniques, c'est-à-dire ces matériaux qui modifient leurs propriétés optiques suite à un stimulus externe, sont on ne peut plus prometteurs. Parmi cette

grande famille, mentionnons les matériaux thermochromiques qui sont activés par la température, les matériaux photochromiques largement utilisés pour les verres ophtalmiques qui s'opacifient suite à l'exposition aux rayons ultraviolets, et les matériaux électrochromiques qui se colorent face à un courant électrique. Mais comment ces alternatives performant-elles par rapport à leur potentiel de réduction de la consommation énergétique?

Autant du point de vue de la climatisation que de l'éclairage, les matériaux chromogéniques font bonne figure en comparaison aux technologies passives. Comme le démontre clairement la Figure 1.1, les matériaux thermochromiques offrent une grande modulation du rayonnement thermique, mais moindre dans le visible. Les matériaux photochromiques permettent quant à eux un bon contraste visible sans aussi bien moduler la radiation IR. Parmi les matériaux actifs, ce n'est nul autre que l'électrochromisme qui est le plus avantageux étant donné qu'il offre une grande modulation à la fois dans le visible et dans le proche IR, réduisant ainsi les coûts énergétiques en climatisation et en éclairage.

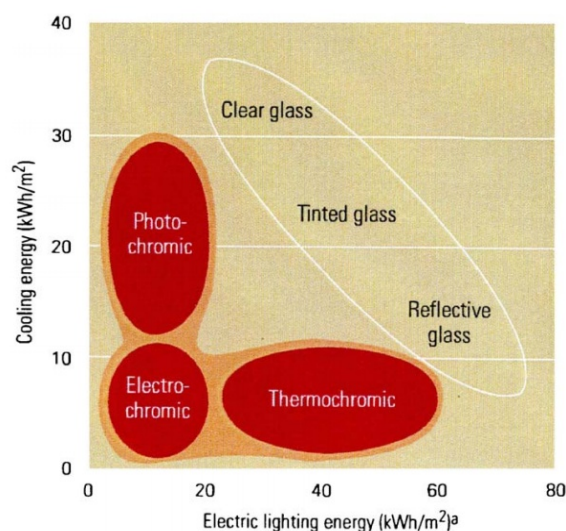


Figure 1.1 Demandes en énergie (kWh/m^2) de climatisation et d'éclairage artificiel d'un bâtiment muni de diverses technologies de fenestration [8].

À ce propos, la Figure 1.2 présente un dispositif électrochromique basé sur le trioxyde de tungstène (WO_3) dans son état incolore et coloré. On remarque que, dans le cas présent, ce dispositif offre une coloration bleu foncée très attrayante. Cette technologie est également suggérée pour d'autres applications : des voitures de luxe (e.g., Ferrari) ont des toits ouvrants qui

profitent de l'électrochromisme [9]. Tout comme les hublots dans certains avions [10] ou encore les visières sur les casques des motocyclistes [11] qui sont d'autres avenues proposées.

L'application d'une faible différence de potentiel est nécessaire pour venir moduler l'état de coloration d'une fenêtre intelligente et il ne suffit que d'une tension inversée pour retourner au degré de transparence optique voulu. Plus de détails concernant les dispositifs électrochromiques seront donnés à la section 2.2.6, mais, pour l'instant, contentons-nous de noter que l'alimentation requise (via le réseau de distribution électrique du bâtiment) pour leur fonctionnement est minime. D'ailleurs, certains travaux portent même sur des dispositifs complètement autonomes pour lesquels la source d'électricité provient de cellules photovoltaïques [12]. Tel que mentionné plus tôt, les technologies basées sur d'autres matériaux chromogéniques n'offrent pas autant de flexibilité pour l'utilisateur, en ce sens où, les matériaux photo- et thermochromiques, pour ne nommer qu'eux, sont dépendants de l'environnement externe et n'offrent ainsi aucun contrôle. Ils ont aussi d'autres inconvénients. Par exemple, étant sensibles aux rayons UV, les matériaux photochromiques se colorent par temps nuageux et les temps de coloration/décoloration sont affectés par la température ambiante.



Figure 1.2 Panneau de 30x30 cm d'une fenêtre intelligente électrochromique basée sur le WO_3 .

On voit les deux états : coloré (haut) et transparent (bas) [13].

En outre, l'opacité d'une fenêtre électrochromique est contrôlable en jouant sur la quantité de charges insérées. La Figure 1.3 montre que la transmission du dispositif varie dans le visible, tout en permettant de jouer sur l'apport par rayonnement solaire («solar heat gain»), c'est-à-dire le rayonnement IR associé à la chaleur.



Figure 1.3 Séquence de décoloration progressive d'une fenêtre électrochromique [14].

Le présent mémoire étudie donc les propriétés du trioxyde de tungstène (WO_3) : le matériau électrochromique inorganique par excellence et celui qui, de loin, est le plus étudié en recherche et développement dans le domaine des fenêtres dites «intelligentes». Cet oxyde peut être utilisé comme matériau électrochromique dont les propriétés optiques évoluent soit en réflexion (WO_3 polycristallin), ou soit en absorption (WO_3 amorphe). Schématiquement, la Figure 1.4 présente l'évolution de la réponse optique d'un modulateur en réflectance ou en absorbance.

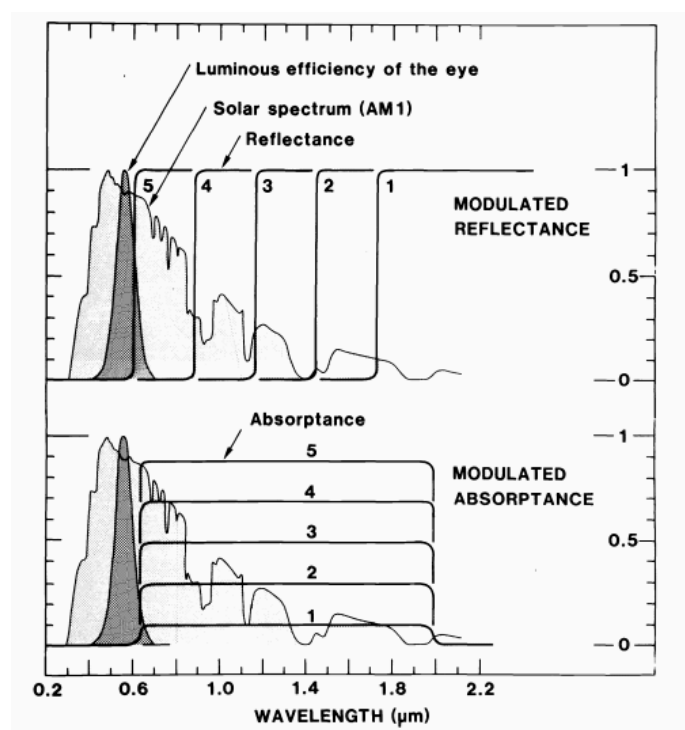


Figure 1.4 : Variations idéales des propriétés optiques d'un dispositif modulant en réflexion (haut) et en absorbance (bas). Le spectre solaire (obtenu selon la norme AM1) et la courbe d'efficacité lumineuse spectrale de l'œil humain sont aussi montrés [15].

Au vu de la Figure 1.4 (bas), on remarque que, selon la quantité de courant fourni, une couche mince de WO_3 amorphe absorbe de plus en plus la radiation électromagnétique IR. C'est donc dire que la partie rouge du spectre électromagnétique est absorbée (d'où une coloration qui tire vers le bleu), tout comme l'est le proche IR (jusqu'à $2\text{ }\mu\text{m}$). À noter, une couche mince qui module ainsi son absorption doit être combinée avec une couche mince à faible émissivité (grand «solar heat gain») de sorte que la chaleur réémise par le processus d'absorption soit réfléchie vers l'extérieur [10]; l'électrode sous-jacente à la couche active joue partiellement ce rôle. Aussi, l'emplacement de cette couche «*low-e*» est importante : la couche absorbante doit être davantage positionnée vers la face externe de la fenêtre [16].

1.2 Contexte

À la fin de mes études de baccalauréat en ingénierie physique à l'École Polytechnique de Montréal, je tenais à me lancer dans un projet de recherche dont la portée écologique était concrète. Au moment de déterminer si je poursuivais à cet effet aux études supérieures, je suivais un cours offert par professeur Ludvik Martinu sur la caractérisation des matériaux de pointe. Lui et professeure Jolanta Klemberg-Sapieha dirigent le Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et Ingénierie de Surfaces (LaRFIS) depuis un bon nombre d'années et, sachant qu'ils possèdent un important éventail d'appareils permettant à la fois de caractériser et de synthétiser des couches minces, je leur ai démontré l'engouement que j'avais tant bien pour les technologies avancées que pour les énergies vertes. Professeur Martinu a su capter mon attention en me présentant ses divers projets sur la fenestration éco-énergétique et, de surcroît, la Chaire Industrielle Multisectorielle en Revêtements et Ingénierie des Surfaces (CIM-RIS) venait de leur être accordée.

Voyant mon intérêt pour le groupe et leurs axes de recherche, Dr. Bill Baloukas (associé de recherche au sein du LaRFIS) m'a montré les installations et le grand nombre de possibilités de projets de recherche que l'on pourrait y mener à terme. De surcroît, Dr. Baloukas a beaucoup d'expérience avec les matériaux intelligents, dont le trioxyde de tungstène. Conséquemment, il a bien su me «vendre» les dispositifs actifs basés sur le WO_3 . Parmi ceux-ci, on retrouve les fenêtres électrochromiques qui, tel que discuté précédemment (section 1.1), permettent des économies d'énergie substantielles. J'ai donc sauté sur l'occasion pour réaliser un projet de maîtrise portant sur ce sujet captivant.

D'une manière plus précise, le travail pionnier du Dr. Baloukas au LaRFIS consiste en la fabrication de filtres électrochromiques interférentiels (EIF) basés sur des couches de WO_3 denses à hauts indices et poreuses à faibles indices (à ce propos, voir [17,18]). En guise d'exemple, ces empilements multicouches pourraient être intéressants à titre d'antireflet afin d'augmenter la transmission optique d'une fenêtre active dans l'état transparent. Ils sont aussi potentiellement d'intérêt pour des dispositifs de sécurité optiques interférentiels auxquels le côté actif du matériau électrochromique ajoute un niveau d'authentification supplémentaire [19].

Au vu de ces travaux [17,18], il a été noté que des variations de densité et donc de coefficient de diffusion ionique au sein d'un EIF peuvent influencer la dynamique d'insertion et d'extraction des charges. Il en résulte conséquemment une décoloration qui n'est que partielle. Il a donc été convenu que, dans le cadre de ma maîtrise, le processus de coloration des couches individuelles devait être étudié davantage. En outre, avant de se lancer dans la conception d'un EIF complet, l'impact d'une seule interface dense-poreuse méritait aussi d'être investigué plus en profondeur, et ce, au niveau de la dynamique des processus de coloration et de décoloration. Par exemple, il serait intéressant d'observer l'accumulation de charges à l'interface ou encore la présence de gradients de concentration.

1.3 Objectifs du projet

Alors, l'**objectif principal** de mon projet s'énonce comme suit :

1. Comprendre le processus de coloration du WO_3 amorphe ($\alpha\text{-WO}_3$) pour des couches minces individuelles de différentes compacités et l'impact des interfaces entre les régions denses et poreuses pour la modélisation future de la performance optique d'empilements multicouches électrochromiques.

Pour être plus précis, une série d'**objectifs spécifiques** ont été définis pour parvenir à l'objectif principal. Ils se formulent ainsi :

- 1.1. Déposer des couches minces individuelles de $\alpha\text{-WO}_3$ par pulvérisation magnétron radiofréquence en modifiant la puissance et la pression pour en moduler la compacité.
- 1.2. Établir le lien entre la compacité et les propriétés physiques, les propriétés électrochimiques et les propriétés optiques.

- 1.3. Analyser le processus de coloration du WO_3 par ellipsométrie spectroscopique *in situ* (ISE) durant la coloration et la décoloration et ainsi obtenir les courbes de dispersion pour différents niveaux d'intercalation.
- 1.4. Observer et expliquer l'impact de l'interface entre une couche dense et poreuse sur les propriétés électrochromiques de configurations multicouches simples.

1.4 Publication scientifique

Dès le début de mon projet, l'emphase a été mise sur l'utilisation de l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable *in situ* (ISE) durant le processus de coloration/décoloration des couches minces électrochromiques (voir la section 3.2.2 pour plus de détails sur la technique expérimentale). Cette technique possède plusieurs avantages et ceux-ci sont mis à profit pour l'étude des paramètres optiques, morphologiques et électrochimiques du WO_3 plongé dans un milieu électrolytique. Tous les résultats ont été compilés dans un article récemment soumis au comité de lecture de la revue *Solar Energy Materials & Solar Cells* (voir Tableau 1.1 ci-dessous).

Tableau 1.1 : Article soumis pour publication dans le cadre de mon projet de maîtrise.

H. Camirand, B. Baloukas, J.E. Klemberg-Sapieha et L. Martinu. «*In situ* spectroscopic ellipsometry of electrochromic amorphous tungsten oxide films», *Solar Energy Materials & Solar Cells*, accepté pour publication, avril 2015.

1.5 Organisation du mémoire

Le Chapitre 2 de cet ouvrage présente toutes les notions théoriques rattachées aux éléments pertinents de la littérature permettant de mieux comprendre le corps de l'ouvrage. L'historique de la découverte de l'électrochromisme y est abordé ainsi que les mécanismes qui sous-tendent ce phénomène. Puis, les aspects théoriques derrière l'évolution de la microstructure et ses conséquences sur les propriétés actives des matériaux électrochromiques sont exposés. Ensuite, les propriétés optiques des couches minces servant à quantifier la compacité des échantillons sont présentées, et, pour finir, l'ellipsométrie *in situ* comme outil de caractérisation du WO_3 est détaillée.

Le Chapitre 3, portant sur la méthodologie expérimentale, s'attarde en premier lieu à la technique de fabrication des couches minces électrochromiques. En second lieu, la caractérisation des

propriétés optiques, physiques et électrochimiques est décrite en détails. Les spécifications techniques des outils expérimentaux utilisés pour atteindre les objectifs susmentionnés y sont aussi détaillées. Le Chapitre 4 est quant à lui totalement consacré à l'article soumis pour publication et il est présenté tel qu'il a été envoyé au comité de lecture de la revue scientifique.

Le Chapitre 5 conclue le document avec un rappel des principaux résultats obtenus jumelé avec une discussion sur l'ensemble du mémoire. Enfin, différentes applications ou avenues de recherche pour lesquelles les résultats de mon travail pourraient être d'intérêt pour le LaRFIS sont présentées en guise d'ouverture sur le futur.

CHAPITRE 2 RECENSION DES ÉCRITS ET NOTIONS THÉORIQUES

2.1 Avant-propos

Ce chapitre présente les notions théoriques pertinentes qui sont rattachées à l'ensemble de mon projet de maîtrise. Ces notions sont présentées en y combinant plusieurs travaux tirés de la littérature. D'abord, l'historique derrière la découverte du phénomène particulier qu'est l'électrochromisme est mis de l'avant. Puis, les fondements de l'électrochromisme sont érigés en comparant premièrement certains oxydes semi-conducteurs qui ont des comportements actifs complémentaires du point de vue de leurs propriétés optiques ou de leur structure électronique. Ensuite, des détails importants sont spécifiés par rapport au cas de l'oxyde de tungstène en ce qui a trait à la structure particulière de son réseau atomique (e.g., la distinction entre les états cristallin et amorphe du point de vue de leur modulation optique) de même que les mécanismes de coloration et de décoloration de ce matériau. Un dispositif typique en cinq couches est par la suite succinctement présenté afin d'apprécier le rôle de chacune des couches constituantes au sein de l'empilement complet.

Subséquemment, l'évolution des caractéristiques microstructurales durant la croissance des couches minces est présentée. En effet, il est bien connu que les aspects microstructuraux et morphologiques d'une couche mince sont des facteurs qui affectent directement les propriétés postérieurement désirées d'un empilement ou d'un dispositif. Les couches minces électrochromiques déposées lors de ce projet de maîtrise n'y échappent évidemment pas. À cet égard, le modèle de structure par zones pour des couches déposées par voie physique en phase vapeur est détaillé.

Par la suite, certaines notions reliées à l'évaluation des propriétés optiques des couches minces sont mises de l'avant, plus particulièrement en lien avec l'évaluation de la compacité du matériau. L'emphase est finalement axée sur l'utilisation de l'ellipsométrie spectroscopique *in situ* pour caractériser l'électrochromisme du WO_3 .

2.2 Électrochromisme

Ce n'est qu'en 1961 que le terme «électrochromisme» a été inventé par J.R. Platt. Celui-ci faisait alors référence à la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie d'une molécule sujette à un champ électrique (effet Stark) [20]. Cet effet génère une modulation optique. Comme de fait, étymologiquement, le terme «électrochromisme» renvoie à la coloration d'un matériau suite à l'application d'un courant électrique le traversant [21]. En réalité, il s'agit plus généralement d'un phénomène qui ne concerne que des espèces dites électro-actives (des électrochromes) qui peuvent subir un gain (réduction) ou une perte d'électrons (oxydation). Ces électrons qui y pénètrent peuvent osciller entre différents niveaux d'énergie et c'est justement ces transitions électroniques qui résultent en une modification des propriétés optiques. Plus de détails par rapport aux mécanismes de coloration seront fournies plus tard dans le sous-chapitre 2.2.4.

Il existe aussi bien des électrochromes organiques qu'inorganiques. Le livre écrit par Monk *et al.* [20] couvre en détails ces deux types de matériaux pour le lecteur désirant se familiariser davantage avec ce domaine fascinant. Ce projet mettant l'emphasis sur l'oxyde de tungstène, un matériau inorganique semi-conducteur, l'électrochromisme est traité pour ce type de matériaux. À noter, un manuel [22] et plusieurs autres revues de littérature [2,23,24] ont également été publiés spécifiquement à ce propos par C.G. Granqvist. Plusieurs figures de ce mémoire ont été inspirées ou extraites du manuel [22] qui couvre d'ailleurs une panoplie de méthodes expérimentales et de résultats par rapport au WO_3 , mais aussi à d'autres électrochromes tels que les oxydes de Ni, Mg, Ta, Mo, etc.

2.2.1 Historique et découverte du phénomène

L'étude des matériaux électrochromiques remonte à loin. Dès 1704, Diesbach découvre le bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique), qui est une molécule qui sera plus tard largement utilisée comme pigment dans plusieurs teintures, encres ou enduis [20]. L'électrochimie s'est bien sûr développée depuis ces années-là et le bleu de Prusse possède maintenant des applications en électro-catalyse, électro-analyse et évidemment en électrochromisme. Aussi tôt qu'en 1815, Berzelius démontre qu'en chauffant du WO_3 pur dans une atmosphère contenant de l'hydrogène, celui-ci passe d'un jaune pâle à un bleu foncé [25] : il observe donc une modulation optique dans le visible. Puis, les travaux de Herschel sur un dispositif photographique impliquent des

molécules de ferrocyanure ferrique qui changent de coloration lors d'exposition à la lumière. Toutefois, il s'agit dans ce cas de photochromisme plutôt que d'électrochromisme, mais n'empêche que cette méthode s'est ensuite largement développée; il est intéressant de savoir que l'origine du mot «blueprint» vient justement de la coloration particulière associée à ce processus. Par rapport à l'électrochromisme du WO_3 à l'état solide, il faut attendre les années 1930 avec l'équipe de Kobosew et Nekrasson qui caractérise l'électro-réduction de l'oxyde de tungstène en contact avec un électrolyte acide (les travaux de Kraus au Lichtenstein en 1953 sont d'ailleurs similaires) [20].

Les applications qui profitent des propriétés électrochromiques d'une couche mince de WO_3 commencent à émerger en 1942 avec les travaux de Talmay et son papier d'écriture électrolytique. D'autres applications ont aussi émergées à partir d'autres composés électrochromiques, mais le père du tout premier dispositif électrochromique (ECD, «electrochromic device») viable est reconnu comme étant S.K. Deb en 1969 [20,25]. D'ailleurs, un schéma simplifié du dispositif de Deb est présenté à la Figure 2.1 où l'on peut noter qu'une couche amorphe de WO_3 a été évaporée sur un substrat de quartz et un changement de couleur est obtenu lors de l'application d'un champ électrique. Dans le cas d'un dispositif de type Deb, la couche électro-active n'est pas en contact direct avec un réservoir d'ions; les ions proviennent alors de la vapeur d'eau adsorbée en surface. Il n'est donc pas surprenant que les travaux de S.K. Deb ont jeté les bases pour des applications comme les capteurs de gaz (notamment H_2) et aussi pour les fenêtres intelligentes et les afficheurs électrochromiques.

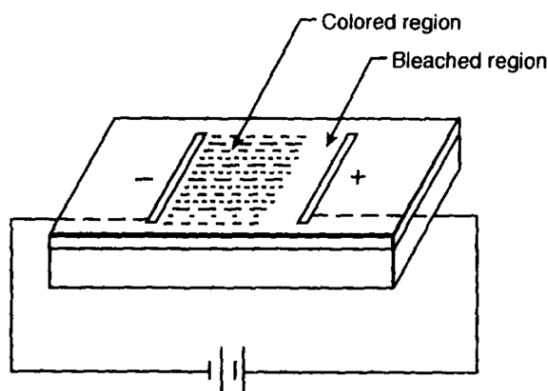


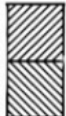
Figure 2.1 : Schéma du montage utilisée par Deb pour démontrer la coloration d'une couche mince de WO_3 évaporée sur un substrat de quartz. On note que la coloration se propage de l'électrode négative vers l'électrode positive [26].

2.2.2 Types de matériaux électrochromiques

Il existe trois différents types d'électrochromes : les types I, II et III. Cette classification renvoie à leur nature soluble ou non durant la transformation. En effet, les électrochromes de type I (e.g., certains types de viologènes, le bleu de méthylène, etc.) sont solubles et en solution en tout temps durant leur usage. Ceux appartenant au type II sont solubles dans leur état incolore et se solidifient ensuite sur l'électrode (souvent sous la forme d'un sel) durant la coloration. Les électrochromes de type III restent solides en tout temps, c'est justement le cas du bleu de Prusse discuté précédemment ainsi que pour les oxydes semi-conducteurs formés d'un métal de transition (Ni, Mo, W etc.). Ces derniers sont mis en emphase à la Figure 2.2. La configuration électronique énergétiquement favorable de ces types de métaux fait exception à la règle de Klechkowski (ou règle de Madelung) : il y a remplissage complet de la sous-couche *d* avant les couches *s*. L'oxyde de tungstène étudié dans le cadre de ce projet de maîtrise fait partie de ce type d'électrochromes qui sont à l'état solide avant, durant et après l'usage.

ELECTROCHROMIC OXIDES:

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

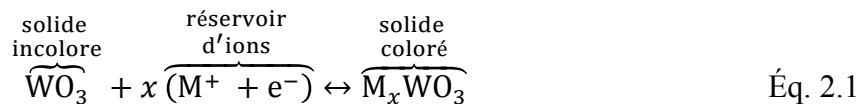


Cathodic coloration

Anodic coloration

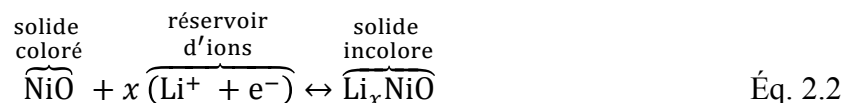
Figure 2.2 : Éléments de transition qui forment des oxydes électrochromiques cathodiques, anodiques, ou mixtes (selon la stœchiométrie) [22].

Plus généralement, on peut écrire la réaction chimique simplifiée suivante pour apprécier le comportement des oxydes électrochromiques qui sont dits cathodiques (voir Figure 2.2 en prenant W comme métal de transition), c'est-à-dire ceux qui se colorent en formant un bronze [27] de W (M_xWO_3) lorsqu'il y a insertion d'électrons et d'ions provenant d'un réservoir ionique :



D'ailleurs, le processus d'insertion de charges est nommé intercalation. L'intercalation d'une quantité x (le niveau d'intercalation) d'espèces cationiques (M^+ représente des cations de petite taille appartenant à la première colonne du table périodique tels que Li^+ , H^+ ou Na^+ qui sont souvent utilisés) assurent la neutralité des charges qui pénètrent dans le matériau [27,28]. Au vu de cette équation, on peut déjà se rendre compte que le matériau doit à la fois pouvoir conduire les charges électroniques tout en possédant aussi une conductivité ionique non-nulle. L'électrochromisme des matériaux inorganiques est ainsi assuré par cette double insertion des charges [29,30].

Au vu de la voir Figure 2.2, on remarque que le processus opposé (coloration anodique) existe. La réaction complémentaire pour les électrochromes anodiques implique la formation d'un composé coloré lorsqu'il y a extraction des charges, ou d'une manière équivalente en prenant l'exemple de l'oxyde de Ni en contact avec un réservoir de Li^+ :



2.2.3 Structure du réseau atomique du WO_3

D'après la Figure 2.2, il est intéressant de remarquer que le vanadium peut former un oxyde qui possède un comportement mixte, c'est-à-dire qui est à la fois anodique et cathodique. En effet, le composé V_2O_5 possède un comportement cathodique pour de faibles niveaux d'intercalation et inverse ensuite son comportement [31]. Cependant, d'autres phases comme notamment le VO_2 se comporte purement anodiquement [22]. Ceci nous permet de constater que la disparité entre l'électrochromisme cathodique et anodique provient d'une configuration électronique distincte au sein même du matériau ou de la phase considérée. Afin de mieux apprécier cette différence fondamentale, voyons maintenant quelques éléments qui se rattachent à l'origine de l'électrochromisme dans le cas du WO_3 .

Déjà, on peut s'attendre à ce que la microstructure (section 2.3) de même que la structure cristalline de la maille hôte influence la dynamique d'insertion et d'extraction de charges. La

structure d'un cristal de WO_3 pur est dite de type perovskite modifiée («perovskite-like», «defect perovskite» [32]) et est formée d'octaèdres (chaque atome de W étant entouré de 6 atomes d'O, WO_6) qui se rejoignent par leurs sommets (voir la Figure 2.3). Même si, dans le cadre de ce projet, l'oxyde de tungstène est assumé amorphe (la température de cristallisation étant approximativement de $350\text{ }^\circ\text{C}$ [22]), la structure est tout de même basée sur ces octaèdres constitutifs [33] qui s'assemblent à la fois par les sommets et les arêtes bien que la longueur et l'angle des liaisons interatomiques possèdent un ordre à plus faible portée [2,29]. Ainsi, le WO_3 est fort intéressant du point de vue de l'insertion et de l'extraction de cations. Évidemment, ceux-ci doivent être suffisamment petits pour pouvoir pénétrer dans les canaux entre les octaèdres et alors former un bronze ayant une structure perovskite sans défaut (en position B à la Figure 2.3) [22,32,34].

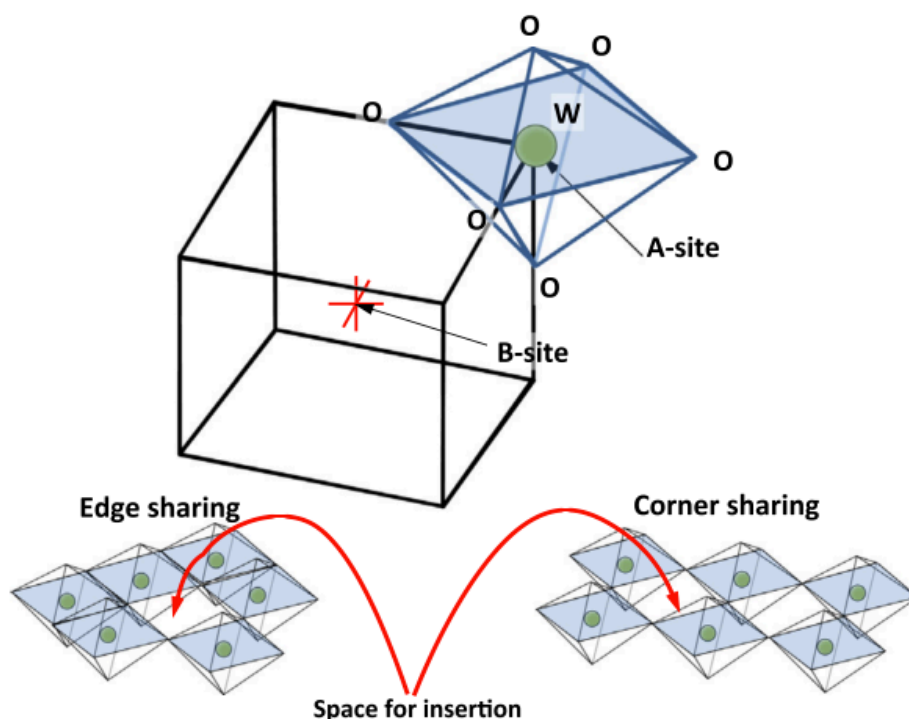


Figure 2.3 : Maille élémentaire d'une perovskite ABO_3 où la symétrie octaédrique WO_6 est présente. Les octaèdres se rejoignent par les sommets ($c\text{-WO}_3$), mais aussi par les arêtes ($a\text{-WO}_3$) [35].

Lorsqu'aucune charge n'est intercalée au sein du WO_3 , celui-ci est optiquement transparent comme c'est le cas pour tout semi-conducteur qui possède une largeur de bande interdite suffisamment grande. Effectivement, le WO_3 déposé par pulvérisation magnétron RF possède une bande interdite dans l'UV vers 3.2 eV [34,36] et son niveau de Fermi se situe sous la bande

de conduction (entre l'orbital $2p$ de l'O et t_{2g} du W [28] à la Figure 2.4) étant donné qu'il ne possède aucun électron libre [37]. La Figure 2.4 présente le remplissage complet des orbitales $2p$ de l'atome d'oxygène environnant chaque atome de W au centre de chaque octaèdre (Figure 2.3). Étant donné la symétrie octaédrique, les cinq orbitales d du W n'ont pas la même énergie puisque leurs lobes ne s'alignent pas de la même façon vis-à-vis les lobes des orbitales p_π et p_σ de l'oxygène (t_{2g} regroupant les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} et e_g regroupant les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{x^2}) [22]. Lorsque des ions et des électrons sont injectés dans le WO_3 , les orbitales t_{2g} sont premièrement remplies puisqu'elles subissent moindrement la répulsion de l'atome d'O et sont alors favorables énergétiquement. À ce stade-ci, le WO_3 devient bleu (H_xWO_3) puisque il y a soit augmentation de l'absorption ($a\text{-WO}_3$) ou augmentation de la réflexion ($c\text{-WO}_3$) dans la portion rouge du spectre. Lors de l'intercalation, le niveau de Fermi monte toujours en restant à l'intérieur du niveau énergétique des orbitales t_{2g} et redescend au niveau de l'orbital $2p$ de l'O lors de l'extraction des charges. Pour les matériaux électrochromiques anodiques, ils ne sont pas transparents initialement puisque, possédant déjà des électrons de conduction, leur niveau de Fermi se situe déjà au niveau t_{2g} et lorsque suffisamment de charges sont insérées, le niveau de Fermi se situe entre l'orbitale t_{2g} et e_g rendant alors le matériau transparent.

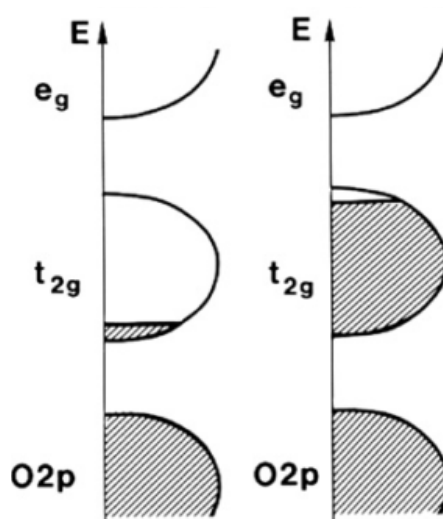


Figure 2.4 : Diagramme de bandes pour deux types de matériaux électrochromiques. L'axe vertical représente l'énergie et le remplissage des orbitales y est schématisé pour un oxyde cathodique (gauche) et anodique (droite) [2].

2.2.4 Mécanismes de coloration

Tel que mentionné précédemment, les réactions montrées à la section 2.2.2 sont des simplifications. D'autres facteurs peuvent affecter la performance du WO_3 comme la formation de groupements hydroxyles (a), la sous-stœchiométrie, la formation d'ions tungstates liée à la dissolution de la couche, l'incorporation d'eau (b) etc. [22,28] de telle sorte que la composition H_xWO_3 devrait plutôt s'écrire : $\text{WO}_{3-a-b} \text{OH}_a \cdot b\text{H}_2\text{O}$ [38]. Quoi qu'il en soit, cette réaction indique que la phase colorée (H_xWO_3) possède des propriétés optiques (indice de réfraction n et coefficient d'extinction k) différentes de la phase incolore. En effet, il est clair d'après la Figure 2.5 que l'indice de réfraction n diminue lorsque le bronze désordonné est de plus en plus intercalé tandis que le coefficient d'extinction k (qui lui est proportionnel à l'absorption, $\alpha = 4\pi k/\lambda$) augmente. De plus, l'absorption est centrée dans le proche infrarouge autour de $1 \mu\text{m}$ et est relativement large. Il est important de spécifier que ces courbes de dispersion ont été obtenues en prenant les spectres de transmittance et de réflectance pour différents niveaux x . En effet, par la méthode matricielle, Ottermann *et al.* ont pu convergé itérativement vers les valeurs adéquates de n , k et d [39].

Alors, lorsqu'il y a insertion de charges, l'absorption d'une couche mince de WO_3 amorphe augmente; les électrons étant localisés plutôt que libres ou délocalisés (décrits par le modèle théorique de Drude) dans un film cristallin [40]. L'explication derrière cette modulation a d'abord été abordée par S.K. Deb sous l'angle de la formation de centres de couleurs : les électrons se localisent dans ces lacunes en oxygène et réduisent le degré d'oxydation d'un atome W^{6+} [22]. La modélisation théorique de l'absorption s'est par la suite axée sur la formation de petits polarons (une déformation et polarisation de la maille hôte engendrées par le passage d'une charge, i.e., interaction d'un électron avec un nuage de phonons [29]) ou, d'une manière très similaire, au transfert de charge par intervalence («intervalence charge transfer», IVCT).

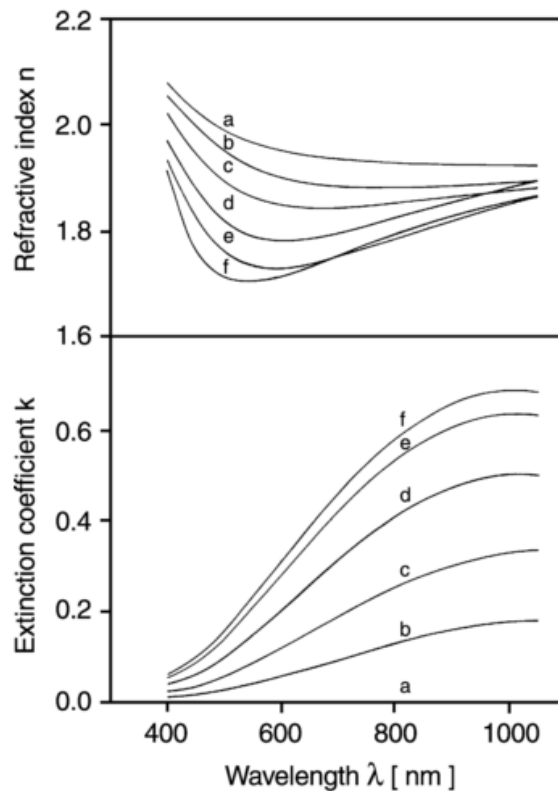
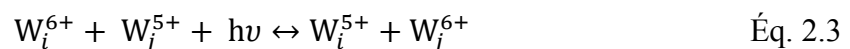


Figure 2.5 : Propriétés optiques (n et k) du α - WO_3 déposé par évaporation thermique réactive à différents niveaux d'intercalation x (H_xWO_3) de 0 à 38 % (tirée de [28] et initialement provenant de [39]).

Il ne semble toutefois pas y avoir de consensus clair dans la littérature scientifique autour du mécanisme spécifique relié à la coloration. Néanmoins, les deux derniers modèles semblent les plus acceptés et possèdent des similarités : l'électron a tendance à se positionner près des atomes de W (les atomes de W^{5+} jouent alors un rôle prépondérant dans la coloration [22,29,32,41,42]) tandis que le cation se positionne davantage près des atomes d'O [33]. Toutefois, dans le cas où l'hydrogène est utilisé comme cation, il est moins favorable énergétiquement pour le proton de former une molécule d'eau que de former un groupement $-\text{OH}$, et ce, jusqu'à ce que tous les atomes d'O soient tous occupés [23]. La réaction ci-dessous démontre le transfert de charge [2] entre deux sites i et j possédant des degrés d'oxydation qui diffèrent :



Le photon fournit son énergie $h\nu$ à l'électron, ce qui lui permet de passer d'un puits de potentiel à l'autre. L'électron impliqué se déplace donc entre deux sites de W réduisant un site W^{6+} et

oxydant d'un degré supplémentaire un site W^{5+} . Il peut aussi y avoir la contribution de sites W^{4+} de telle sorte qu'il peut y avoir un transfert de charge entre des sites W^{4+} et W^{5+} ainsi qu'entre des sites W^{6+} et W^{4+} [43]. On peut toutefois s'attendre à ce que les transitions électroniques impliquant des sites W^{4+} soient moins probables : deux électrons devant parvenir au même site. Ceci implique donc qu'il peut y avoir un phénomène de saturation des sites. Justement, pour expliquer quelle transition électronique domine au sein d'un certain bronze, le modèle de saturation des sites («site-saturation model») est souvent employé [40]. La Figure 2.6 présente la contribution à l'absorption de trois transitions modélisées par des gaussiennes. On remarque aisément qu'en fonction du nombre de sites de W que les ions Li^+ occupent (x), ce ne sont pas les mêmes oscillateurs qui participent à la coloration.

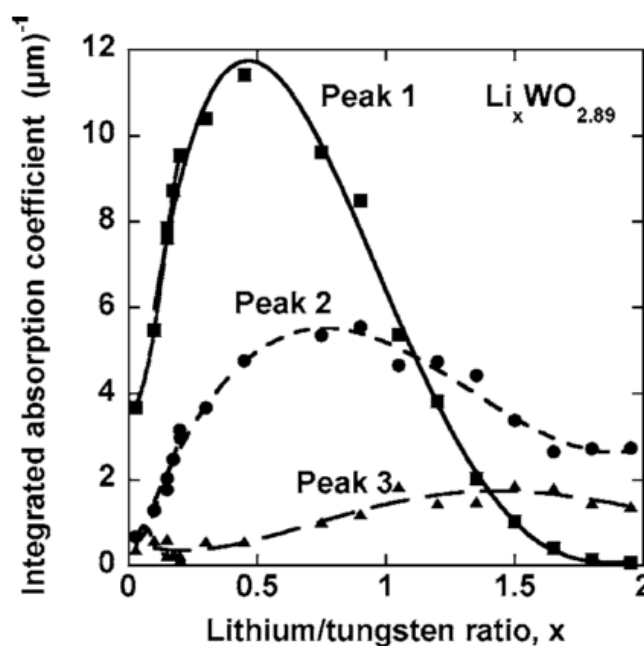


Figure 2.6 : Coefficient d'absorption en fonction du niveau d'intercalation x pour un oxyde amorphe sous-stœchiométrique $WO_{2.89}$. Les pics 1, 2 et 3 sont des gaussiennes centrées respectivement à 1.40, 2.70 et 3.37 eV [42].

Il est aussi à noter que, selon le modèle de saturation des sites développé par Denesuk *et al.* [40], plus l'intercalation est prononcée, plus la transition principale (pic 1 associé à la transition définie par l'Éq. 2.3) est faible par rapport aux deux autres et, pour des niveaux d'intercalation au-delà d'environ 1.5, les sites sont tellement occupés que la saturation est atteinte progressivement. En outre, toujours selon ce modèle, il est intéressant d'observer que le maximum de coloration est

obtenu pour un niveau d'intercalation x de 0.5, c'est-à-dire lorsque la moitié des sites W^{6+} sont réduits en W^{5+} . Effectivement, si l'on suppose qu'il n'existe que la transition principale, ceci viendrait du fait qu'à ce niveau d'intercalation, le nombre de sites W^{5+} (disons donné par x) multiplié par le nombre de sites restants W^{6+} ($1-x$) est une fonction ($x-x^2$) qui possède un maximum absolu en $x=0.5$ [44]. Toutefois, le modèle de saturation des sites a aussi été étendu pour inclure la contribution des sites W^{4+} . Les équations présentées ci-dessous décrivent la probabilité de chacune de ces transitions (aussi décrites par les courbes de la Figure 2.7) [42].

$$\overbrace{P_1(1.40 \text{ eV}) = x(2-x)^3/8}^{W^{6+} \leftrightarrow W^{5+}} \quad \text{Éq. 2.4}$$

$$\overbrace{P_2(2.70 \text{ eV}) = x^2(2-x)^2/16}^{W^{6+} \leftrightarrow W^{4+}} \quad \text{Éq. 2.5}$$

$$\overbrace{P_3(3.37 \text{ eV}) = x^3(2-x)/8}^{W^{5+} \leftrightarrow W^{4+}} \quad \text{Éq. 2.6}$$

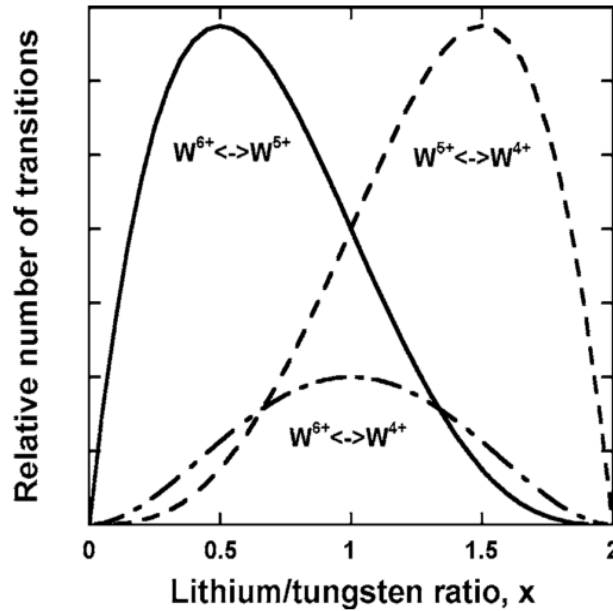


Figure 2.7 : Nombre relatif de transitions W^{6+} vers W^{5+} , W^{6+} vers W^{4+} ainsi que W^{5+} vers W^{4+} en fonction du niveau d'intercalation x [42].

Le modèle de saturation des sites a d'ailleurs été validé expérimentalement pour du WO_3 amorphe intercalé au Li^+ dans l'article de Berggren *et al.* [42] (les équations ci-dessus en

proviennent) et pour du WO_3 intercalé à l'hydrogène dans l'article de Yamada *et al.* (quoique les pics utilisés sont lorentziens plutôt que gaussiens et décalés légèrement vers le rouge) [44].

2.2.4.1 Dynamique de coloration

Maintenant que les mécanismes de coloration ont été bien couverts, il est de mise de s'attarder à la dynamique ou à l'évolution temporelle du processus. Dans la littérature, il existe plusieurs auteurs qui ont développé leur propre modélisation du phénomène : le modèle de Faughnan et Crandall, celui de Green, le modèle de Ingram, Duffy et Monk, celui de Bohnke etc. [20]. Ces modèles ont tous leurs spécificités propres et, entre autres, ils se basent sur des hypothèses variables : possibilité ou non de former un gradient de coloration lors de l'arrivée des charges, barrière à l'entrée, régimes dominés par les électrons puis les cations au-delà d'un certain seuil de percolation, etc. Quoi qu'il en soit, le modèle cinétique développé par Faughnan et Crandall [30,33,45] est généralement accepté et l'emphase y est accordée dans les lignes qui suivent.

En regardant une configuration simple consistant en une électrode, une couche électrochromique et un réservoir de protons, on peut assumer que les processus suivants peuvent affecter la dynamique de coloration du matériau. Premièrement, il doit y avoir transport d'ions à travers le milieu électrolytique pour se rendre au WO_3 . Outre pour de très basses différences de potentiel, on peut s'imaginer que ce facteur ne soit pas cinétiquement déterminant. Deuxièmement, une barrière de potentiel (dite barrière de Helmholtz) se crée à l'interface entre la couche mince et l'électrolyte étant donné qu'un gradient de concentration ionique est généré. Ce phénomène est celui qui est considéré comme déterminant de la cinétique de coloration. Troisièmement, les électrons et les protons doivent migrer à l'intérieur de la couche mince électro-active. La diffusion des protons n'est pas un facteur limitant pour des couches ayant des épaisseurs de quelques nm (domaine des μs). Étant donné que le temps de diffusion étant approximé par $d^2/4D$ [20,46], elle le devient pour des couches minces faisant plusieurs centaines de μm . De plus, comme les électrons diffusent encore plus rapidement (D_e est de 3 à 5 ordres de grandeurs supérieur à D_+ [18,47]), la coloration n'est pas dominée temporellement par la diffusion [48]. Enfin, une seconde barrière de potentiel est créée à l'interface entre l'électrode de contact et la couche mince étant donné le gradient d'électrons qui s'y établit. Il s'agit par contre d'un contact ohmique qui n'affecte pas autant la coloration que la barrière de Helmholtz qui se forme à l'interface électrolyte-couche mince [45].

Dans le modèle de Faughnan et Crandall, celui-ci fait intervenir une force contre-électromotrice (traduction libre de «back electromotive force»; *back-emf*) qui freine l'insertion des protons qui se combinent aux électrons près de l'interface électrolyte-WO₃. Cette force provient en fait de l'augmentation du potentiel chimique du H_xWO₃ [48] puisque le niveau de Fermi augmente lors du processus de coloration (section 2.2.3). Celle-ci est ainsi plus prononcée lorsque le niveau d'intercalation augmente. Le modèle prédit aussi que le courant de coloration du matériau (i_c) possède une dépendance exponentielle face au voltage appliqué, $i_c \propto \exp(V_a)/t^{1/2}$, et elle ne cesse que lorsque le potentiel associée à la force contre-électromotrice équivaut la force reliée au potentiel appliqué; c'est-à-dire que le voltage appliqué est complètement écranté par cette force et donc qu'il est de plus en plus difficile d'introduire des cations. Le potentiel effectif est conséquemment plus faible que le potentiel réellement appliqué dû à l'augmentation du potentiel chimique. Pour des niveaux d'intercalation x d'environ 50 %, la force contre-électromotrice compense la tension de coloration. Pour des tensions plus grandes, des effets d'irréversibilité apparaissent : un bronze amorphe absorbant (bleu foncé) devient réfléchissant (jaunâtre) et ne peut pas retrouver sa transparence initiale [49].

2.2.4.2 Dynamique de décoloration

La décoloration a lieu lorsqu'un potentiel de polarité anodique est appliqué aux bornes du WO₃. Deux principaux modèles sont en compétition pour représenter adéquatement ce processus : le modèle de Faughnan et Crandall et celui de Green [20]. C'est encore une fois celui de Faughnan et Crandall [30] qui est exposé davantage. La Figure 2.8 présente l'évolution du courant en fonction du temps une fois qu'un potentiel positif constant est appliqué. Une schématisation des différentes zones ayant des concentrations différentes de protons et d'électrons y est incluse.

Spécifiquement, la décoloration engendre la formation de trois zones étant donné que les électrons diffusent plus rapidement que les protons : il se crée en effet des zones d'appauvrissement de charges (charges d'espace). La zone II (entre x_I et x_{II}) est obtenue lorsque le bronze de WO₃ est formé (plasma neutre d'électrons et de protons) et l'extraction des électrons vers l'électrode crée la zone I (entre 0 et x_I) qui est une région de déplétion d'électrons et le courant est localement purement constitué de charges positives qui se redirigent vers le réservoir d'ions. Similairement, une région purement constituée d'électrons se crée à l'électrode de contact (zone III entre x_{II} et D). Il est important de noter que la zone I s'étend davantage que la zone III,

étant donné le coefficient de diffusion électronique supérieur à celui des cations. Dans ces conditions, le modèle de Faughnan et Crandall prédit que le courant de décoloration (i_b) varie plus rapidement ($i_b \propto V_a^{1/2}/t^{3/4}$) que le courant de coloration. Le temps pour qu'une couche mince électro-active se colore ou se décolore est aussi proportionnel à la tension appliquée. Ceci étant dit, une tension trop importante ou trop abrupte peut endommager la couche mince, ou promouvoir la formation de réactions secondaires ou la formation de gaz.

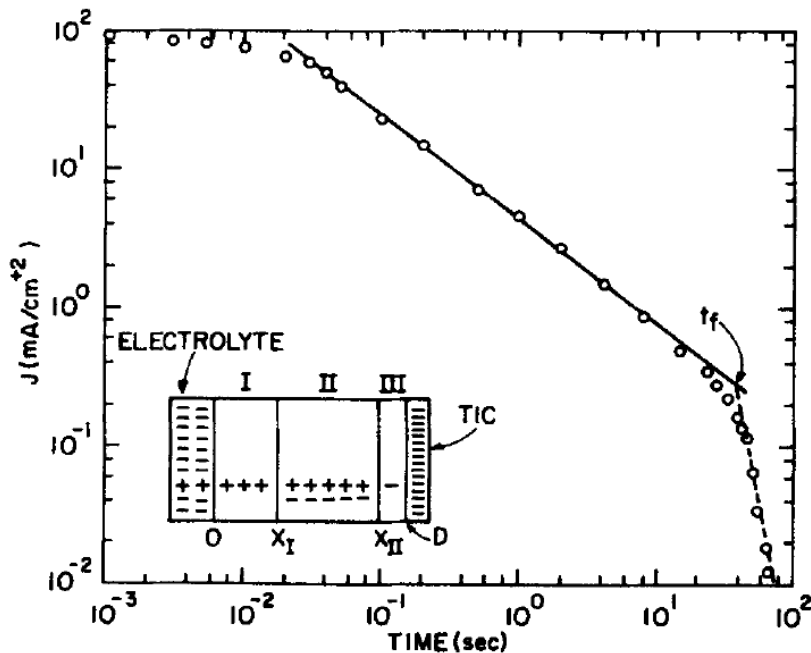


Figure 2.8 : Courant de décoloration (mA/cm^2) en fonction du temps (s) pour une couche mince de 300 nm de WO_3 évaporée. Un schéma représente les zones créées lors de la décoloration.

Jusqu'à t_f (temps auquel la zone II disparaît), la régression linéaire possède une pente de $-3/4$ $\text{mA}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ [30].

2.2.5 Quantification de la performance

Pour évaluer la performance d'une couche mince électrochromique, il est important d'évaluer certains paramètres. Premièrement, le niveau d'intercalation (x en %) n'est pas directement une mesure de la performance, mais il revient suffisamment souvent pour le définir à l'équation ci-dessous. Celui-ci indique la capacité de la maille hôte à recevoir les charges :

$$x = \frac{q_{ins} M}{e d \rho N_A} \quad \text{Éq. 2.7}$$

Effectivement, l'équation qui précède fait intervenir la quantité de charges insérées par unité de surface (q_{ins} en C/cm^2), la masse molaire du matériau électrochromique (M en g/mol), la charge de l'électron (e en C), l'épaisseur de la couche mince (d en cm), la masse volumique du matériau déposé (ρ en g/cm^3) ainsi que le nombre d'Avogadro (N_A en mol^{-1}). Ainsi, plus la compacité P de la couche mince est faible et que la quantité de charges insérées est élevée, plus le niveau d'intercalation est grand.

Pour témoigner de l'intensité de la coloration induite par ces charges, l'efficacité de coloration (CE pour «coloration efficiency») est un autre paramètre de grande importance qui revient inévitablement dans la littérature pour décrire la performance du matériau. L'efficacité de coloration est ainsi la figure de mérite dans le domaine de l'électrochromisme.

$$CE = \ln(T_b/T_c)/q_{\text{ins}} \quad \text{Éq. 2.8}$$

Un dispositif électrochromique (ECD, un «electrochromic device» typique est présenté à la section 2.2.6) qui est basé sur un matériau cathodique est performant s'il possède une valeur de CE (en cm^2/C) élevée et positive. Un ECD performant possède un contraste élevé entre la valeur en transmission dans l'état transparent (T_b) et la valeur en transmission dans l'état coloré (T_c), et ce, pour une faible quantité de charges insérées par unité de surface (q_{ins} en C/cm^2).

Il est important d'apporter une précision par rapport au fait que l'équation précédente n'est valide que lorsque la différence de réflectivité de l'échantillon dans l'état coloré et transparent est négligeable. En effet, le paramètre CE décrit la variation de densité optique par unité de charge surfacique insérée ($\Delta OD/q_{\text{ins}}$) [50]. La densité optique inclut la composante de réflectivité dans l'état coloré et transparent; il est néanmoins raisonnable de négliger cette différence dans le cas du WO_3 amorphe. La modulation de ses propriétés optiques se faisant principalement via l'augmentation de son absorptivité.

2.2.6 Dispositif électrochromique typique

Afin de colorer/décolorer une couche de WO_3 , il faut l'incorporer dans un empilement qui comprend deux électrodes, un conducteur ionique et un réservoir d'ions. Il s'agit alors d'un dispositif électrochromique qui est capable de moduler son état de coloration devant l'application d'un faible voltage qui n'a d'ailleurs pas besoin d'être soutenu. En effet, la tension requise pour obtenir la coloration d'un ECD est typiquement de l'ordre de quelques volts [22], et, pour obtenir

l'effet inverse et le décolorer, une tension de même amplitude et de polarité opposée est appliquée. D'ailleurs, l'analogie entre un ECD et une batterie (voir par exemple [2,51,52]) est souvent faite puisque, plutôt que de se charger pour délivrer une tension électrique, la charge injectée au sein d'un ECD se manifeste par un changement optique. Un dispositif en cinq couches est souvent mis de l'avant comme design typique d'un ECD; la Figure 2.9 le présente schématiquement.

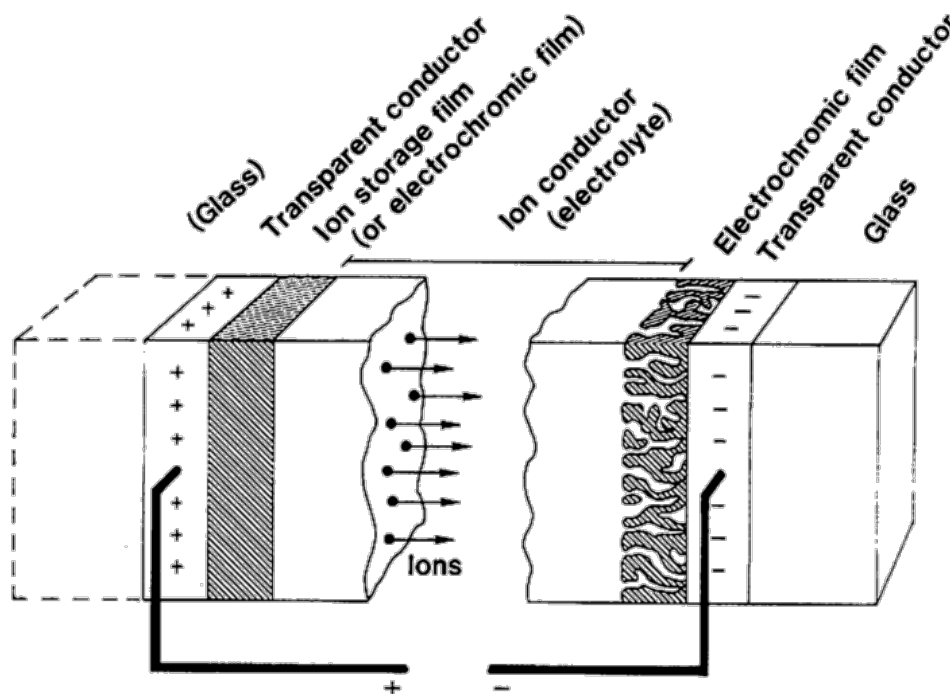


Figure 2.9 : Dispositif électrochromique typique en cinq couches. Le sens du déplacement des ions est aussi indiqué [22].

La tension est appliquée aux bornes de deux couches transparentes conductrices (voir la revue exhaustive par Granqvist à ce sujet [53]) souvent composées d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ou dopé au fluor (FTO) déposées sur des substrats flexibles ou non. Évidemment, ces contacts électriques doivent avoir une bonne transparence optique et une excellente conductivité électrique. Les travaux de Granqvist *et al.* traitent souvent des ECDs fabriqués sur des feuilles de polymère (voir par exemple [6]); ceux-ci possèdent alors l'avantage de pouvoir ensuite être laminés sur des fenêtres existantes. D'autres ECDs sont conçus et fabriqués sur des substrats de verre. Par exemple, le même couple de matériaux électrochromiques (NiO et WO₃) qu'étudie l'équipe de Granqvist *et al.* est d'ailleurs utilisé par Jaing *et al.*, mais sur verre [54].

Tel que le schématise la Figure 2.9, devant l'application d'une différence de potentiel, les électrons passent directement de l'électrode vers la couche électro-active et génèrent le phénomène de coloration selon les mécanismes discutés à la section 2.2.4 (par les équations 2.4 à 2.6). Les cations quittent le réservoir d'ions, traversent l'électrolyte et viennent contrebalancer les charges négatives au sein de la couche électrochromique. L'électrolyte peut être sous forme solide : une couche mince inorganique (le Ta_2O_5 en est un bon exemple) ou organique. Les polymères peuvent également être employés comme électrolyte ou comme support flexible, malgré qu'ils possèdent toutefois une sensibilité accrue aux rayons UV et une moindre tolérance à une élévation de température [2]. Cependant, dans les milieux académiques et en recherche, les milieux électrolytiques sont souvent plutôt sous la forme liquide.

Il est intéressant de souligner que lorsque deux matériaux électrochromiques au comportement complémentaire (c'est-à-dire une couche électrochromique anodique et l'autre cathodique) sont employés de part et d'autre du conducteur ionique (le couple WO_3 -NiO est un couple populaire de matériaux), il s'agit alors d'une configuration dite en fauteuil à bascule («rocking chair configuration» selon la terminologie employée dans la littérature [2,6,22]). Une telle configuration peut ainsi profiter d'un contraste plus prononcé entre les états transparents et colorés puisque les deux couches se colorent et se décolorent lorsque les charges transigent d'un côté vers l'autre. Un dispositif électrochromique bien conçu possède d'autres avantages qui méritent d'être précisées. Par exemple, un ECD demande une faible consommation de puissance pour assurer son fonctionnement puisque la différence de potentiel ne doit être appliquée que lorsqu'une modulation des propriétés optiques est désirée. Ceci constitue une mémoire en circuit-ouvert qui est obtenue si la couche électrolytique ne permet pas, entre autres, de fuites de courant. De plus, le contraste entre les deux états peut être important et il doit être réversible sans trop de dégradation tout au long de sa durée de vie prévue, c'est-à-dire quelques centaines milliers de cycles pour les fenêtres.

2.3 Effet de la microstructure sur les couches minces électrochromiques

Les couches électrochromiques doivent pouvoir admettre à la fois des charges ioniques et électroniques. Pour le passage des cations, un certain degré de porosité est nécessaire en plus de la structure en octaèdres du WO_3 qui favorise déjà l'insertion de charges électroniques et cationiques. Bien que la structure soit amorphe, il existe un ordre à faible portée dans la manière

avec laquelle les octaèdres constitutifs s'agencent : en partie par les arêtes, les faces ou les sommets [55]. La Figure 2.10 présente trois structures cristallines couramment observées pour le WO_3 . Le WO_3 amorphe peut aussi être décrit comme étant une structure formée d'agrégats («cluster-type microstructure») [22] qui s'agencent entre eux d'une manière similaire à la phase cristalline hexagonale [56] de telle sorte que les cations parcourent aisément le réseau hôte, même si la structure est plus désordonnée et qu'elle ne donne conséquemment pas de pics bien définis en diffraction des rayons X [46]. La phase amorphe de l'oxyde peut même servir de voie rapide à la diffusion des cations ($D_+ \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$), en comparaison à la phase cristalline ($D_+ \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) qui peut ainsi être négligée du point de vue de la dynamique de coloration lorsqu'encastree dans un réseau désordonné [20,57]. Il est d'ailleurs possible d'augmenter la cinétique de la réaction en ajoutant des inclusions (comme le Mo) dans le WO_3 étant donné l'augmentation du paramètre de maille qui en résulte [20].

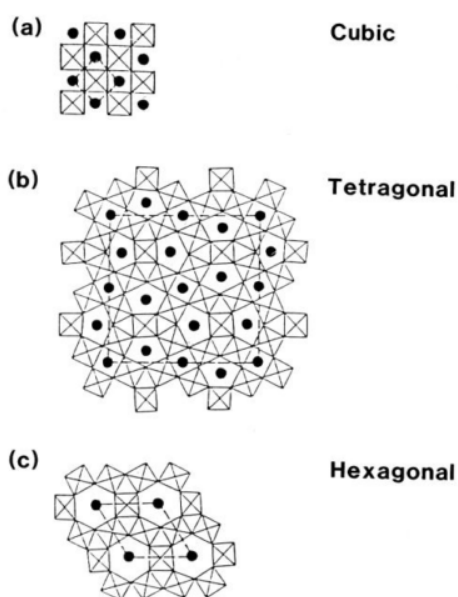


Figure 2.10 : Différentes structures cristallines existent pour décrire l'arrangement des octaèdres de WO_6 . Les points noirs représentent des sites où les ions peuvent s'insérer [22].

Ceci nous indique donc que la surface effectivement accessible pour que l'électrolyte (à l'état liquide) puisse atteindre tout le volume disponible de matériau affecte la performance électrochromique. Cette surface est intimement reliée à la quantité de pores dans la couche mince et conséquemment à la dynamique de croissance et de germination du matériau sur le substrat. À ce propos, plusieurs modèles ont été développés dans le but de prédire la microstructure d'une couche mince selon les paramètres de dépôt sous vide employés.

Dès 1969, Movchan et Demchishin [58] ont étudié l'impact de la température du substrat sur la microstructure de couches minces d'oxydes (dont l'oxyde de W) déposées par évaporation. Ils ont pu établir trois zones (d'où l'appellation «structure zone model»; SZM) en fonction de la température. Pour un petit ratio entre la température du substrat (T) et la température de fusion de matériau déposé (T_m), c'est-à-dire $T/T_m < 0.3$, la zone 1 est observée et caractérisée par une structure à forte teneur de porosités étant donné la faible mobilité des adatoms et la prépondérance des effets d'ombrage entre les germes qui s'agrandissent. Deux autres zones sont observées : les zones 2 et 3, respectivement pour une température réduite (T/T_m) entre 0.3 et 0.45 et supérieure à 0.45. La zone 2 est évidemment caractérisée par une compacité plus prononcée puisque la diffusion en surface est alors plus importante, et, la contribution de la diffusion en volume devient même non-négligeable lorsqu'on entre dans la zone 3.

Depuis, le modèle de structure par zones est encore fort utilisé. Le diagramme de Thornton [59] est un autre SZM (présenté à la Figure 2.11) qui est plutôt axé vers les dépôts par pulvérisation. La pulvérisation est un processus de dépôt qui contient typiquement des espèces plus énergétiques qui s'arriment au substrat, en comparaison avec l'évaporation. Contrairement au modèle précédent, le SZM de Thornton inclut aussi l'effet de la pression du gaz inerte (dans ce cas-ci l'Ar) en plus de la température réduite tel que définie par Movchan et Demchishin. En d'autres termes, il s'agit d'une description de l'évolution de la microstructure en termes de paramètres liés au libre parcours moyen des particules (pression de la chambre) et à la diffusion des espèces adsorbées sur la surface (température réduite). Ce sont ces deux paramètres qui ont l'impact le plus significatif au niveau de la microstructure. On voit que, par exemple, à basse température, l'augmentation de la pression favorise les effets d'ombrage entre les germes de croissance. Les espèces incidentes sur le substrat n'arrivant pas toutes selon le même angle, certains îlots occultent l'arrivée subséquente de particules dans leur voisinage immédiat, de telle sorte qu'une structure plus colonnaire est développée. Cette microstructure est d'ailleurs

intéressante au niveau des propriétés électrochromiques d'une couche mince puisqu'une plus grande surface spécifique est ainsi accessible aux charges.

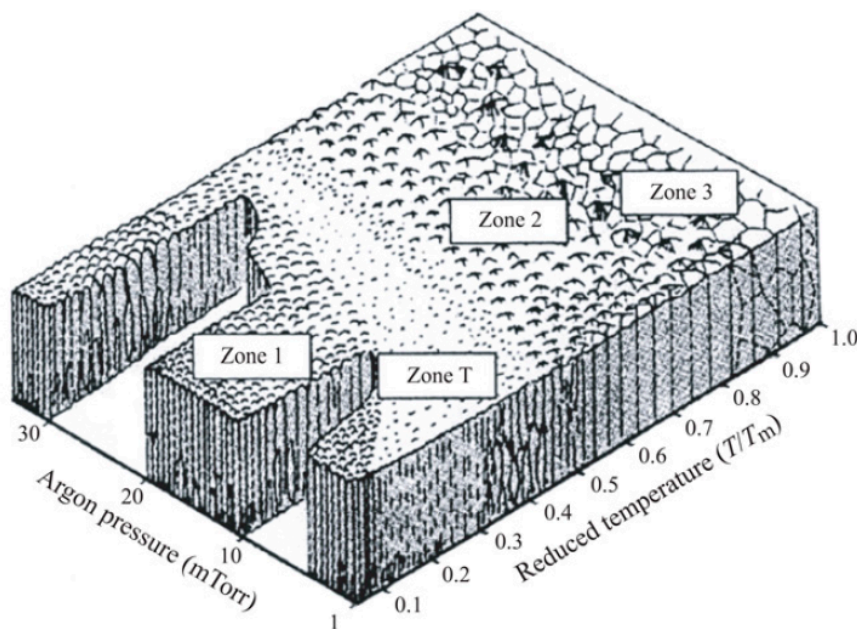


Figure 2.11 : Modèle de structure par zones (SZM) développé par Thornton [59].

L'évolution de la microstructure est aussi dirigée par d'autres paramètres de dépôt comme la composition du mélange de gaz (i.e., les flux et les ratios de gaz employés), mais dans une moindre mesure. Dans le SZM de Thornton, par rapport aux zones 1, 2 et 3, une zone de transition (la zone T) supplémentaire apparaît entre les zones 1 et 2. Cette zone est caractérisée par une microstructure plus fibreuse qui s'étale vers les basses températures pour une faible pression et vers les hautes températures lorsque le libre parcours moyen des particules diminuent puisque la structure colonnaire et poreuse de la zone 1 prédomine davantage. Pour des températures réduites encore plus élevées, la zone 2 est obtenue grâce à la diffusion accrue des adatoms en surface et, par la suite, les adatoms peuvent diffuser en volume dans la zone 3 (e.g., à travers les joints de grains). Par ailleurs, d'autres modèles existent pour inclure des phénomènes comme le bombardement ionique (voir par exemple le modèle révisé de Messier *et al.* [60] ou le modèle décrit par Anders [61] qui est quant à lui plus récent). L'effet d'un bombardement ionique énergétique qui assiste le dépôt peut aussi densifier la microstructure résultante, au même titre qu'une élévation de température. À mesure que la diffusion des atomes devient plus

importante, les colonnes individuelles commencent à coalescer jusqu'à ce qu'il y ait transition et éventuellement recristallisation [59,61,62].

Dans le cadre de ce projet, les couches minces ont été fabriquées par pulvérisation magnétron RF. C'est une technique largement employée pour le dépôt de couches minces optiques [63]. Entre autres, elle offre effectivement un bon contrôle et une bonne reproductibilité des propriétés optiques [64]. Cette méthode sera d'ailleurs décrite en détails au Chapitre 3. Les dépôts ont été synthétisés ainsi, mais sans assistance ionique ni aucune tension de polarisation («bias») pour accélérer les espèces, étant donné que ces deux avenues rendraient la microstructure beaucoup trop dense [63] pour permettre à suffisamment de charges d'y pénétrer et de pouvoir ainsi contribuer à la modulation des propriétés optiques. La dynamique de coloration/décoloration est effectivement influencée par la compacité des couches.

2.4 Propriétés optiques des couches minces

La microstructure, les joints de grains ou toutes inhomogénéités qui sont de la taille du nanomètre jusqu'au micromètre peuvent affecter la radiation électromagnétique (proche UV, visible) qui sonde une couche mince, même si l'échantillon semble a priori macroscopiquement uniforme [65]. Par exemple, la compacité des couches minces peut être caractérisée par la fraction qu'occupe effectivement le matériau dans le volume total occupée par la couche mince. Optiquement, cela signifie alors qu'il y a une moindre quantité de matière avec laquelle il peut y avoir interactions avec la radiation électromagnétique. L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k sont deux quantités qui témoignent de l'ampleur de l'interaction entre la lumière et le milieu constituant. L'indice de réfraction complexe N s'écrit ainsi :

$$N(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda) \quad \text{Éq. 2.9}$$

Ces deux paramètres ont des valeurs différentes selon la longueur d'onde, ou l'énergie, de la lumière et sont donc caractérisés par des courbes de dispersion. Le lien analytique entre la partie réelle n et la partie imaginaire k est assuré par la relation de Kramers-Kronig et, la variation spectrale de n et de k est modélisée grâce à une relation de dispersion. L'indice de réfraction est en fait une quantité reliée aux propriétés macroscopiques de la matière. La réponse macroscopique qui est observée optiquement est en effet la moyenne de la contribution

individuelle d'une multitude de constituants (des dipôles) microscopiques. L'équation de Clausius-Mossotti sert justement à faire cette connexion [66] :

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_0}{N_v} \left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \right) \quad \text{Éq. 2.10}$$

L'équation précédente indique que la polarisabilité α (propension du champ électrique externe à générer un moment dipolaire sur une molécule ou un atome) est reliée à la permittivité du vide ε_0 , la densité volumique N_v et la permittivité relative ε_r . Si l'on suppose l'absence d'absorption dans le matériau (i.e., un k négligeable), il est alors possible de jumeler la polarisabilité (quantité microscopique) à l'indice de réfraction n (quantité macroscopique) par la relation de Lorentz-Lorenz. Dans le cas où le champ est électrostatique, celle-ci s'écrit :

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_0}{N_v} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad \text{Éq. 2.11}$$

Il est possible de généraliser pour les cas où le champ est oscillant et ainsi obtenir des relations de dispersion comme celle de Sellmeier ou encore celle de Cauchy. Ceci étant dit, on remarque d'après cette équation que plus la polarisabilité et la densité de la couche mince ont des valeurs importantes, plus l'indice de réfraction réel tend à augmenter étant donné l'interaction lumière-matière plus forte.

2.4.1 Approximation du milieu effectif

D'une manière générale, l'indice de réfraction des matériaux sous la forme d'une couche mince est inférieur à l'indice de réfraction du même matériau en volume. En d'autres termes, la compacité d'une couche mince n'équivaut pas à la compacité du matériau massif de par la présence d'espaces vides ou de pores. Pour caractériser une couche mince du point de vue de l'indice de réfraction, on doit donc connaître la proportion qu'occupent les pores par rapport à l'espace qu'occupe le matériau solide. La théorie des milieux effectifs permet de traiter des matériaux hétérogènes constitués de différentes phases; elle est d'ailleurs traitée en détails par D.E Aspnes [65]. L'approximation des milieux effectifs («effective medium approximation»; EMA) fait intervenir plusieurs phases polarisables et distribuées différemment selon la formulation de Lorentz-Lorenz, de Bruggeman ou selon celle de Maxwell-Garnett.

L'approximation de Lorentz-Lorenz suppose un mélange hétérogène d'une phase a et b distribuées dans une matrice d'air ($n_m=1$), et que le tout possède un indice de réfraction effectif (n_{eff}). Les deux phases étant constituées de globules sphériques de taille suffisante pour posséder leur propre permittivité et de taille inférieure à la longueur d'onde de la lumière ($\sim \lambda/10$) [67], on peut écrire :

$$\frac{n_{eff}^2-1}{n_{eff}^2+2} = f_a \frac{n_a^2-1}{n_a^2+2} + f_b \frac{n_b^2-1}{n_b^2+2} \quad \text{Éq. 2.12}$$

Les fractions volumiques de la phase a d'indice n_a et b d'indice n_b dans la matrice sont données par $f_{a,b}$. Dans le cas des couches électrochromiques qui sont en réalité poreuses, les phases à considérer sont en fait l'air ($n_a=1$) ainsi que le matériau en volume d'indice n_b ($n_b=2.5$ à 550 nm [68]). Ainsi, la couche mince d'indice n_f constitue le milieu effectif ($n_{eff}=n_f$) et donc, avec ces considérations, on peut retrouver la compacité P d'une couche mince en isolant f_b :

$$f_b = P = \left(\frac{n_f^2-1}{n_f^2+2} \right) \left(\frac{n_b^2+2}{n_b^2-1} \right) \quad \text{Éq. 2.13}$$

La formulation de Maxwell-Garnett repose essentiellement sur la même dérivation, mais une des phases est beaucoup plus prépondérante que l'autre (i.e., $f_a \gg f_b$). Par ailleurs, la formulation de Bruggeman (BEMA), dans laquelle la distribution des deux phases est similaire ($f_a \sim f_b$), suppose qu'il n'est plus possible de distinguer une phase ou l'autre distinctement de la matrice. Elle est décrite mathématiquement ci-dessous.

$$f_a \frac{n_{eff}^2-n_a^2}{n_{eff}^2+2n_a^2} + f_b \frac{n_{eff}^2-n_b^2}{n_{eff}^2+2n_b^2} = 0 \quad \text{Éq. 2.14}$$

2.5 Utilisation de l'ellipsométrie *in situ* pour le WO₃

Les travaux antérieurs de Baloukas *et al.* [17] mettent en évidence la forte dépendance qui existe entre les propriétés électrochromiques et la compacité de couches minces individuelles de α -WO₃. Aussi, des filtres interférentiels électrochromiques (EIF) ont été conçus. Ces empilements sont en fait des filtres interférentiels classiques dont les couches minces à haut et bas indice sont respectivement des couches denses et des couches poreuses électrochromiques. Certes, de telles structures multicouches ont un potentiel technologique intéressant. Cependant, la modulation optique de ceux-ci diminue significativement (i.e., $T_{b,i} > T_{b,j}$ pour un temps $j > i$), et ce, dès les tout premiers cycles de coloration/décoloration. Au départ, il est possible qu'une certaine quantité de

charges puisse effectivement parvenir aux couches poreuses. Puis, leur extraction serait freinée par les zones où le coefficient de diffusion ionique est inférieur au sein du matériau dense. Elles pourraient alors s'accumuler à l'interface, ce qui provoquerait une coloration résiduelle.

C'est là qu'intervient l'ellipsométrie spectroscopique *in situ* (ISE) durant plusieurs cycles de coloration/décoloration. Les mesures ISE peuvent compléter l'analyse faite par les travaux passés. En enregistrant dans le temps la réponse ellipsométrique simultanément avec l'application de tensions cathodiques et anodiques, on peut suivre ce qui se passe du point de vue des propriétés physiques (rugosité RMS de surface et épaisseur), des propriétés optiques (n & k) et électrochimiques (niveau d'intercalation x , piégeage de charges, etc.). Par ISE, il est ainsi possible d'obtenir les courbes de dispersion pour des couches minces individuelles d' H_xWO_3 à différents x et éventuellement de quantifier le phénomène d'absorption résiduelle ou de le corrélérer avec le taux de charges non-extraites. De plus, pour des bicouches, l'accumulation de charges à l'interface pourrait engendrer un gradient de concentration, ce qui est potentiellement identifiable par ISE. D'ailleurs, les propriétés optiques des couches minces individuelles peuvent être utilisées pour modéliser la réponse optique d'un EIF soumis à diverses conditions électrochimiques, ce qui revient à dire que ceci permet d'ajouter la composante active des matériaux au design optique d'un filtre. En somme, les possibilités offertes par des mesures ISE pour la compréhension de l'électrochromisme des couches individuelles et la modélisation de la réponse optique d'empilements multicouches simples sont explorées dans ce travail.

Ainsi, les propriétés optiques du WO_3 intercalé renseignent sur le processus même de coloration. Tel que vu précédemment, l'absorption (reliée au spectre de k) n'est effectivement pas positionnée au même endroit selon les transitions électroniques dominantes (voir les équations 2.4 à 2.6). Aussi, à partir des courbes de dispersion, il est possible de remonter à la valeur de CE . En effet, en prenant les propriétés optiques atteintes pour un niveau x spécifique, la réponse en transmission en découle et les valeurs de T_b et T_c sont de ce fait accessibles (voir l'équation 2.8).

Bien que la littérature scientifique contienne un bon nombre d'études ellipsométriques sur le WO_3 , la majorité des publications se penchent sur des mesures faites *ex situ*. D'une part, de telles mesures sont réalisées simplement afin de corrélérer les propriétés physique/optiques des couches minces avec les propriétés électrochimiques (voir [69] par exemple). D'autre part, plutôt que d'insérer des charges simultanément à l'acquisition de la réponse ellipsométrique, les charges

sont insérées préalablement à la caractérisation par SE. Pour ce faire, il est plus facile d'employer des ions autres que H^+ tels que Li^+ qui sont plus volumineux, qui diffusent moins rapidement et qui permettent conséquemment un état de coloration plus stable [70]. Ceci dit, l'équipe de Pascual *et al.* [71] applique un potentiel cathodique de -2.5 V pendant 10 s de telle sorte que leurs échantillons de WO_3 deviennent saturés en protons H^+ , afin de permettre l'analyse subséquente par SE. Aussi, l'équipe de Yamada *et al.* a réalisé plusieurs études par SE pour des bronzes (H_xWO_3) où l'hydrogène est insérée en différentes concentrations durant le dépôt par pulvérisation magnétron (voir notamment [44,72,73]).

Par ailleurs, des mesures ISE ne sont pas souvent axées vers le suivi en temps réel de la coloration des couches minces. Par exemple, le papier de DeVries *et al.* [74] consiste en l'utilisation de l'ellipsométrie *in situ* durant la croissance du matériau et de mesures ellipsométriques *ex situ* sur des échantillons de WO_3 intercalés au Li^+ par voie électrochimique. De plus, des mesures ISE ont été effectuées non pas pour caractériser la coloration d'échantillons électrochromiques, mais l'évolution de l'épaisseur et de la rugosité durant la formation de WO_3 par anodisation galvanostatique [70,75–77].

Seulement quelques études traitent spécifiquement d'ISE appliquée à l'étude de la coloration/décoloration du WO_3 . Effectivement, les propriétés optiques ont été déterminées par ISE dans l'article de Masetti *et al.* à une seule longueur d'onde seulement (632.8 nm; relativement éloignée de $\sim 1 \mu m$) [78] ainsi que par Witham *et al.* avec une résolution moindre, c'est-à-dire seulement 90 longueurs d'onde entre 380 et 800 nm [79]. Dans tous ces exemples, la technique n'a toutefois pas été employée à son plein potentiel pour comprendre toutes les ramifications de ce phénomène.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre se penche sur les aspects expérimentaux de ce projet. Les couches minces électrochromiques étant synthétisées par pulvérisation magnétron, la technique de dépôt est premièrement détaillée. Puis, que ce soit au niveau des propriétés optiques, physiques ou électrochimiques, les outils et méthodes expérimentales employés pour caractériser les paramètres pertinents associés aux dépôts sont explicités. Dans le cadre de ce projet, les propriétés optiques ont été investiguées par spectrophotométrie et en grande partie par SE et ISE. La microscopie à force atomique a été utilisée dans une moindre mesure, mais certains aspects de base sont tout de même ensuite présentés. Ce chapitre se conclut finalement par les méthodes de caractérisation électrochimiques que sont la voltammétrie cyclique et la chrono-ampérométrie.

3.1 Dépôt par pulvérisation magnétron RF

Dans le cadre de ce projet, la pulvérisation magnétron radiofréquences (RFMS) a été utilisée pour synthétiser des couches minces de WO_3 . La littérature scientifique qui existe par rapport à l'oxyde de tungstène démontre que ce matériau peut se déposer par un vaste choix de différentes techniques, on n'a qu'à penser à l'évaporation thermique, l'évaporation par faisceau électronique, par pulvérisation magnétron DC, RF, ou même par des procédés chimiques en phase vapeur (CVD). Ceci dit, l'avantage de la pulvérisation magnétron réside dans sa simplicité à s'intégrer dans des lignes de production à grande échelle et de production de masse sur de grandes surfaces, et ce, d'une manière reproductible. Par exemple, des compagnies comme *Guardian Industries* (partenaires de la chaire MIC-CSE) utilisent effectivement la pulvérisation magnétron pour produire les couches minces sur leurs verres qui ont des dimensions considérables (quelques m^2).

Il s'agit d'une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) dont les fondements reposent sur l'arrivée d'espèces qui sont accélérées sur une cible; dans ce projet, une cible de WO_3 pur est utilisée. Si le transfert d'énergie est suffisant, les espèces atomiques de la cible sont éjectées en direction du porte-échantillon et se condensent au niveau du substrat pour former le dépôt. En courant continu, seule la pulvérisation de matériaux métalliques (ou, plus généralement, de faibles résistivités) est possible; un matériau trop peu conducteur freinant le maintien de la décharge plasma. L'accumulation de charges est estompée en courant alternatif, car l'anode (porte-échantillon) et la cathode (cible) changent de rôle à chaque demi-cycle. Une décharge RF

(13.56 MHz) permet alors la pulvérisation de cibles non-métalliques. Outre la possibilité de pulvériser des matériaux plus résistifs, une décharge RF permet aussi d'augmenter la probabilité d'ionisation des molécules de gaz inerte étant donné que les électrons oscillent d'une électrode à l'autre [80].

La Figure 3.1 présente le système de dépôt par RFMS utilisé pour synthétiser les couches minces électrochromiques. L'application d'un champ magnétique confine le plasma et donc, l'effet du magnétron est d'augmenter la section efficace de collision entre les électrons et les espèces ioniques. Les électrons sont effectivement soumis à la force de Lorentz et, puisque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au champ électrique, ceux-ci suivent alors une trajectoire hélicoïdale autour de l'axe du magnétron. La pulvérisation de la cible se fait préférentiellement dans cette zone, ce qui est à l'origine de l'érosion prononcée autour de cette région («magnetron racetrack»). De plus, l'arrivée successive d'ions sur la cathode engendre le réchauffement de la cible que l'on doit contrôler par un système de refroidissement à l'eau.

À l'intérieur de la chambre de dépôt, un vide poussé est réalisé grâce à une pompe turbomoléculaire qui doit être soutenue par une pompe mécanique à vide primaire. Ainsi, la pression de base à l'intérieur de l'enceinte se trouve dans les 10^{-6} Torr. Ce vide est nécessaire pour ne pas introduire de contaminants comme la vapeur d'eau dans les échantillons. Une fois que ce vide est atteint, les gaz appropriés sont injectés à travers les entrées de gaz. Dans le cadre de ce projet, il s'agit de pulvérisation réactive employant un ratio de 4:1 entre l'Ar (gaz inerte utilisé pour soutenir la décharge) et l'O₂. Des débitmètres ont fixé les flux de gaz à 20 sccm (cm³ standard par minute) et 5 sccm, respectivement. Alors, une puissance RF qui se situe entre 80 W et 150 W a été appliquée entre le porte-échantillon et la cathode. La cible qui a été utilisée possède un diamètre de 5 cm, et donc, la densité de puissance se situe entre 4 à 7.5 W/cm², approximativement. La pression dans l'enceinte a aussi été variée entre 5 et 60 mTorr et contrôlée par une valve papillon pour assurer sa stabilité durant le procédé. En variant ainsi la puissance et la pression, l'éjection des atomes de la cible vers le substrat se produit avec des énergies différentes, rendant la structure déposée plus ou moins compacte (section 2.3). Il est à noter que l'uniformité en épaisseur des couches minces a été assurée par la rotation du porte-échantillon à une vitesse qui se situe aux alentours de 30 tours par minute.

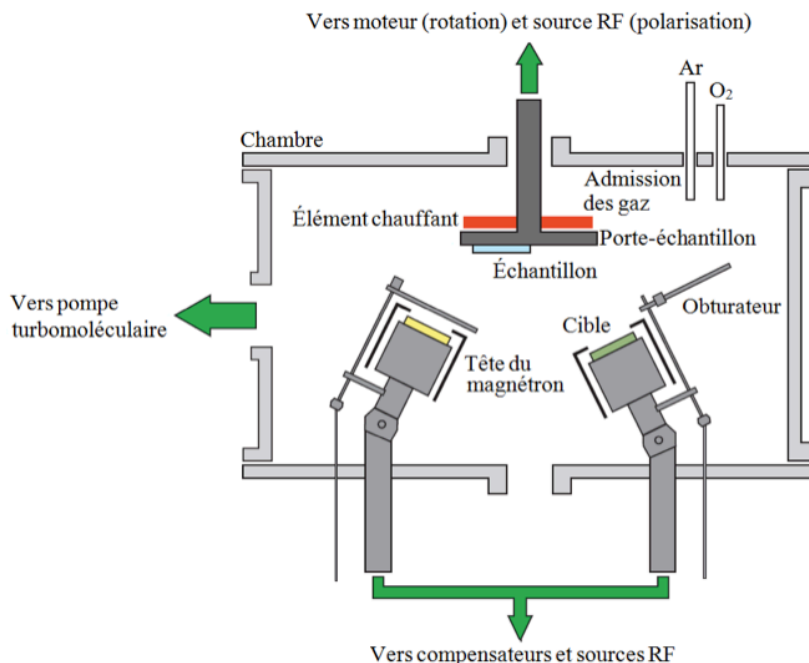


Figure 3.1 : Schéma du système de dépôt par pulvérisation magnétron RF utilisé dans le cadre de ma maîtrise (traduite de [10]).

La stœchiométrie du matériau déposé sur le substrat peut différer de celle de la cible lorsqu'une cible d'un matériau céramique (carbures, nitrures ou oxydes) est employée. Plus spécifiquement, la pulvérisation d'une cible de WO_3 par des ions d'Ar d'environ 500 eV ne produit pas de WO_3 parfaitement stœchiométrique [81]. Il faut donc aussi insérer du dioxygène dans la chambre pour que le matériau déposé soit davantage stœchiométrique, c'est-à-dire pour que y tende vers 0 dans WO_{3-y} . Pour des quantités de charges insérées où la coloration est principalement due aux transitions électroniques entre les sites W^{6+} et W^{5+} (i.e., pour des ratios Li/W inférieurs à ~ 1 selon ce qui a été présenté à la section 2.2.4.), le WO_3 stœchiométrique possède une plus grande valeur de CE , une plus grande vitesse de modulation ainsi qu'une meilleure stabilité à long-terme [82].

Bien sûr, la stœchiométrie n'est pas le seul facteur qui influence les propriétés électrochromiques de l'oxyde de tungstène. En effet, pour les fins de ce projet, il est important de préciser que la température du substrat n'est pas contrôlée et se situe d'ailleurs toujours approximativement sous 50 °C dans le but d'avoir des couches suffisamment poreuses pour permettre l'insertion des charges provenant de l'électrolyte. Pour les mêmes raisons, les densités de puissance utilisées ne sont pas excessives et la pression de la chambre est relativement haute.

3.2 Caractérisation des propriétés optiques

3.2.1 Spectrophotométrie

Dans le cadre de ce projet, les mesures de transmission ont été obtenues avec le spectrophotomètre Lambda1050 de Perkin Elmer qui possède une lampe tungstène-halogène et une lampe au deutérium. Pour des longueurs d'onde situées entre 250 et 1700 nm, des spectres en transmission ont été mesurés à chaque nm pour tous les échantillons de WO_3 tel que déposés (sur verre B270 et ITO) ainsi que sur les régions ayant été exposées au milieu électrolytique (sur ITO seulement). Seules les valeurs en transmission ont été acquises; les propriétés optiques jumelées à l'épaisseur ont été quant à elles obtenues par ellipsométrie (section 3.2.2) en y combinant les spectres en transmission obtenus par spectrophotométrie.

Un second spectrophotomètre (MultiSpec Pro de tec5) a été utilisé pour assurer un suivi *in situ* de la transmission des échantillons lors des tests de voltammétrie cyclique (CV). Notons ici que la plage de longueurs d'onde de l'appareil a été réglée entre 185 et 1025 nm, mais puisque l'électrolyte à base d'eau absorbe plus tôt dans l'UV et dans l'IR, la plage fonctionnelle se situe plutôt approximativement entre 400 et 900 nm. Ce spectrophotomètre étant basé sur un dispositif à transfert de charges (CCD) plutôt que sur des monochromateurs (comme pour le Lambda1050), l'acquisition a été réalisée sur tout le spectre (400-900 nm) à chaque tranche de 500 ms. C'est avec les valeurs en transmission fournies par cet appareil que le contraste entre l'état coloré et transparent a été obtenu (T_b et T_c). Cependant, la valeur absolue de la transmission dans les deux états n'a pas été obtenue puisque la référence est prise lorsque les échantillons sont dans leur état incolore.

3.2.2 Ellipsométrie spectroscopique à angle variable

L'ellipsométrie a été employée, d'une part, *ex situ* pour caractériser rapidement les échantillons et, d'autre part, *in situ* durant le processus de coloration/décoloration. L'ellipsométrie est une technique expérimentale non-destructive qui permet d'obtenir une panoplie d'informations à propos des échantillons analysés. En effet, la rugosité de surface, l'épaisseur des couches minces, la présence de gradient de composition, la présence d'anisotropie, les courbes de dispersion (n et k) sont des exemples parmi tous les paramètres qui peuvent être caractérisés. Un cas simple en ellipsométrie consiste en l'illumination d'une région de la surface à analyser par un faisceau

polarisé linéairement comme le schématise la Figure 3.2. Suite à la réflexion, la lumière est généralement polarisée elliptiquement, d'où le nom de la technique.

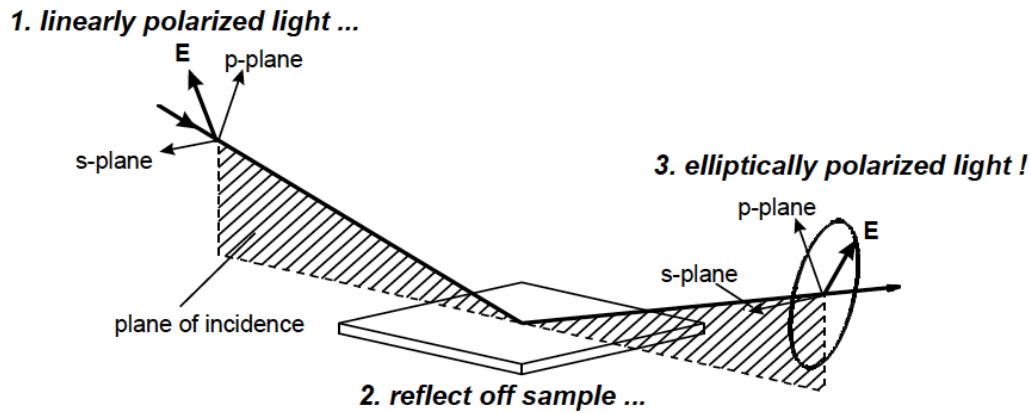


Figure 3.2 : Interaction entre un faisceau polarisé linéairement et une surface. Le faisceau est polarisé elliptiquement après réflexion sur la surface de la couche mince [83].

Mis à part le cas d'une incidence normale, il existe un écart en amplitude et en phase entre l'état de polarisation s (perpendiculaire au plan d'incidence) et p (parallèle au plan d'incidence) suite à l'interaction avec un milieu d'indice différent à l'ambiant. Les paramètres ellipsométriques Ψ et Δ servent à quantifier cet écart via l'équation fondamentale ci-dessous :

$$\tan(\Psi) e^{i\Delta} = \rho = -\frac{r_p}{r_s} \quad \text{Éq. 3.1}$$

Le ratio entre les coefficients de Fresnel complexes de la polarisation p (r_p) et de la polarisation s (r_s) est défini par le ratio ρ qui renseigne sur le déphasage (Δ) et la différence d'amplitude (Ψ) entre les deux polarisations. Les paramètres ellipsométriques (Ψ & Δ) sont obtenus en fonction de la longueur d'onde de la source et pour plusieurs angles. Un modèle optique doit par la suite être construit. Les paramètres ellipsométriques de celui-ci sont comparés aux mesures expérimentales et, après plusieurs itérations visant l'optimisation du modèle optique, les paramètres qui correspondent le mieux aux valeurs expérimentales sont conservés pour l'analyse. La correspondance se base sur la minimisation de l'erreur au sens des moindres carrés (MSE) qui se calcule via l'algorithme d'optimisation de Levenberg-Marquardt. Le modèle doit donc comprendre des paramètres initiaux le plus près de la réalité (propriétés optiques de départ pour

chacune des couches, leur épaisseur estimée etc.) afin que la minimisation de l'erreur retourne un extremum global.

L'ellipsométrie est une technique qui est, certes, indirecte (i.e., un modèle réaliste doit être conçu), mais qui possède son lot d'avantages par rapport à une mesure conventionnelle de réflexion ou de transmission. Premièrement, les fluctuations de la source lumineuse n'affectent pas la mesure en tant que telle et aucune mesure de référence n'est requise étant donné qu'il s'agit d'une technique basée sur le ratio entre l'intensité des deux états de polarisation. Deuxièmement, il s'agit d'une technique qui possède une sensibilité accrue. Ceci est particulièrement vrai pour le déphasage Δ qui permet de distinguer des variations d'épaisseur de l'ordre de l'angström.

L'ellipsomètre utilisé pour les mesures *ex situ* et *in situ* est présenté à la Figure 3.3. Il possède deux compensateurs rotatifs (modification de l'état de polarisation par l'introduction d'un déphasage additionnel) et permet l'acquisition des paramètres Ψ et Δ sur une large plage de longueurs d'onde (de 200 à 1700 nm). Cet appareil permet aussi des mesures de transmission et/ou de réflexion sur un échantillon. Dans ce projet, toutes les mesures ellipsométriques *ex situ* ont été faites à de multiples angles (définis par rapport à la normale du porte-échantillon et l'un des deux compensateurs) : 45, 55, 65 et 75°. Ceci renforce du même coup la validité du modèle optique généré.

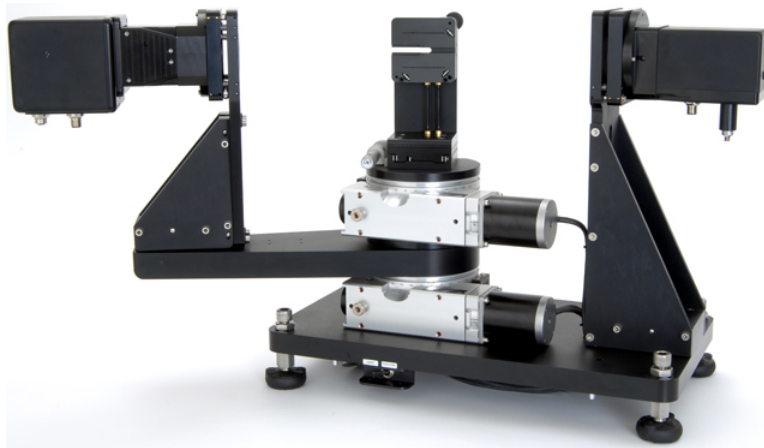


Figure 3.3 : Ellipsomètre spectroscopique à angle variable à double compensateurs rotatifs (RC2) de J.A. Woollam Co. [84].

Il est important de spécifier qu'une panoplie de modules complémentaires peut être fixée sur l'appareil. En effet, au LaRFIS, une cellule chauffante qui permet de faire des mesures ISE en fonction de la température et un module de déplacement en XY qui permet de cartographier la surface d'un échantillon font partie des modules disponibles. Pour les mesures ISE durant la coloration/décoloration des échantillons électrochromiques, une cellule électrochimique dédiée a été ajoutée sur l'ellipsomètre pour pouvoir y insérer l'électrolyte (H_2SO_4 à 0.1 M). D'ailleurs, pour l'étude ISE, l'angle entre la source et le détecteur est fixé autour de 70° de telle sorte que le faisceau arrive à incidence normale sur la fenêtre d'entrée de la cellule électrochimique et que le signal en réflexion soit optimal. Aussi, pour les mêmes raisons qu'en spectrophotométrie, l'électrolyte étant majoritairement composé d'eau, l'acquisition *in situ* des paramètres Ψ et Δ s'est seulement réalisée entre approximativement 400 et 900 nm.

Pour chaque caractérisation à l'ellipsomètre, un modèle optique réaliste doit être conçu. Un oscillateur de Tauc-Lorentz a été employé pour modéliser la réponse optique des couches amorphes de WO_3 autour de la bande interdite (E_g). La relation mathématique est la suivante [83]:

$$\begin{cases} E > E_g: \varepsilon_2(E) = \frac{AE_0\Gamma(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)+\Gamma^2E^2} \left(\frac{1}{E}\right) \\ E \leq E_g: \varepsilon_2(E) = 0 \end{cases} \quad \text{Éq. 3.2}$$

Lors de l'intercalation des charges dans le matériau amorphe, l'absorption qui en résulte est centrée majoritairement dans le proche IR et elle est modélisée par un oscillateur de Lorentz dont l'équation est exprimée ci-dessous [83] :

$$\varepsilon(E) = \frac{AE_n\Gamma}{E_0^2 - E^2 - iE\Gamma} \quad \text{Éq. 3.3}$$

Les constantes diélectriques ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$) et l'indice de réfraction complexe (n et k) sont reliées par $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ et $\varepsilon_2 = 2nk$. Les paramètres définis dans les deux équations qui précèdent sont l'amplitude (A), la largeur (Γ en eV), la position de l'oscillateur (E_0 en eV) et l'énergie (E en eV). Pour l'oscillateur de Tauc-Lorentz, ε_1 est obtenu via la relation de Kramers-Kronig.

D'une part, en utilisant un modèle bâti avec ces oscillateurs, l'indice de réfraction peut être obtenu graphiquement dans le logiciel de traitement CompleteEASE (J.A. Woollam Co) et c'est

en utilisant l'indice à 550 nm que la compacité P des couches minces (voir la section 2.4.1) est calculée avec l'approximation des milieux effectifs de Lorentz-Lorenz. C'est cette formulation d'EMA spécifique qui correspond le mieux à la compacité déterminée expérimentalement par RBS pour des couches de WO_3 déposées au LaRFIS dans le passé (voir [17] à ce sujet). D'autre part, c'est aussi avec l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman que la rugosité de surface est implémentée dans le logiciel CompleteEASE, celle-ci étant modélisée par 50 % de vide et 50 % de WO_3 [65].

3.3 Caractérisation des propriétés physiques

3.3.1 Microscopie à force atomique

Dans le but de confirmer les valeurs de rugosité de surface obtenues par SE et ISE, la microscopie à force atomique (AFM) a été exclusivement utilisée pour déterminer la rugosité RMS des échantillons avant et après les tests électrochimiques. Pour ce faire, l'appareil Dimension 3100 (Digital Instruments) a été employé en mode contact intermittent («tapping mode») sur des zones de $100 \mu\text{m}^2$. En AFM, une fine pointe se situe au bout d'une structure en porte-à-faux et, grâce à des transducteurs piézoélectriques, celle-ci balaie la zone désirée sur l'échantillon. Les forces interatomiques entre la pointe et la surface engendrent la déviation de la structure en porte-à-faux et, avec une résolution subnanométrique, cette déviation est suivie en temps réel par un faisceau laser qui y est réfléchi [85].

3.4 Caractérisation des propriétés électrochimiques

Pour évaluer la qualité d'un échantillon électrochromique, plusieurs grandeurs électrochimiques doivent être quantifiées, comme, par exemple, la quantité de charges insérées, le coefficient de diffusion ionique ou le niveau d'intercalation x . En effet, l'électrochromisme est un processus faisant intervenir la migration d'espèces électroniques et cationiques à travers un réseau hôte. Dans le cadre de ce mémoire, l'électrolyte était de l'acide sulfurique (H_2SO_4) avec une concentration de 0.1 M et la double insertion de charges (H^+ et électrons) s'effectue grâce à deux méthodes très largement utilisées en électrochimie. D'une part, la voltammétrie cyclique (CV) permet, en bref, d'obtenir la «signature» électrochimique du matériau en balayant le potentiel.

D'autre part, la chrono-ampérométrie (CA) consiste en l'application d'une marche de potentiel fixe durant laquelle, dans ce projet, des mesures ellipsométriques ont été réalisées *in situ*.

Une mesure électrochimique doit être faite dans une cellule contenant trois électrodes : l'électrode de travail WE (i.e., l'échantillon), l'électrode de référence (RE) et la contre-électrode (CE). La différence de potentiel étant appliquée entre la contre-électrode et l'électrode de travail, la valeur de la tension n'est pas absolue : elle est fournie en volts mesurés par rapport au potentiel fixe de l'électrode de référence. L'électrode au calomel saturée (SCE) est celle utilisée dans ce travail et, lors des tests, elle est positionnée à proximité de l'électrode WE pour y mesurer les variations de potentiels indépendamment de ce qu'il se passe au niveau de la contre-électrode.

3.4.1 Voltammétrie cyclique et transmission *in situ*

La voltammétrie cyclique est une méthode électrochimique par laquelle un potentiel constant est appliqué pendant un très court laps de temps durant lequel le courant correspondant est enregistré. Périodiquement, le potentiel appliqué varie entre deux bornes à un taux de balayage v . Ceci résulte en une variation en dents de scie de la courbe de la tension en fonction du temps. La Figure 3.4 présente une courbe typique pour un électrochrome amorphe qui se colore lors de l'insertion des charges, c'est-à-dire lorsqu'un courant négatif est mesuré sur l'appareil (le potentiostat). Ce genre de courbes est la signature («duck-shaped curve») du WO_3 amorphe. On remarquerait des pics clairs de courant si l'échantillon était cristallin ou s'il y avait des canaux préférentiels de diffusion des charges. Aussi, il est possible de déduire qualitativement la présence de réactions secondaires (formation d'un gaz, électro-plaquage, etc.) par un voltammogramme [22]. Si tel était le cas, on remarquerait une hausse subite du courant dans la région des potentiels anodiques ou cathodiques.

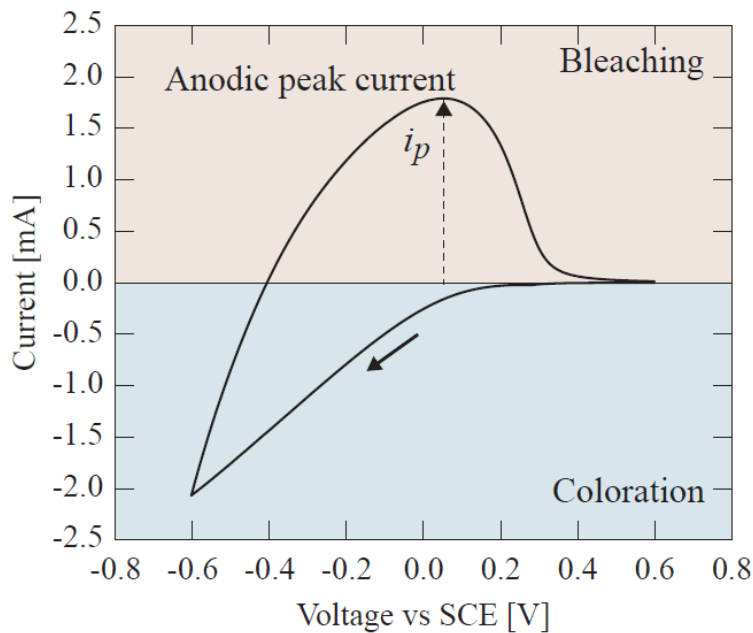


Figure 3.4 : Voltammogramme typique d'une couche électro-active cathodique amorphe. Les régions anodiques (décoloration) et cathodiques (coloration) sont mises de l'avant, de même que le courant anodique maximal i_p [10].

Pour le WO_3 (et les autres oxydes cathodiques), la région de coloration correspond à toutes les ordonnées qui possèdent une valeur négative. Lorsqu'un potentiel est franchi au-delà duquel la valeur du courant change de signe, les charges commencent à être extraites du matériau et ceci définit alors la région anodique. Avec une telle courbe, plusieurs quantités intéressantes peuvent être dérivées : la quantité de charges insérées par unité de surface (q_{ins}), la quantité de charges extraites par unité de surface (q_{ext}), le ratio entre les charges extraites et insérées ($q_{\text{ext}}/q_{\text{ins}}$) ou le coefficient de diffusion des cations (D_+) qui lui découle du courant anodique maximal i_p via l'équation de Randles-Sevcik :

$$i_p = 0.4463 n_e F A c_s \sqrt{\frac{n_e F v D_+}{RT}} \quad \text{Éq. 3.4}$$

Dans cette équation, A [cm^2] représente la surface exposée de l'électrode de travail soumise à l'électrolyte de concentration c_s [mol/cm^3], n_e est le nombre d'électrons participant à la réaction ($n_e=1$), F est la constante de Faraday [C/mol], R [$\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$] est la constante des gaz parfaits et T

[K] la température. La quantité de charges insérées (q_{ins}) et extraites (q_{ext}) par unité de surface se calculent en intégrant les zones cathodiques et anodiques, respectivement puisque la quantité totale de charges Q est obtenue par $\int I dt$. Pour calculer le niveau d'intercalation x , c'est la quantité de charges insérées qui est utilisée (voir l'équation 2.7).

Afin de calculer l'efficacité de coloration des échantillons, les valeurs T_b et T_c doivent être connues. Le spectrophotomètre MultiSpec Pro (tec5) a été utilisé pour suivre l'évolution des courbes de transmission *in situ* lors des tests en CV. Pour ce faire, le montage présenté à la Figure 3.5 a été employé. Une configuration à trois électrodes est utilisée dans la cellule électrochimique : l'électrode de travail consiste en l'échantillon de WO_3 déposé sur ITO, la contre-électrode est une tige de graphite et l'électrode de référence est au calomel saturé (SCE). Le faisceau de la source lumineuse intégrée au spectromètre passe à travers une série de lentilles afin de le faire converger à l'intérieur de la cellule électrochimique via la fenêtre d'entrée. Puis, le faisceau passe à travers une seconde fenêtre (une lame de verre) et est collecté puis analysé sur un ordinateur portable (qui lui acquiert un spectre complet à chaque 500 ms). Un second ordinateur sert à contrôler le potentiostat à travers lequel, pour chaque échantillon, 30 cycles de voltammétrie sont appliqués entre -0.5 et 1.2 V vs SCE à un taux ν de 25 mV/s. Il est à noter qu'une tension de décoloration de 1.5 V vs SCE est appliquée pendant 120 s avant le début des cycles en CV et qu'environ une dizaine de cycles sont utilisés afin d'activer le réseau et ainsi obtenir un régime stable.

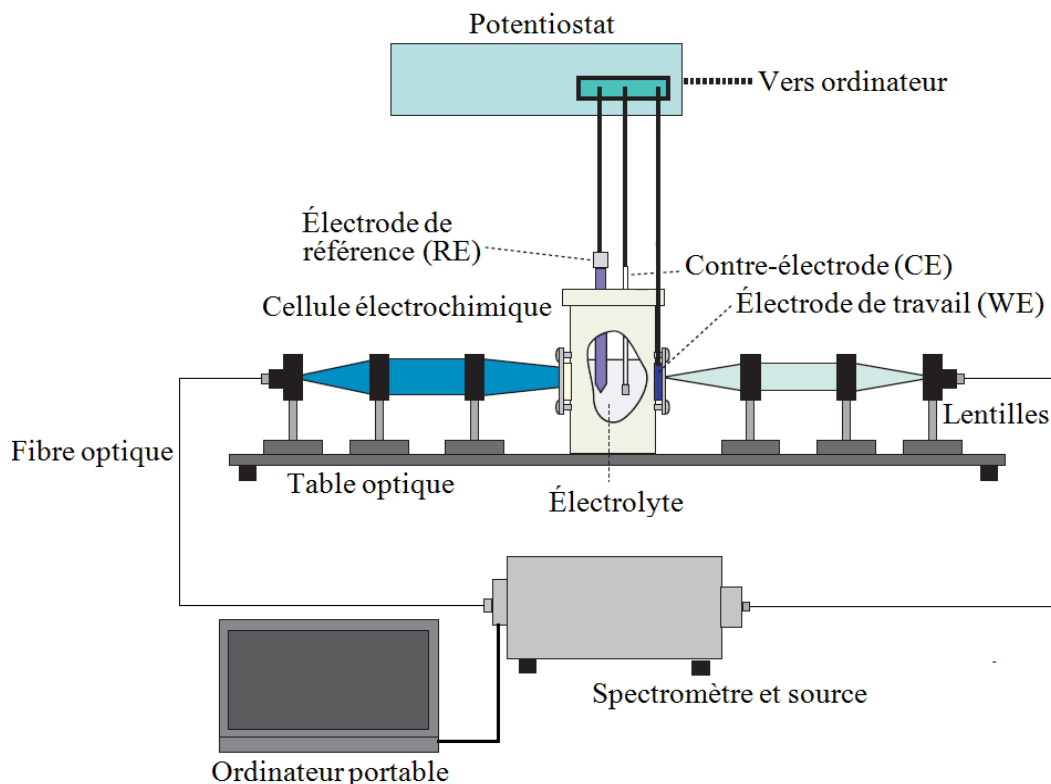


Figure 3.5 : Montage utilisé pour effectuer les mesures de voltammétrie cyclique (CV) durant lesquelles la transmission est enregistrée à incidence normale (image modifiée et traduite de [10]).

3.4.2 Chrono-ampérométrie et ellipsométrie spectroscopique *in situ*

Maintenant, afin d'obtenir les courbes de dispersion du WO_3 intercalé, des mesures de chrono-ampérométrie (CA) ont été effectuées en simultanée avec les mesures ISE. En CA, une marche constante de potentiel est appliquée durant laquelle le courant évolue dynamiquement tel que discuté à la section 2.2.4. Des quantités électrochimiques comme x , q_{ins} , q_{ext} , ou le ratio $q_{\text{ext}}/q_{\text{ins}}$ sont calculables de la même façon qu'en CV. Toutefois, il est à préciser que l'application abrupte d'une marche de potentiel implique une hausse drastique des conditions électrochimiques aux abords de la couche mince. Ceci peut alors favoriser l'insertion accrue d'ions au-delà du seuil de réversibilité (autour d'un x de 50 % selon [49] et 40 % selon [48]) et ainsi potentiellement être piégés dans le WO_3 [86,87], tel que nous le verrons au Chapitre 4.

La cellule électrochimique dédiée de l'ellipsomètre RC2 (J.A Woollam Co.), dans laquelle l'échantillon de WO_3 (WE), une tige de graphite (CE) et l'électrode SCE (RE) y sont plongées, a été utilisée pour caractériser Ψ et Δ à $\sim 70^\circ$ lors de l'application d'une série de marches de potentiel. Différentes tensions anodiques et cathodiques ont été appliquées : entre -0.2 et 0.5, entre -0.4 et 0.75 ainsi qu'en -0.6 et 1.0 V vs SCE. Pour ces trois bornes de potentiel, 12 cycles ont été appliqués pour un total de 36 cycles de CA par échantillon. La Figure 3.6 le démontre schématiquement.

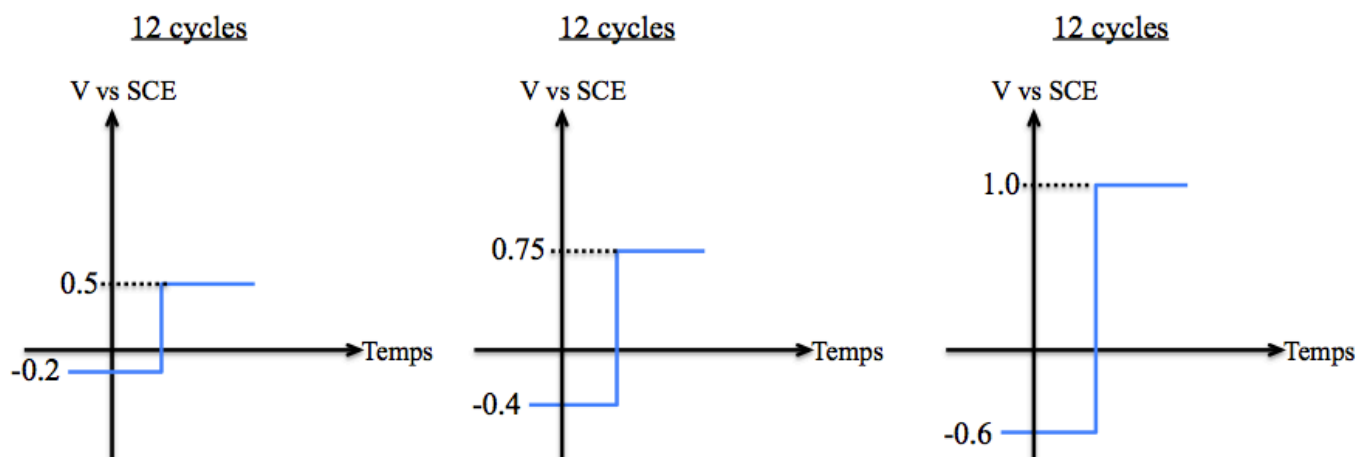


Figure 3.6 : Recette utilisée en chrono-ampérométrie : 12 cycles entre une tension de -0.2 à 0.5 V vs SCE, 12 cycles entre une tension de -0.4 à 0.75 V vs SCE et 12 autres cycles entre une tension de -0.6 à 1.0 V vs SCE.

Le modèle de départ (WO_3 tel que déposé) étant finement optimisé, les modèles optiques pour tous les états «transparents» (i.e., pour chaque tension positive) ont d'abord été ajustés. Puis, l'évolution des courbes de dispersion durant l'insertion des charges a été caractérisée pour le 36^e cycle (i.e., lors de la dernière application d'une tension de -0.6 V vs SCE). Afin de modéliser l'augmentation de l'absorption lors de la coloration, un oscillateur de Lorentz centré dans le proche IR a été amplement suffisant, c'est donc dire que les transitions W^{6+} vers W^{5+} dominent face aux autres qui sont moins probables, selon le modèle décrit à la section 2.2.4. Le Tableau 3.1 ci-dessous résume les oscillateurs employés pour la modélisation du WO_3 dans l'état incolore et dans l'état coloré. Il est à noter que seuls les paramètres associés à la couche de WO_3 ont été ajustés lors de la coloration, les paramètres optiques du substrat et de la couche d'ITO étant fixes.

Il est aussi à remarquer que l'épaisseur et la rugosité *pré-* et *post-mortem* ont des valeurs distinctes pour la couche électrochromique. Le Chapitre 4 se penche plus en détails sur la dissolution des couches durant le test, tout comme l'évolution de l'absorption résiduelle qui a été observée par ISE.

Tableau 3.1 : Modèles optiques utilisés dans le cadre des mesures ISE.

Substrat	ITO	α -WO ₃ État transparent	α -WO ₃ État coloré
<u>Tauc-Lorentz</u> – Transitions interbandes	<u>Tauc-Lorentz</u> – Transitions interbandes <u>Drude</u> – Électrons libres – Transitions intrabande	<u>Tauc-Lorentz</u> – Transitions interbandes	<u>Tauc-Lorentz</u> – Transitions interbandes <u>Lorentz</u> – Absorption centrée à $\sim 1\mu\text{m}$

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: *IN SITU* SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY OF ELECTROCHROMIC AMORPHOUS TUNGSTEN OXIDE FILMS

4.1 Avant-propos

La méthodologie expérimentale présentée au chapitre précédent est celle qui a été suivie pour l'élaboration du contenu de ce chapitre; celui-ci consiste en l'article tel qu'il a été récemment soumis pour publication dans la revue *Solar Energy Materials & Solar Cells*. Dans ce travail, le potentiel de l'ellipsométrie spectroscopique *in situ* (ISE) utilisée simultanément lors de la coloration/décoloration des échantillons électrochromiques est exploré dans le but de comprendre et de modéliser des empilements multicouches actifs.

Pour ce faire, des couches minces individuelles et des configurations tandem de α -WO₃ ont été fabriquées, puis caractérisées par CV. À ce niveau, ceci consiste en un travail relativement similaire aux travaux antérieurs de Dr. Baloukas par rapport aux filtres électrochromiques interférentiels [17]. Toutefois, en plus des mesures CV synchronisées avec le suivi en continu de la transmission optique, l'étude actuelle se concentre sur les mesures ISE effectuées durant le processus de coloration qui permet d'obtenir les propriétés optiques n & k . L'évolution de l'épaisseur et de la rugosité de surface des couches minces individuelles est aussi suivie dans le temps. En outre, les multiples cycles de coloration et de décoloration entraînent une perte de charges; ce phénomène se traduit par de l'absorption résiduelle. De plus, grâce à cette méthodologie, les courbes de dispersion de bronzes H_xWO₃ à différents x sont utilisées pour simuler une distribution de charges non-uniforme à travers deux configurations tandem : l'impact d'une interface de compacité est dès lors quantifié.

4.2 Introduction

The need for reduced energy consumption is more important than ever, and the design of greener buildings is one way to fulfill this objective. Innovations stemming from nanotechnology have already modified the landscape of energy saving devices [4]. For instance, windows, which are our link to the outside world, are simultaneously a large source of energy loss [88]. Consequently, passive low-emissivity (*low-e*) coatings on architectural glass which allow visible light in while limiting the amount of transmitted infrared radiation are of widespread use and allow for a significant reduction of cooling/heating loads.

Such coatings are an excellent solution in countries with limited changes in weather. However, countries with clearly distinct seasons require a higher degree of control that cannot be achieved by present day passive technologies. This requirement can only be met by implementing smart fenestration technologies. For instance, switchable windows based on electrochromic materials, which use an electrical current to modulate their optical properties in the visible and near-IR, are very promising candidates [8]. Indeed, from an energetic point of view, these windows are expected to significantly reduce both the cooling/heating and lighting energy loads of a building. In addition, the fact that they offer the possibility of controlling their transmittance and thus the amount of light entering a building (user comfort) is in stark contrast with other chromogenic-based technologies such as photochromic and thermochromic materials which are environment-dependent.

The most widely studied electrochromic material is, without a doubt, tungsten trioxide (WO_3) and, fairly recently, it was demonstrated that by varying the density of this material, it is possible to fabricate single material electrochromic interference filters (EIFs) [17]. These filters were shown to possess a precise spectral performance as well as a voltage-driven transmission variation. Among many possible applications, one of clear interests is the potential to increase the transmittance in the bleached state of an electrochromic window by an antireflective effect. However, it is still unclear how such structures would behave following multiple cycles (possible charge trapping at the interfaces) as well as how one could model and predict their performance in their colored state (charge distribution). In an effort to answer these questions, the present

work proposes to explore the possibilities and limits offered by *in situ* spectroscopic ellipsometry (ISE).

In order to do so, we first systematically study the impact of the well-controlled packing density on the physical and electrochemical properties of WO_3 . We then use ISE (250-950 nm) to primarily derive the dielectric functions for different intercalated states of H_xWO_3 , and to gain insight into their electrochromic performance following several coloration and bleaching cycles using hydrogen ions (0.1 M H_2SO_4 electrolyte). A hydrogen-containing electrolyte was chosen in this work since our team is also currently studying proton-based all-solid-state electrochromic devices. It is also important to add, that although most commercial electrochromic windows are lithium-based, for long-term stability reasons, the dispersion curves obtained here for H_xWO_3 are rather similar to Li_xWO_3 [42]. As a result, the here-proposed ISE methodology is directly applicable. In addition, we demonstrate that ISE is indeed sensitive to long-term stability issues as we observe remnant features related to electrochemical cycling such as film dissolution, an increase in roughness, and residual absorption. Finally, this work is concluded by showing that the ISE approach can be applied to model bi-layer configurations consisting of dense and porous WO_3 in their intercalated state.

While many parameters can be measured to assess the performance of WO_3 , few are as indicative as the optical properties (n and k) as a function of the intercalation level (x); that is the proportion of occupied W atoms by small cations (typically H^+ or Li^+). As a result, many methods have been explored in order to obtain these dynamic optical properties. One such method consists in measuring the transmission of the intercalated material (tungsten bronze M_xWO_3) *in situ* during the process of charge insertion, which results in the characteristic darker absorbing/reflecting state of cathodic electrochromic materials. In this regard, it is important to point out that no clear consensus exists in the literature for the exact nature of the coloration mechanism. That being said, different models based on intervalence charge-transfers [42] or polaron-induced absorption [34] have been accepted.

Even though the refractive index n and the extinction coefficient k are accessible by transmission measurements, one is inadvertently dealing with an underdetermined system for which there exists multiple solutions, unless the reflection spectrum is also included as was also previously

shown in [28]. In addition, in the case of single beam setups, the measurements may be prone to signal fluctuations over time. It turns out that most of these limitations can be remedied by the use of spectroscopic ellipsometry (SE), which provides highly reliable measurements since it is based on the ratio between the *p*- and *s*-polarized light.

Different research groups have conducted ellipsometric studies on WO₃, however, most of these have been performed *ex situ*. In such cases, the tungsten oxide is pre-colored before the optical properties of the films are obtained [41,44,71,72,74,89]. The pre-insertion of charges in the samples may be induced electrochemically [74] or during reactive magnetron sputtering by allowing H₂ to flow into the deposition chamber [73]. In this manner, it is still a tedious task to obtain the dispersion curves for many bronzes with a variety of intercalation levels. It is also interesting to note that lithium ions are often used for such *ex situ* characterization to ensure a stable coloration over time due to their lower mobility as compared to hydrogen ions [70]. Compared to the above, *in situ* SE combined with a dedicated electrochemical cell provides many advantages. It allows one to monitor the insertion of highly mobile species such as protons, and to assess other film properties such as thickness, surface roughness, the presence of gradients, etc. It is important to note however, that ellipsometry being an indirect method, the proposed model often requires validation by other characterization techniques.

To the best of our knowledge, despite its promising advantages, *in situ* SE has not been applied in its full extent to monitor either the coloration or the bleaching of electrochromic WO₃. Indeed, this technique is often used to monitor the growth of thin films during deposition; e.g., the thickness and the RMS roughness of WO₃ layers were assessed in the past using this approach [69,74]. In addition, these two properties have been monitored to quantify the partial dissolution of the electroactive WO₃ layer in contact with an electrolyte [70,75–77]. As for the evaluation of the optical properties, Masetti *et al.* [78] characterized the *n* and *k* for different Li⁺ intercalation levels inside WO₃ by ellipsometry but at a single wavelength (632.8 nm). Likewise, Witham *et al.* [79] applied single wavelength (400 nm) *in situ* ellipsometry to provide experimental proof that the coloration process is reversible and follows a reaction-limited behavior based on a model developed earlier by Ord *et al.* [77]. They also performed *in situ* SE (90 points between 380 and 800 nm) measurements to determine the dielectric functions of different intercalated H_xWO₃.

4.3 Experimental methodology

In the present work, electrochromic thin films were prepared by radiofrequency (RF) magnetron sputtering. A pure tungsten oxide target (5cm diameter, 99.9% purity from Plasmaterials, Inc.) was sputtered using different power levels between 80 and 150 W in an Ar to O₂ gas ratio of 4:1. In order to obtain films with different porosities, the pressure was varied between 5 and 60 mTorr (the base pressure inside the chamber was approximately $6 \cdot 10^{-6}$ Torr). In agreement with the structure zone model [59], the most porous films were obtained at the highest pressure and lowest power due to less energetic species arriving on the substrate as well as the resulting shadowing effects.

The coatings were deposited on 2.5 cm by 7.5 cm ITO-coated float glass substrates (Delta Technologies, Limited) with a mean sheet resistance of 70 $\Omega/\square$. These substrates were first cleaned with soap and de-ionized water and then immersed in isopropanol for 15 min in an ultrasonic bath. For cyclic voltammetry (CV) and *in situ* spectroscopic ellipsometry (ISE) measurements during chrono-amperometry (CA), part of the substrate was masked with a Kapton polyimide tape before deposition to allow access to the underlying ITO electrode.

4.3.1 Physical characterization

Pure WO₃ individual layers were also deposited on c-Si and on B270 glass for further characterization. Their thickness and optical properties (n and k) were assessed by variable-angle (45, 55, 65 and 75°) spectroscopic (193-1700 nm) ellipsometry (RC2, J.A. Woollam Co, Inc). Modeling of the Ψ and Δ values was performed using the CompleteEASE software (J.A. Woollam Co, Inc) in combination with the transmission curves obtained using a Lambda1050 spectrophotometer (Perkin Elmer, Inc). B270 and ITO coated glass substrates were characterized prior to deposition. The ITO was modeled using a Tauc-Lorentz oscillator and a Drude dispersion function to account for its conductivity.

To confirm the trends in surface roughness obtained by ellipsometry, the films' RMS roughness was measured by atomic force microscopy (AFM) using a Dimension 3100 system (Digital Instruments, Inc.). The AFM scans were performed in tapping mode with the tip oscillating at 0.996 Hz on 100 μm^2 areas.

4.3.2 *Electrochromic and in situ SE characterization*

Cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out using an *Autolab PGSTAT302N* potentiostat (Metrohm Autolab BV) in a 0.1 M aqueous solution of H_2SO_4 . An exposed surface area of 0.59 cm^2 of the sample acted as the working electrode (WE), a graphite rod was used as the counter electrode (CE), and a saturated calomel electrode (SCE) acted as the reference electrode. Prior to the measurements, a positive potential of 1.5 V vs SCE was maintained for 120 s. The CV measurements were performed at a scan rate of 25 mV/s from -0.5 V to 1.2 V vs SCE.

The electrochemical cell was equipped with two windows, one consisting of the working sample and the other one made of a blank glass slide. In order to calculate the coloration efficiency (*CE*) of the samples, optical monitoring was carried out *in situ* at normal incidence using a tec5 white light source and spectrophotometer (tec5 AG) as well as a set of optical lenses in order to obtain a collimated light beam at the entrance and at the exit of the cell. A full spectrum (from 380 to 860 nm) was acquired every 500 ms. A series of 30 voltammograms were performed on each sample meaning that every test lasted 70 minutes. A blank spectrum was acquired for the purpose of assessing the stability of the light source: no significant fluctuations occurred in this time frame.

ISE was performed at an angle of incidence of $\sim 70^\circ$ (RC2, J.A. Woollam Co., Inc.) using a dedicated electrochemical cell (37 ml Vertical Electrochemical Cell, J.A. Woollam Co., Inc.) equipped with two windows and filled with 0.1 M H_2SO_4 . The measurements were limited to wavelengths below 950 nm due to the increasing absorption of water at higher wavelengths. With a second potentiostat/galvanostat *Autolab PGSTAT204* (Metrohm Autolab BV), the same three electrodes as previously stated were used, except that the exposed surface area of the working electrode was larger ($\sim 4.0 \text{ cm}^2$). The measurements were performed at different potential intervals (chrono-amperometry measurements): -0.2 V to 0.5 V, -0.4 V to 0.75 V and -0.6 V to 1.0 V, all vs SCE; the negative voltage was applied for 60 s, while the positive voltage was applied for 90 s. Prior to these CA cycles, a positive potential of 1.5 V vs SCE was maintained for 120 s.

4.4 Results and discussions

4.4.1 Physical properties

In the present work, the packing density (P) of the films is controlled by the deposition pressure. Then, using the refractive index at 550 nm obtained by SE, we apply the Lorentz-Lorenz effective medium approximation (EMA) to calculate P as given by:

$$P = \left(\frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \right) \left(\frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1} \right) \quad \text{Eq. 4.1}$$

where n_f and n_b are the refractive indices of the film and of bulk WO_3 ($n_{550\text{nm}} = 2.5$ [68]), respectively. This methodology was confirmed with the experimental P values obtained by RBS-ERD measurements carried out in our previous work [17]. The resulting thicknesses and P of the WO_3 layers deposited on c-Si are presented in Table 4.1. As expected, increasing the pressure results in a lower deposition rate as well as a decrease in P . The k values at 550 nm for all samples were negligible across the whole visible spectrum ($k < 10^{-4}$) and therefore are not shown in Table 4.1.

Table 4.1 : Deposition conditions and the resulting thickness and packing density of the WO_3 films.

Pressure [mTorr]	Power [W]	Deposition rate [Å/s]	Thickness [nm]	$n @ 550 \text{ nm}$	Packing density [%]
5	150	3.1	198	2.25	90.4
10	150	1.6	159	2.24	90.0
20	150	0.7	140	2.18	87.3
40	150	0.6	191	2.13	85.0
60	80	0.1	174	2.09	83.1

The results have also shown that the P values obtained for films deposited on c-Si, B270 glass and ITO substrates were essentially the same. The dispersion curve for the resulting real part of the refractive index, n , is shown in Figure 4.1 for films prepared at different pressures. A similar variation of n versus pressure is consistent with results in our previous work [17].

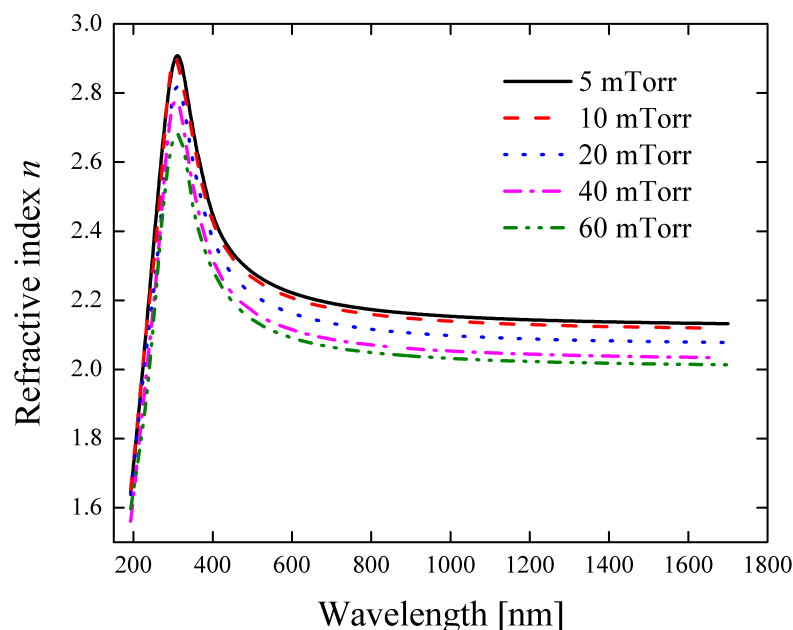


Figure 4.1 : Refractive index (n) dispersion curves for different values of the deposition pressure.

4.4.2 Electrochromic properties

4.4.2.1 Cyclic voltammetry combined with *in situ* transmission measurements

CV measurements were performed in order to assess the impact of porosity on the electrochemical properties. The voltammograms shown in Figure 4.2 exhibit duck-shaped curves typical for amorphous tungsten oxide [22]. Indeed, no sharp peaks associated with neither crystalline phases nor side-reactions such as hydroxylation can be observed. Figure 4.2 presents the CV curves, as well as the normalized transmission at 550 nm for the 10th cycle; the previous cycles being used to activate the host material. The film properties calculated from these voltammograms are shown in Table 4.2.

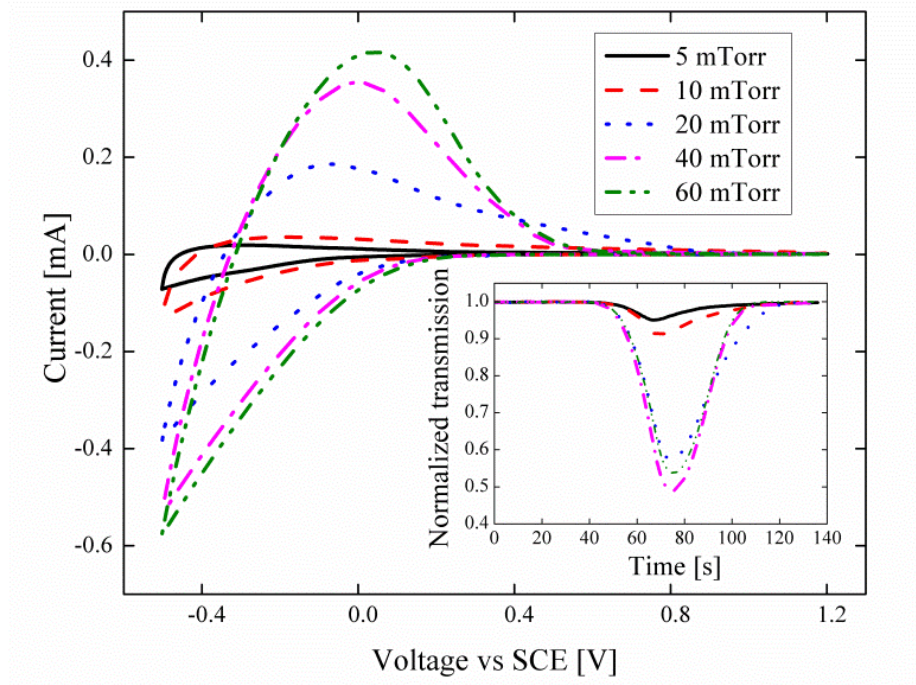


Figure 4.2 : Cyclic voltammograms (10th cycle) for a scan rate of 25 mV/s (inset: normalized transmission at 550 nm) for WO₃ deposited at different pressures.

First of all, one can observe that P has a direct impact on the amount of inserted charge per surface area and thus on the intercalation level. In fact, a net change in behavior is observed when depositing at pressures higher than 10 mTorr; the 5 and 10 mTorr samples being too dense to allow for a significant charge insertion (see q_{ins} calculated from the negative part of the CV curve in Figure 4.2) and for a high intercalation level ($x \propto q_{\text{ins}}/P$). Likewise, these two regimes (below and above 10 mTorr) are evident from the $\Delta T_{550 \text{ nm}}$ standpoint (see the inset of Figure 4.2). These properties can be explained by considering that the more "open" microstructure of the porous films allows for easier and faster intercalation of charges, as reflected by the diffusion coefficient of hydrogen cations (D_+ in Table 4.2) calculated with the Randles-Sevcik equation:

$$i_p = 0.4463 n_e F A c_s \sqrt{\frac{n_e F v D_+}{RT}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

where i_p is the peak anodic current, n_e is the number of electrons taking part in the electrochemical reaction, F is the Faraday constant ($9.65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$), A is the working electrode area (0.59 cm^2), c_s is the solution concentration ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$), v is the scan rate (25 mV/s), R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) and T the ambient temperature (300 K). Also note that

once the peak anodic current i_p is reached, the current drops faster as the P decreases; this also correlates well with the corresponding larger D_+ values.

Table 4.2 : Electrochromic properties for the 10th cycle of WO₃ films deposited at various pressures.

Pressure [mTorr]	q_{ins} [mC/cm ²]	x [%]	D_+ [cm ² /s]	$\Delta T_{550 \text{ nm}}$ [%]	$CE_{550 \text{ nm}}$ [cm ² /C]	$q_{\text{ext}}/q_{\text{ins}}$ [%]	τ_{sw} [s]	Switching speed [%/s]
5	1.2	2.2	5.8E-11	5 ± 1	46 ± 2	68	15 ± 1	-
10	2.3	5.1	2.1E-10	9 ± 1	40 ± 1	86	32 ± 1	-
20	8.4	21.7	5.5E-09	42 ± 1	65.1 ± 0.6	92	37 ± 1	1.3 ± 0.1
40	12.3	24.5	2.0E-08	54 ± 1	58.0 ± 0.3	96	32 ± 1	1.5 ± 0.1
60	13.9	28.6	2.8E-08	46 ± 1	44.5 ± 0.2	98	31 ± 1	1.3 ± 0.1

Using the *in situ* transmission data, one can also obtain the coloration efficiency (CE), which is given by:

$$CE = \frac{\ln(T_b/T_c)}{q_{\text{ins}}} \quad \text{Eq. 4.3}$$

where T_b is the transmission value at 550 nm in the bleached state, T_c is the transmission value at 550 nm in the colored state (see the inset in Figure 4.2), and q_{ins} (C/cm²) is the inserted charge per surface area. Table 4.2 suggests that a small change in the microstructure of the deposited films can impact the amount of charges which can effectively take part in the material's electrochromic performance. In fact, even though the largest optical modulation ΔT is obtained for films prepared at 40 mTorr ($P = 85.0\%$), the highest CE value of 65.1 cm²/C is obtained at a working pressure of 20 mTorr ($P = 87.3\%$). The CE values shown here for α -WO₃ films deposited by RF magnetron sputtering are in agreement with other published results. It is relevant to note that in general this parameter can be enhanced by the addition of Mo [36], Ni [50] or by mixing with other oxides [6].

The microstructure is also closely related to charge trapping and loss [87]. For example, at the 10th cycle, the most porous coating is the one with the highest extracted (q_{ext} calculated from the area under the positive part of the CV curve in Figure 4.2) to inserted charge ratio (98% - see

Table 4.2) while the densest has the lowest ratio of extracted to inserted charges (68%). It is also the only one for which this ratio is still increasing after the activation period, a steady state having already been achieved for all other coatings.

It is finally of interest to quantify the speed at which the optical response is modulated (Figure 4.2). In this work, the switching speed is defined as the ratio between a fixed ΔT of 42 % and the time it takes to reach it. This particular value of 42 % is the minimum value of contrast for the coatings deposited at 20, 40 and 60 mTorr. From Table 4.2, one can see that the switching speed is essentially the same for all these samples. The switching time, τ_{sw} , is typically defined as the time to reach 90% of the maximum transmission modulation [90]; the values of τ_{sw} obtained for our samples are also shown in Table 4.2. In this particular case, the 20 mTorr film possesses a slightly longer switching time.

4.4.2.2 ISE – dispersion curves of intercalated H_xWO_3 films

In situ spectroscopic ellipsometry (ISE) measurements were carried out during chrono-amperometry (CA) cycles in order to obtain the dielectric functions for different intercalated states of H_xWO_3 . The resulting current evolutions are used to calculate the amount of inserted charge (q_{ins}), the intercalation level (x) as well as the ratio of extracted to inserted charge (q_{ext}/q_{ins}) (see Figure 4.3 for three different bias voltage values). One can notice the same tendencies as in the previously presented CV measurements (Figure 4.2), i.e., both q_{ins} and q_{ext}/q_{ins} are increasing with a decreasing P value.

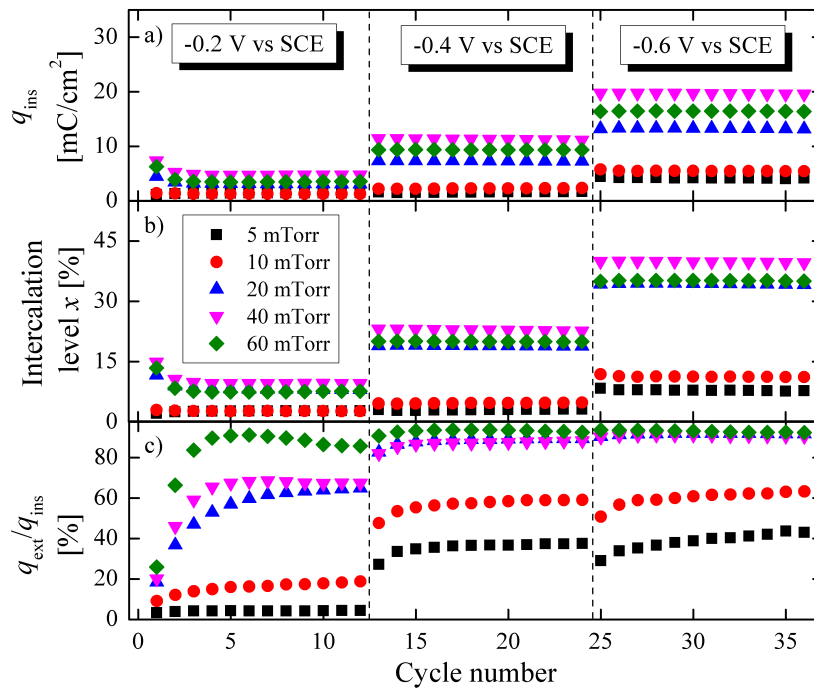


Figure 4.3 : (a) Inserted charge density, (b) intercalation level, and (c) ratio of extracted to inserted charge for 36 CA cycles.

One can observe that, in contrast to the CV measurements, the $q_{\text{ext}}/q_{\text{ins}}$ values are significantly lower (see Figure 4.3c) for all samples. This clearly shows that the manner in which the potential is applied is critical; a cyclic scan being less aggressive than the application of a step potential. In fact, immediately applying a relatively high voltage may force a large amount of ions to enter the film and potentially locally increase the intercalation level above its reversible limit [86], thus leading to a more pronounced loss of charge. These ions may then participate in side-reactions, or even begin to populate deep (irreversible) trapped sites leading to a faster degradation of the film [87].

Applying a bias voltage of -0.6 V vs SCE for 60 s for cycles 24 to 36 allows access to a wider range of intercalated WO_3 states (Figure 4.3) for which the optical properties are then obtained. In order to derive the dispersion curves of each sample at different coloration stages, one must of course develop an adequate ellipsometric model. This model included a Tauc-Lorentz and a Lorentz oscillator to account for the UV absorption, as well as a Lorentz oscillator situated at $\sim 1 \mu\text{m}$ to account for the modulation in absorption due to the intervalence charge transfer. Note that each sample was pre-modeled before proceeding to the CA test; this included the float glass substrate, ITO electrode and as-deposited WO_3 . Figure 4.4 shows the dispersion curves for the

films prepared at 5, 20 and 60 mTorr as well as the evolution of the intercalation level with respect to time in the insets. During coloration, the real part of the refractive index drops in the visible while the extinction coefficient increases (owing to the Kramers-Kronig consistency).

Note that the obtained dispersion curves are consistent with what was previously shown for evaporated α -WO₃[28]. Transforming the WO₃ modeled-layer into an effective medium approximation (EMA consisting of colored and bleached material, as was done in [79]) or into a graded layer did not improve the fits (lower the MSE).

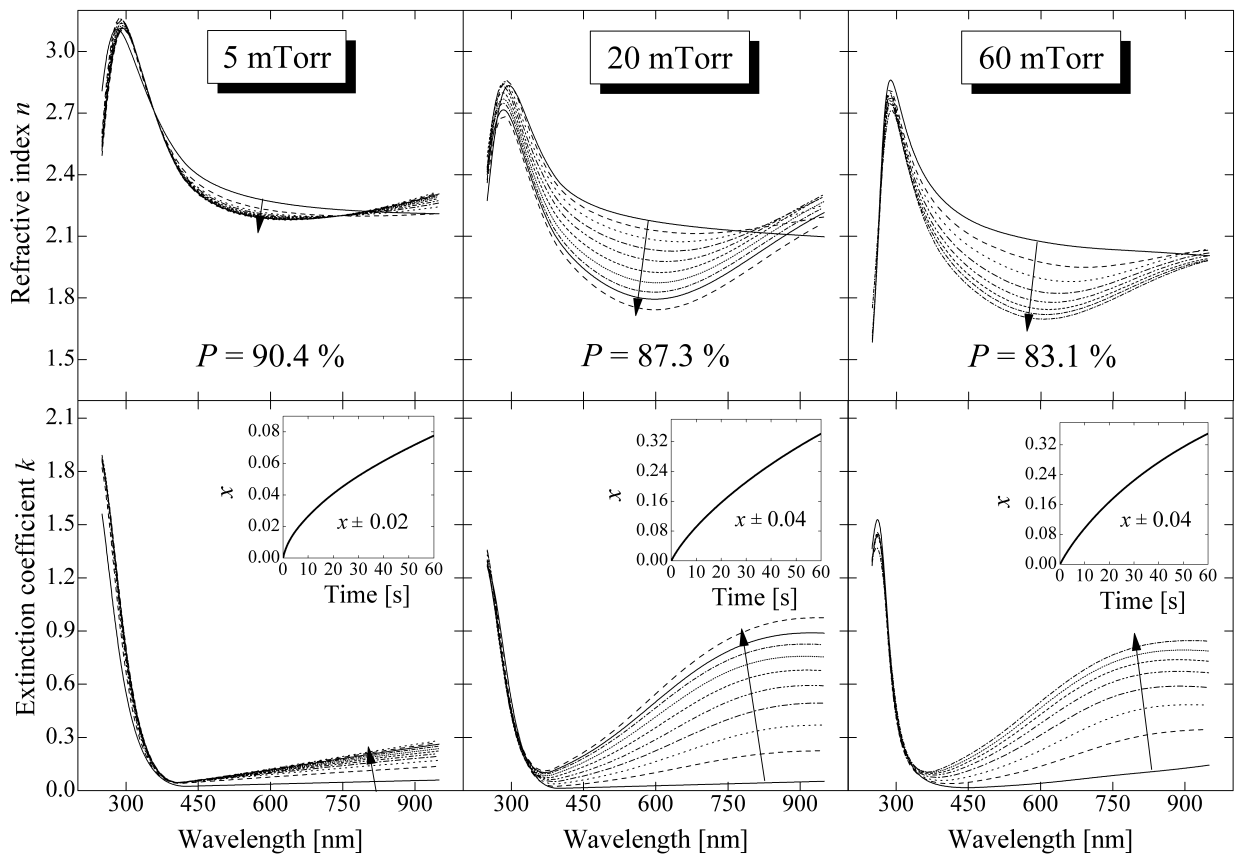


Figure 4.4 : Dispersion curves (n & k) for the 5, 20 and 60 mTorr samples. The insets contain the evolution of x vs time during coloration when passing from 1.0 to -0.6 V vs SCE. The dispersion curves are separated by a Δt of ~ 8 s.

Furthermore, it may seem surprising that a single Lorentz oscillator was sufficient to model the ellipsometric data in the colored states. Indeed, as has been discussed in the literature, the observed modulation in absorption of WO₃ can be associated with the cumulative effect of electronic transitions between different oxidation states of tungsten atoms; i.e. due to electrons

hopping from W^{6+} to W^{5+} states, from W^{6+} to W^{4+} states, and, although less common for low x values, from W^{5+} to W^{4+} states [42]. In this respect, employing the statistical model developed by Berggren *et al.* [42], we can calculate for an intercalation level of 35 %, which is the maximum x value obtained during our measurements, the transition probabilities between W^{6+} to W^{5+} , W^{6+} to W^{4+} and W^{5+} to W^{4+} sites as 87 %, 9 % and 4 %, respectively. This is therefore in accordance with our results where a single broad Lorentzian oscillator associated with W^{6+} to W^{5+} transitions and centered in the near-infrared was sufficient to fit our ellipsometric data.

4.4.2.3 ISE - residual absorption during cycling

In order to confirm that the dispersion curves shown in Figure 4.4 are valid, we performed a reverse calculation. Specifically, we calculated the transmittance (with the use of *OpenFilters* [91]) using the modeled optical properties to obtain the corresponding CE values. The results could then be compared, for the same intercalation levels, to what was previously obtained by the CV measurements. By doing so, the CE values obtained with ISE are 44 ± 9 and 32 ± 3 cm^2/C for the 5 and 60 mTorr samples, respectively. These values are fairly close to those obtained with the more standard CV measurements (46.0 ± 2.0 and 44.5 ± 0.2 cm^2/C for the 5 and 60 mTorr samples, respectively). The origin of the deviations between the values extracted from these two different techniques is multi-fold. The main disparity arises from the different electrochemical dynamics occurring in CV and in CA, but other possible (however, less important) factors may include small dissimilarities in calculated x values, the evaluation of the exposed surface area, and the evaluated T_c and T_b values (limited by the Ψ & Δ acquisition time of the RC2 ellipsometer; $\Delta t = 2$ s).

Moreover, the consistency between the two CE values is near perfect for the most dense sample. This is believed to be due to a less pronounced initial absorption (Figure 4.4 – cycle 36 at $t = 0$ s) when compared with the most porous coating. Indeed, the initial k value is non-negligible when one compares it to the as-deposited k values ($k < 10^{-4}$). This is most probably due to charges that have not been completely extracted during the preceding coloration/bleaching cycles. As previously discussed, CA is more aggressive than CV and gives rise to lower $q_{\text{ext}}/q_{\text{ins}}$ ratios (Figure 4.3c). Although, a priori, the extinction coefficient is higher for the more porous sample, the ratios between the initial and final k values for the 5 and 60 mTorr samples are of 22 % and

15 %, respectively. Therefore, the relative residual absorption is more pronounced for the denser samples owing to their lower $q_{\text{ext}}/q_{\text{ins}}$ ratio (see Figure 4.3c).

The increase in k at 900 nm is also shown for all samples as a function of time (see Figure 4.5a) for the 36th CA cycle. Again, two regimes are observed for films deposited at pressures below and above 10 mTorr. Following the work done by Bange [28] and Yamada *et al.* [73], the k values are also plotted versus x (Figure 4.5b) for the 36th CA cycle, and, as expected, a similar slope is obtained for every sample since the intervalence charge transfer is material-specific. The slope of k versus q_{ins} (not shown here) is the highest for the 20 mTorr film, in agreement with its highest CE value obtained via CV (Table 4.2). Note that the initial x is 0 as it relies on the measured current (q_{ins}) on the potentiostat/galvanostat and the charges trapped from previous cycles are not taken into account. Consequently, Figure 4.5b cannot help in quantifying the residual absorption in terms of residual trapped charges.

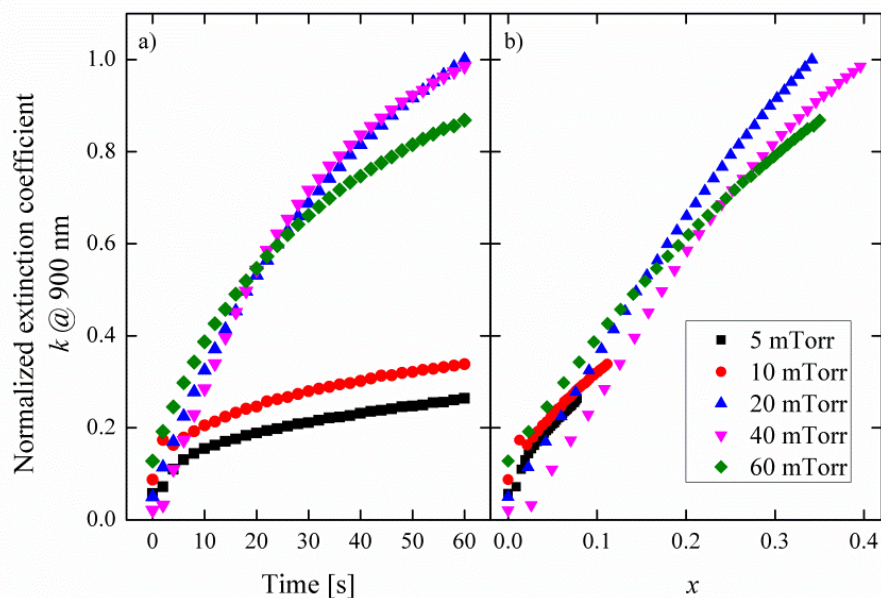


Figure 4.5 : Normalized extinction coefficient @ 900 nm for each sample (a) as a function of time and (b) as a function of the intercalation level (x) during coloration at -0.6 V vs SCE.

For the sake of corroborating the presence of residual absorption in the films as a result of electrochemical cycling, transmission monitoring was also carried out *in situ* on the 20 mTorr sample during the following CA measurements: 12 cycles between an applied cathodic potential of -0.6 V vs SCE and an anodic potential of 1.0 V vs SCE. A clear drop in the transmission

spectrum in the near-infrared centered at 1 μm was observed, thus confirming the presence of residual absorption (not shown here).

4.4.2.4 ISE - other film characteristics derived from CA measurements

By fitting the ellipsometric spectra obtained in every bleached state, other relevant properties related to the effect of electrochemical cycling can be derived. Table 4.3 shows the etch rates (in nm per cycle) for each layer and the associated increase of their respective RMS roughness. Indeed, there is a net increase in the RMS roughness due to CA and, in the case of the 5 mTorr sample, the obtained AFM values correspond very well to the values fitted to the ISE data. The match is not as good in the case of the 60 mTorr sample, but a definite increase in surface roughness is still observed. It is important to mention that both the thickness and the roughness were not strongly correlated between each other and to other fitted parameters (obtained from the correlation matrix provided by the CompleteEase software). Therefore, exposing the WO_3 films to sulfuric acid clearly leads to their dissolution and, in agreement with [75–77], this process diminishes their thickness and increases their surface roughness.

From our results obtained in the past [17], a more pronounced dissolution for more porous films was expected. Apart from the fact that most of the dissolution occurs during the first 12 cycles for coatings deposited at 20, 40 and 60 mTorr, the etch rates shown in Table 4.3 do not show any clear tendency as a function of the deposition pressure. Compared to [17], this may be due to the use of a ten times more dilute electrolyte and to an intrinsically different electrochemical process (CA instead of CV). However, one can still note that the largest changes in thickness (see thickness loss in Table 4.3) are obtained for films which may be assumed as ill-suited in terms of stability, that is either too dense and thus limiting charge insertion (thickness loss of 9.6 %) or too porous and thus more mechanically fragile (thickness loss of 8.0 %). In addition, AFM scans were carried out on the surfaces that enclosed the boundary between the exposed and the unexposed areas to observe the changes in thickness. Unfortunately, no clear steps were observed as the variation in thickness and RMS roughness is thought to be progressive on the edge of these two regions due to border effects.

Table 4.3 : Comparison between RMS roughness values determined by AFM and ISE for the 5 and 60 mTorr samples. The etch rates are also shown for each sample, according to the modeled thickness evolution.

Pressure [mTorr]	Region	RMS roughness (ISE) [nm]	RMS roughness (AFM) [nm]	Thickness [nm]	Thickness loss [%]	Etch rate (χ^2) [nm/cycle]
5	As-deposited	3	2.6	198		0.5 (1.0) ^a
	After 36 CA cycles				9.6	0.6 (0.93) ^b
		19	17.5	179		0.4 (0.97) ^c
10	As-deposited	4		159		0.3 (1.0) ^a
	After 36 CA cycles		-		5.0	0.2 (0.73) ^b
		28		151		0.2 (0.84) ^c
20	As-deposited	5		140		0.2 (0.99) ^a
	After 36 CA cycles		-		2.1	~ 0 ^b
		17		137		~ 0 ^c
40	As-deposited	4		191		0.4 (1.0) ^a
	After 36 CA cycles		-		2.6	0.1 (0.88) ^b
		22		186		~ 0 ^c
60	As-deposited	5	3.3	174		0.8 (0.98) ^a
	After 36 CA cycles				8.0	0.3 (0.85) ^b
		30	17.7	160		~ 0 ^c

^aLinear fit performed for the bleached states at +0.5 V vs SCE.

^bLinear fit performed for the bleached states at +0.75 V vs SCE.

^cLinear fit performed for the bleached states at +1.0 V vs SCE.

The dissolution of the films was also detectable by measuring the transmission spectra *ex situ* before and after electrochemical cycling (Figure 4.6). We can clearly note a shift of the interference fringes towards higher energies indicating a decrease in optical thickness. One may argue that this shift could result from a decrease in n , but the CA measurements were concluded

by the application of +1.0 V vs SCE for several minutes thereby bleaching the samples. Assuming very little changes in the refractive index in the visible, this decrease in optical thickness can then only be due to the partial dissolution of each individual layer with time. In addition, fixing the thickness and allowing the optical properties to vary was unsuccessful in fitting the transmission data.

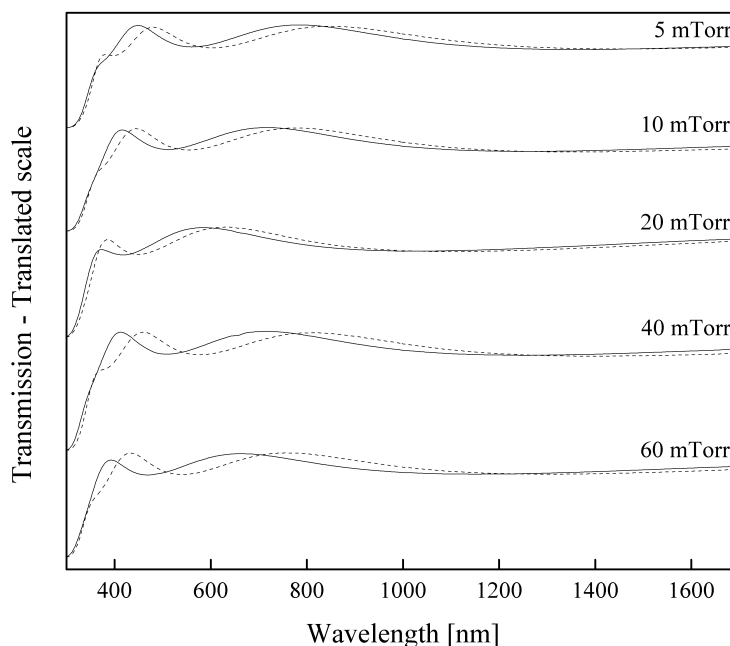


Figure 4.6 : Transmission spectra obtained *ex situ* before (dashed lines) and after (solid lines) CA measurements.

4.5 Perspectives regarding EIF

Fairly recently, the concept of electrochromic interference filters (EIF) based on a multi-layer stack consisting of high and low refractive index electrochromic materials was proposed [17]; one possible implementation of these EIFs being the enhancement of the optical transmittance of smart windows by an interference-based antireflective effect. In such a case, a single film of WO_3 could be replaced by a multilayer stack of dense WO_3 films of high refractive index and porous WO_3 films of low refractive index. However, the incorporation of dense-to-porous interfaces implies having to deal with multiple ion diffusion coefficients; the electron diffusion coefficient being less affected by the packing density [18]. Under these circumstances, predicting the optical

performance of an EIF is definitely a complicated task as charges may be unevenly distributed across the filter and thus create regions of various levels of coloration.

Having this in mind, we have approached this problem by comparing two types of bi-layer samples: configuration (a) consisting of ITO | dense WO_3 at 5 mTorr 150 W (155 nm) | porous WO_3 at 60 mTorr 100 W (161 nm), and configuration (b) being ITO | porous WO_3 at 60 mTorr 100 W (156 nm) | dense WO_3 at 5 mTorr 150 W (137 nm). CV measurements (at a scan rate of 25 mV/s from -0.5 V to 1.2 V vs SCE) combined with *in situ* transmission measurements were conducted on these two samples, respectively termed ITO|D|P and ITO|P|D (Figure 4.7).

From the CV measurements, one can clearly observe the limited electrochromic activity in the ITO|P|D sample where the overlying dense film inhibits the insertion of charges (q_{ins}) and therefore significantly limits the transmission contrast (ΔT) at 900 nm as well as the extraction of charges. In the ITO|D|P configuration, the amount of inserted charge is not limited since the overlying porous film is directly in contact with the ion reservoir, and the dense film is also seen not to affect the $q_{\text{ext}}/q_{\text{ins}}$ values (similar to what was obtained for a single 60 mTorr film; see Table 4.2).

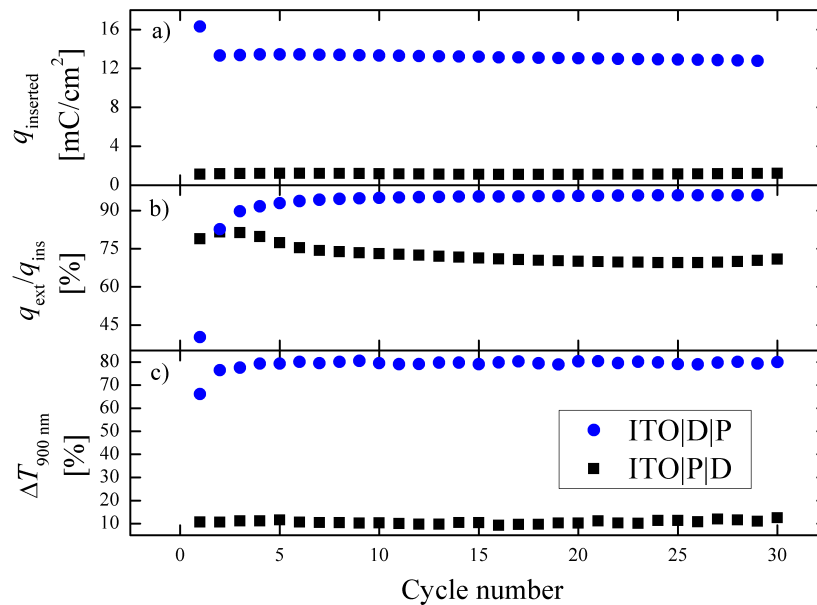


Figure 4.7 : For two tandem configurations (ITO|D|P and ITO|P|D), (a) inserted charge density, (b) ratio of extracted to inserted charge, and (c) transmission contrast ΔT at 900 nm during 30 voltammetric cycles ($v = 25$ mV/s from -0.5 V to 1.2 V vs SCE).

While the 5 mTorr coating is clearly too dense to be used in an actual EIF, it is of interest to see whether the interface between the dense and porous films impacts the coloration dynamics. Table 4.4 presents five film configurations (C-G) where the charge distribution has been selectively dispersed in either the dense or porous films. A and B are the as-deposited configurations and are shown for reference purposes. Assuming a negligible impact of the interface, charges may be assumed to distribute proportionally to each layer's optical thickness which is proportional to its density. Since the time to diffuse through 300 nm of WO_3 is of the order of a few μs ($\sim \text{thickness}^2/D_+$ [20]), and given that the thicknesses are rather similar, an equal amount of inserted charge through both layers is a plausible assumption (configuration E). If, on the other hand, the packing density of the dense layer is too high, charges could adopt one of the following arrangements: be unevenly distributed through the tandem system (C), be unable to enter the dense film (D) or, simply stay in the dense film (G). Finally, a slightly underdense layer (e.g., the result of depositing a dense film over a porous one) could let charges diffuse through it while still having a negligible electrochromic contribution (F).

Table 4.4 : Tandem configurations used in the models: A-B are fully bleached, the dense and porous films are colored unevenly in C and evenly in E, while D-F-G contain one fully bleached and one fully colored layer.

Tandem configurations		<u>Dense</u>		<u>Porous</u>	
		WO_3 (5 mTorr, 150 W)		WO_3 (60 mTorr, 80 W)	
		x [%]	$k@$ 900 nm	x [%]	$k@$ 900 nm
A	ITO D ₀ P ₀	0	0	0	0
B	ITO P ₀ D ₀	0	0	0	0
C ^a	ITO D _{0.25} P _{0.75}	7.7	0.26	27.5	0.7
D ^a	ITO D ₀ P ₁	0	0	36.6	0.84
E ^b	ITO P _{0.5} D _{0.5}	1.6	0.12	1.7	0.17
F ^b	ITO P ₁ D ₀	0	0	3.5	0.21
G ^b	ITO P ₀ D ₁	3.2	0.17	0	0

The total amount of charge is the same as obtained experimentally (from Figure 4.7a):

$$^a q_{ins} \sim 13 \text{ mC/cm}^2$$

$$^b q_{ins} \sim 1.2 \text{ mC/cm}^2$$

For each of these different scenarios, the software *OpenFilters* [91] was used to simulate the transmission spectra presented in Figure 4.8. Both the ITO film and its substrate were included in the modeling. The optical properties of water were used as the front medium for simulation purposes. The dispersion curves of the WO_3 films required for the models are interpolated (using the data in Figure 4.4) to the time at which the experimental intercalation levels (derived from the inserted charge in Figure 4.7a) were reached. From Figure 4.8, we can see that the depth distribution of the charges across the double layer configurations has a definite impact on the resulting transmission curves. For the ITO|D|P configuration, the simulated transmission contrast at 900 nm is around 70 % between curves A and C, and 66 % between curves A and D. From the experimental values in Figure 4.7c (~79 %), one can conclude that the coloration occurs mainly in the most porous film, while there may still be a small contribution from the most dense underlying layer. In the case of the ITO|P|D configuration, the experimental ΔT values are around 10 % (Figure 4.7c). The lowest contrast (ΔT value of roughly 23 %) is obtained by inserting charges only in the overlying dense film (comparing curves B and G). In that case, the disparity between the experimental and the modeled values may arise from the overestimated k values due to residual absorption (see section 4.4.2.2.2)

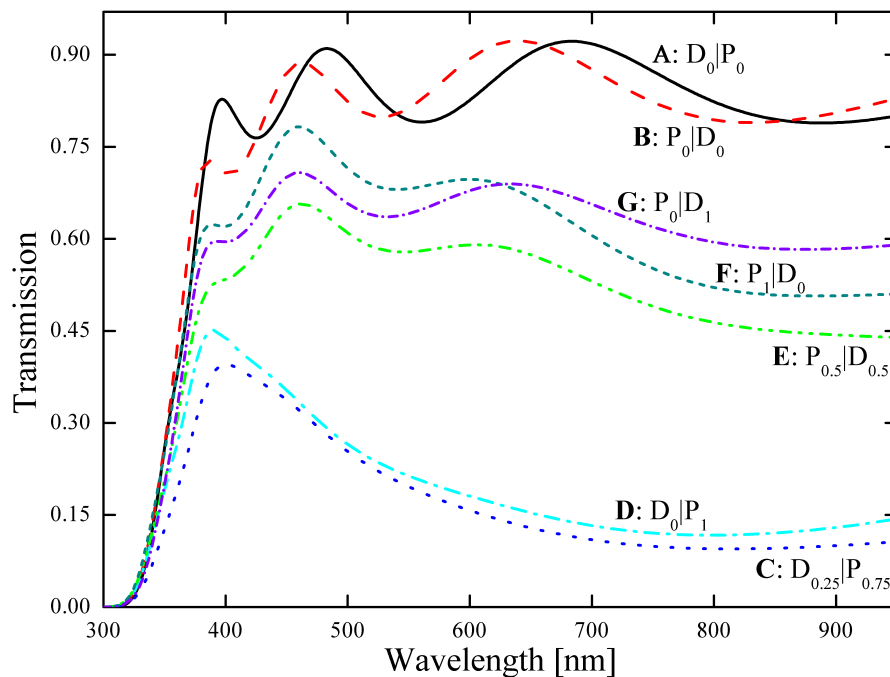


Figure 4.8 : Simulated transmission spectra at normal incidence for tandem configurations with different charge distributions.

The fact that the charge distribution clearly impacts the optical transmittance of the bi-layer systems prompted us to try and gain more insight using ISE measurements (see Figure 4.9). For both bi-layer systems, the partial dissolution of the top coating following similar etch rates as obtained for individual films (see Table 4.3) was once again noted in conjunction with a significant increase in RMS roughness.

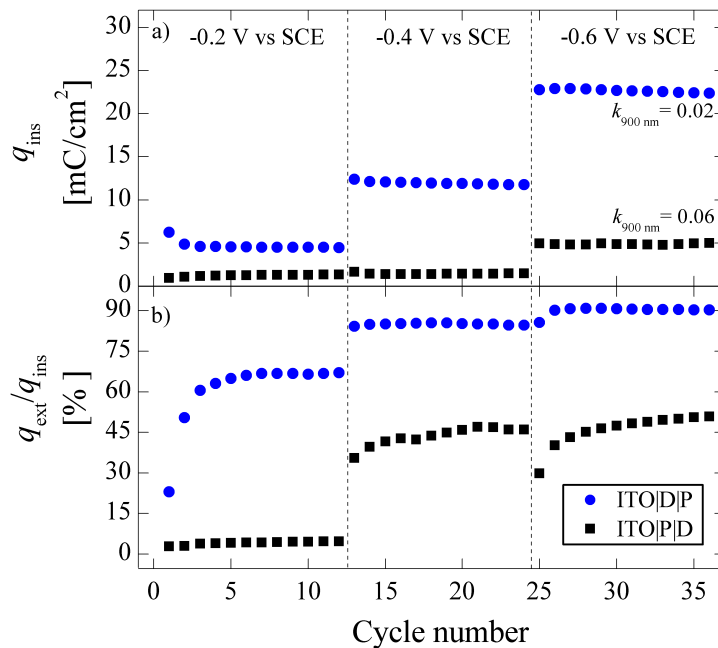


Figure 4.9 : Inserted charge density (a), and ratio of extracted to inserted charge (b) for 36 CA cycles for two tandem configurations (ITO|D|P and ITO|P|D) exposed to cycling at three subsequently increased voltages. The residual extinction coefficient at 900 nm after the 36th cycle is also indicated.

During the coloration process, in the ITO|D|P configuration, the model could only be made to fit the *in situ* data by increasing the absorption coefficient in the overlying porous film, while in the ITO|P|D configuration, the absorption could only be increased in the dense coating. These results therefore indicate that configurations D and G are the closest to the real performance. As was expected, after 36 CA cycles, the residual absorption at 900 nm was more pronounced in the ITO|P|D configuration ($k_{900 \text{ nm}} = 0.06$), once again due to charge trapping. Attempts were also made to fit the position of this residual absorption in the underlying films which could indicate charge accumulation at the interface during bleaching (due to different ion diffusion coefficients), but once again only a uniform coloration of the overlying films could be included in the models.

The modeling of the electrochromic effect in tandem configurations is clearly a complex issue. While Figure 4.8 shows that the optical performance of a multilayer stack is highly dependent on charge distribution, we have been unable to discern the presence of gradients of charge distributions in bi-layer samples. We can however assume that the addition of many dense-to-porous interfaces could only exacerbate the amount of trapped charges, as we have seen with the ISE measurements in Figure 4.9. We believe that multi-angle *ex situ* spectroscopic ellipsometry combined with reflection/transmission measurements would potentially provide additional insight.

The above-described results clearly indicate that charge diffusion through dense films during cycling is undesirable and that a more judicious electrochromic stack can be designed with the use of a thick porous film on top of an EIF that would thus allow electrons to access the bottom ITO electrode. In such a case, the top most dense film would inhibit ions from entering the underlying EIF while still allowing electron diffusion, thus ensuring the electrochromic activity by the thick overlying porous film. The underlying filter could then be based on very dense and porous electrochromic materials with a high refractive index contrast (Δn), thereby reducing the number of layers needed to enhance the interference-based effect.

4.6 Conclusions

Pure WO_3 films were deposited at various pressures using radio frequency magnetron sputtering. From the shape of the cyclic voltammograms, the amorphous nature of the films was confirmed, as well as the absence of secondary reactions. In a more porous matrix, intercalation of charges was more important and ions also diffused faster. *In situ* transmission monitoring was also carried out during CV, and, while the switching speed was constant for films deposited at 20 mTorr and above, the optimum microstructure for the charge-transfer absorption was attained at 20 mTorr (highest *CE* corresponding to a packing density of $P = 87.3\%$).

The dispersion curves of intercalated WO_3 were also obtained *in situ*: the increase in extinction coefficient being mostly dominated by the intervalence charge transfer from W^{6+} to W^{5+} sites. During electrochemical cycling, we observed a decrease of the films' thickness, as supported by *ex situ* transmission measurements. Surprisingly, this partial dissolution occurred at a similar rate for all porosity levels, with the most dense and most porous films showing a more pronounced

thickness loss. Our ISE results also showed that surface roughness increased, as further confirmed by AFM measurements. Moreover, the extraction of charges was less effective with an increased packing density and was also affected by the electrochemical conditions: charge trapping being amplified by the use of CA. This resulted in residual absorption that has been measured with ISE and confirmed by *in situ* transmission monitoring.

The n & k values obtained using our methodology were then used to model the optical performance of EIFs. Tandem configurations were tested to assess the impact of a single dense-to-porous interface; the assumption being that different cation diffusion coefficients may result in charge accumulation at the interface and that this could be detectable optically. Our simulations show a strong correlation between the position at which coloration occurs and the optical response. However, the present ISE measurements did not allow for a precise assessment of the coloration non-homogeneity in double layer systems.

Future work on individual WO_3 layers will aim at optimizing the charging conditions towards enhancing their stability over time and maximizing their switching speed. A more complex *ex situ* SE/CV approach may also be considered to characterize bi-layer electrochromic stacks.

4.7 Acknowledgements

The authors wish to thank Thomas Poirié, Simon Loquai, Soroush Hafezian, Dr. S. Habibzadeh and Dr. R. Vernhes for their insightful and valuable comments. We also show gratitude to Francis Turcot and Sébastien Chenard for their expert technical assistance and to Patricia Moraille for the AFM measurements. This work has been supported in part by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada through its Discovery and Industrial Research Chair programs.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE, PERSPECTIVES ET CONCLUSION

Dans ce dernier chapitre, les résultats principaux qui ont émergé de ce projet de maîtrise seront tout d'abord rappelés. Par la suite, une discussion générale des résultats en lien avec l'atteinte des objectifs initiaux sera mise de l'avant. Enfin, pour ultimement clore ce document, quelques avenues d'expérimentations futures intéressantes pour le LaRFIS seront évoquées en rapport aux filtres interférentiels électrochromiques ainsi qu'aux capteurs de gaz (domaine dans lequel le WO_3 est aussi largement employé).

5.1 Résultats principaux

Des couches minces individuelles de WO_3 amorphes ont été déposées par pulvérisation magnétron RF en modifiant les conditions de dépôt afin de modifier leur microstructure résultante. En augmentant la pression, la compacité du matériau a pu être variée entre 90.4 et 83.1 %, selon les mesures optiques obtenues et leur modélisation par la formulation d'EMA de Lorentz-Lorenz (voir les équations 2.12 et 4.1). Par des mesures de voltammétrie cyclique, il a pu être constaté que la quantité de pores dans la couche a un impact direct sur la diffusion ionique. En effet, trois ordres de grandeurs séparent les coefficients de diffusion pour deux matériaux possédant une différence de porosité d'environ 5 % : on passe de $5.8 \cdot 10^{-11}$ à $2.0 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s entre une pression de 10 à 40 mTorr. De plus, la microstructure étant de plus en plus ouverte à mesure que la pression dans l'enceinte de dépôt augmente, la quantité de charges insérées par unité de surface (q_{ins}), le niveau d'intercalation (x) et le ratio entre les charges extraites/insérées ($q_{\text{ext}}/q_{\text{ins}}$) ont des valeurs de plus en plus importantes. Ceci dit, une compacité P de 87.3 % (obtenue pour 20 mTorr) offre une performance optimale du point de vue de l'efficacité de coloration ($CE \approx 65$ cm^2/C). Ce même comportement a également été observé par ISE pour la couche mince déposée à 20 mTorr : pour les mêmes conditions électrochimiques (i.e., pour une tension de -0.6 V vs SCE pendant 60 s), une plus grande modulation de l'absorption (coefficient d'extinction k) a effectivement été mesurée.

De plus, le ratio des charges extraites et insérées ($q_{\text{ext}}/q_{\text{ins}}$) renseigne sur la sévérité ou l'agressivité de la méthode électrochimique. En voltammétrie cyclique, l'application de la tension est progressive tandis qu'en chrono-ampérométrie, l'application d'une marche abrupte de

potentiel contraint les ions à pénétrer en masse dans la couche, ce qui favorise la perte de charges. De ce fait, les charges «piégées» contribuent alors à de l'absorption résiduelle et cela a pu être observé et quantifié. Pour une même quantité de charges insérées, plus la perte de charges est élevée (faible valeur de $q_{\text{ext}}/q_{\text{ins}}$) et plus l'absorption optique résiduelle est importante.

En effet, lors des mesures chrono-ampérométriques, l'ellipsométrie spectroscopique *in situ* a permis de confirmer que le piégeage de charges entraîne de l'absorption résiduelle. Celle-ci résiste à la décoloration subséquente et l'état suivant n'est donc plus complètement incolore. Aussi, les mesures *in situ* ont permis de quantifier la dissolution des couches minces individuelles : ce processus engendre simultanément une hausse significative de la rugosité de surface et une diminution de l'épaisseur. Des mesures de microscopie à force atomique ont permis de confirmer la hausse significative de la rugosité RMS, tandis que des mesures de transmission *ex situ* ont certifiées la perte d'épaisseur. L'ellipsométrie spectroscopique *in situ* a également été employée pour obtenir les courbes de dispersion du WO_3 à différents niveaux de coloration ce qui permet la modélisation de la réponse optique d'empilements multicouches simples.

Finalement, l'impact d'une interface (changement dans le coefficient de diffusion des protons entre deux couches) a été évalué par une méthodologie inspirée des travaux antérieurs [17,18]. L'ellipsométrie *in situ* a permis de compléter l'analyse de configurations tandem (ITO|D|P et ITO|P|D). Dans les deux cas, la couche dense employée (5 mTorr à 150 W) inhibe complètement l'insertion de charges. Les mesures *in situ* ont authentifié les tendances observées par voltammétrie cyclique. Ceci a d'ailleurs été confirmé par des simulations optiques sur *OpenFilters* [91] en utilisant les courbes de dispersion obtenues pour les couches individuelles.

5.2 Discussion générale

Les résultats présentés dans ce mémoire et dans l'article ouvrent la porte sur d'autres aspects intéressants qui méritent d'être étudiés plus en profondeur. En effet, il serait intéressant de mener une série de mesures sur des échantillons déposés à des pressions intermédiaires entre 10 et 40 mTorr (par exemple, à chaque tranche de 2-3 mTorr). Ceci permettrait de cibler avec une meilleure résolution les changements microstructuraux et de les corrélérer avec la performance électrochromique. À ce propos, il serait pertinent de réaliser, en fonction de la compacité : des mesures poussées en porosimétrie pour obtenir la distribution de pores ouverts/fermés (tel

qu'effectuées par Vernhes *et al.* pour des couches minces de nitrure de silicium [92]) ou encore des mesures d'angles de contact pour déterminer si les tensions de surface des couches altèrent l'insertion de l'électrolyte et affectent ainsi la performance électrochromique.

D'un autre côté, il a été observé que la nature d'une recette électrochimique employée (chrono-ampérométrie versus voltammétrie cyclique) a un impact direct sur la perte et le piégeage de charges. Au vu de ces résultats, il serait intéressant de mener une étude systématique plus globale sur la façon d'appliquer la tension pour minimiser cet effet et ainsi prolonger la durabilité à long terme d'un dispositif. Un article récent optimise justement l'algorithme d'application de très courtes impulsions de surtensions afin d'augmenter la durée de vie et la rapidité de modulation de leurs dispositifs [93]. À cet effet, l'article de Pehlivan *et al.* [94] propose également d'appliquer une tension nulle suite à la coloration pour permettre au matériau de se «relaxer».

Tel que discuté dans ce mémoire, l'ellipsométrie a été largement employée *in situ* durant des cycles de coloration/décoloration. Ceci dit, il s'agit d'une technique très souvent employée pour observer la croissance de couches minces. Au LaRFIS, un ellipsomètre (modèle M-2000 de J.A. Woollam Co.) est justement déjà installé pour suivre *in situ* la croissance de couches minces déposées par pulvérisation DC et RF (précisément sur le système de dépôt CMS-18 de la compagnie Kurt J. Lesker). Il serait donc intéressant et facilement réalisable de déposer du WO_3 tout en admettant un flux d' H_2 dans l'enceinte de dépôt [73]. En y insérant l'hydrogène en quantité variable à des positions spécifiques dans une couche mince individuelle, ou encore en l'exposant à un plasma d' H_2 après le dépôt, la réponse ellipsométrique pourrait être enregistrée en temps réel sans avoir recours à un milieu électrolytique liquide.

Il serait tout aussi intéressant de savoir s'il peut y avoir des gradients de concentrations de charges à l'intérieur d'empilements multicouches. Advenant le cas où les ions puissent migrer d'une couche dense vers une couche poreuse lors de la coloration, ils devront ensuite passer d'une région de diffusion rapide à diffusion lente durant le processus inverse de décoloration. Dans cette éventualité, il est alors possible que, lors de la décoloration, une distribution des charges non-uniforme se développe à l'intérieur de l'empilement affectant directement les propriétés optiques résultantes. Dans une structure constituée de plusieurs dizaines de couches minces, les multiples interfaces entre les couches denses et poreuses exacerberaient la manifestation de charges d'espace.

La spectroscopie par impédance électrochimique (EIS) est une technique qui pourrait être intéressante à cet effet. Il s'agit d'une méthode électrochimique où un potentiel alternatif est appliqué autour d'une tension cible, à des fréquences allant typiquement des mHz aux MHz. En ajustant les données expérimentales à un circuit équivalent (le circuit de Randles modifié est souvent utilisé pour le cas du WO_3 [22]), ceci permet d'obtenir de l'information quantitative sur la double-couche de Helmholtz, la résistance de l'électrolyte, la résistance au transfert de charges à l'interface électrolyte- WO_3 et, surtout, la diffusion des ions au sein du matériau. À l'aide de cette méthode, l'effet des multiples interfaces pourrait donc être potentiellement caractérisé. En outre, en appliquant une tension AC autour d'un potentiel anodique et d'un potentiel cathodique, il est possible de comparer l'influence de l'intercalation sur les paramètres utilisés dans le circuit équivalent [95,96]. D'après la littérature, la spectroscopie par impédance électrochimique peut également être utilisée pour suivre la dégradation des couches minces durant l'insertion et l'extraction de charges. La réponse en impédance étant beaucoup plus sensible (surtout pour les basses fréquences) que l'évolution des propriétés optiques, cette technique est prometteuse pour optimiser la durabilité à long terme de couches minces électrochromiques [97].

5.3 Perspectives

5.3.1 Filtres électrochromiques

Tel qu'indiqué au Chapitre 1, les filtres interférentiels électrochromiques ont inspiré les travaux effectués dans le cadre de ce projet. Il s'agit de structures multicouches potentiellement intéressantes pour des fenêtres actives ou encore pour des dispositifs de sécurité [17–19]. Leurs propriétés optiques sont modulables dans le visible et le proche infrarouge de par l'utilisation de matériaux actifs, tout en offrant aussi une flexibilité par rapport à la réponse en transmission/réflexion en ajustant stratégiquement les épaisseurs de chaque couche de l'empilement. Par exemple, il est possible de concevoir un filtre électrochromique antireflet et cette avenue sera discutée à la section 5.3.1.1. Par la suite, une autre possibilité consiste à s'inspirer des structures diélectrique-métal-diélectrique (DMD) en utilisant le WO_3 de part et d'autre d'une fine couche métallique. Ce type d'architecture peut servir comme électrode transparente électrochromique qui reflète la radiation IR dans les états transparents et dont la

transmission peut être modulée. Ces configurations seront quant à elles exposées à la section 5.3.1.2.

5.3.1.1 Revêtement multicouches antireflet

La structure habituelle d'une fenêtre électrochromique a été vue à la Figure 2.9. Par exemple, une architecture de type «rocking-chair» peut être conçue de telle sorte qu'elle bénéficie de l'électrochromisme anodique de l'oxyde de Ni et de l'électrochromisme cathodique de l'oxyde de W [8,24] (voir la Figure 5.1). En effet, lors de l'application d'une tension positive/négative, les charges (souvent pré-insérées dans la couche de WO_3 durant le dépôt) se déplacent en colorant/décolorant les deux couches minces d'une manière simultanée; le contraste entre les états transparents et colorés est alors accentué. De plus, le dispositif adopte une coloration plus neutre étant donné la complémentarité chromatique entre le brun du NiO et le bleu du WO_3 .

Il serait donc possible de remplacer les couches électrochromiques individuelles par des filtres interférentiels constitués de couches actives denses (hauts indices) et poreuses (faibles indices), tel que schématisé à la Figure 5.1. Ainsi, avec un grand contraste d'indice entre la couche la plus dense et la plus poreuse ainsi qu'en ajustant judicieusement les épaisseurs (grâce à *OpenFilters* [91], pour ne nommer que celui-ci), l'effet antireflet peut être optimisé dans le visible (i.e., le facteur de transmission optique dans le visible est maximal), augmentant du même coup l'efficacité de coloration du dispositif.

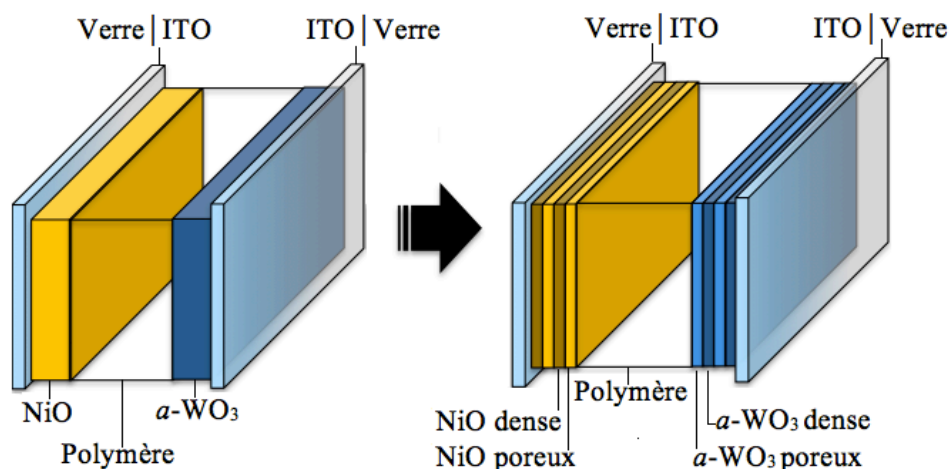


Figure 5.1 : Transformation des couches électrochromiques individuelles d'un dispositif électrochromique en empilement multicouches.

Lors de l'analyse des données acquises par ellipsométrie *in situ* dans le cadre de ce projet, il est à remarquer qu'aucune coloration n'a pu être incorporée dans la couche poreuse (pour la configuration tandem ITO|P|D) ni dans la couche dense (pour la configuration tandem ITO|D|P). Une couche encore plus compacte pourrait être synthétisée par RFMS à plus haute puissance, à plus basse pression, en appliquant une tension de polarisation, en chauffant durant le dépôt ou en effectuant un recuit; le WO_3 polycristallin n'étant pas un aussi bon conducteur ionique. Cette couche «ultra-dense» servirait alors à empêcher les ions d'accéder aux couches sous-jacentes. Ainsi, la configuration schématisée à la Figure 5.2 permettrait de maintenir un contact électronique jusqu'à l'ITO, de combiner une bonne valeur de CE et d'incorporer un design optique sans avoir à conjuguer avec les effets néfastes des interfaces, car la couche ultra-dense servirait de barrière de protection ionique. En effet, la seule couche active serait celle du dessus constituée d' $\alpha\text{-WO}_3$ optimal (par exemple, celle déposée par RFMS à 20 mTorr et 150 W).

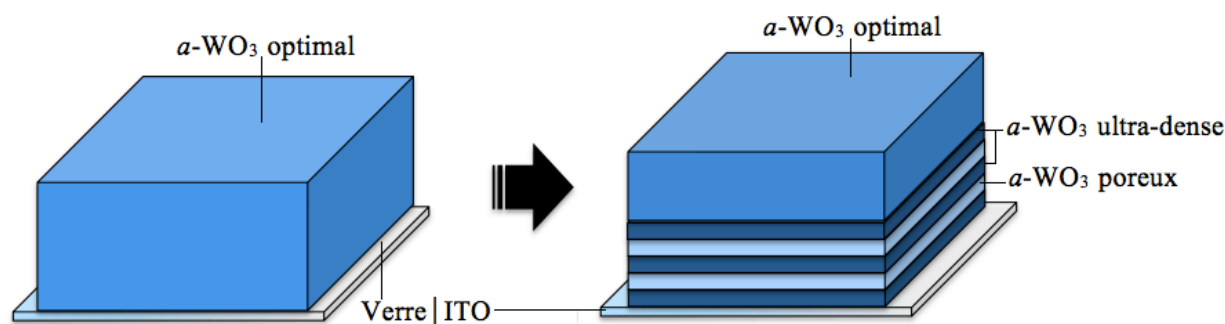


Figure 5.2 : Couche électrochromique simple versus empilement électrochromique protégé par une couche ultra-dense.

Par contre, comme mentionné précédemment, la réponse optique est influencée par la distribution des ions dans le revêtement, tout comme sa performance à long terme. Toutefois, étant donné qu'une couche trop dense envenimerait le piégeage des charges, il est nécessaire d'abaisser l'indice du matériau dense et aussi celui de la couche poreuse afin de maintenir un bon contraste d'indice et limiter le nombre total de couches nécessaires. Ceci dit, la pulvérisation magnétron RF utilisée dans ce projet de maîtrise ne permet pas d'obtenir des couches ayant une très faible compacité pour un laps de temps qui n'est pas démesuré; l'évolution de la porosité avec la pression atteint effectivement un plateau. Par exemple, un taux de dépôt de $0.1 \text{ \AA/s}$ est obtenu à

60 mTorr et 80 W de puissance (voir Table 4.1). Il faut donc se tourner vers d'autres alternatives pour diminuer la compacité.

La technique de dépôt à incidence rasante (GLAD) peut être utilisée pour fabriquer des couches ultra-poreuses. Encore une fois, le LaRFIS est outillé pour synthétiser des échantillons par cette méthode. Contrairement à un dépôt réalisé à incidence normale, la technique GLAD se réalise à un angle typiquement au-delà de 70° entre la source de particules et la normale au porte-échantillon pour favoriser l'effet d'ombrage [98]. Ainsi, les matériaux électrochromiques bénéficieraient d'une surface spécifique importante qui leur confèrerait une efficacité de coloration accrue (voir [99–103] pour le WO_3 et [104,105] pour le NiO). Certes, les couches minces fabriquées par GLAD n'ont pas d'aussi bonnes propriétés mécaniques, cependant, celles-ci étant encapsulées dans un ECD, leur durée de vie ne devrait pas en être affectée à ce point.

Afin de réduire l'indice de réfraction des couches poreuses, une alternative au dépôt à incidence rasante consiste en l'utilisation de matériaux composites formés de WO_3 et de SiO_2 qui peuvent être synthétisés, par exemple, par co-pulvérisation magnétron RF (voir à ce sujet [18] effectué au LaRFIS). En mélangeant le WO_3 au SiO_2 , le matériau résultant possède un indice de réfraction plus faible de telle sorte que le contraste d'indice entre la couche dense et composite soit plus élevé, le nombre de couches/interfaces étant conséquemment réduit. Il existe un seuil maximal de concentration de SiO_2 qu'il ne faut pas dépasser, sans quoi l'effet électrochromique disparaît complètement. Selon [18], une composition limite de $(\text{WO}_3)_{0.09}(\text{SiO}_2)_{0.91}$ est nécessaire pour garantir la modulation des propriétés optiques. Avec la composition optimale de $(\text{WO}_3)_{0.29}(\text{SiO}_2)_{0.71}$, l'indice de réfraction à 550 nm tourne autour de 1.65, ce qui en fait un excellent candidat comme matériau à faible indice. Malgré cela, il peut tout de même y avoir des problèmes à cause des interfaces et donc, une couche ultra-dense peut aussi être utilisée dans ce cas-ci.

De surcroît, une étude systématique sur l'impact des interfaces mérite d'être exécutée prochainement. Par exemple, ceci serait possible en fabriquant et en caractérisant différentes structures multicouches qui contiennent la même quantité de WO_3 , mais avec un nombre distinct de couches. Autrement dit, en diminuant de plus en plus la compacité des couches minces électrochromiques, mais en conservant toujours la même épaisseur optique de l'empilement complet, l'effet de l'amplitude et du nombre d'interfaces peut être déterminé. De plus, tant qu'à

augmenter le nombre de couches, il serait intéressant d'augmenter de plus en plus la périodicité jusqu'à enlever «complètement» les interfaces et ainsi créer un gradient progressif de WO₃ dense vers du WO₃ poreux. Pour ce faire, on peut effectivement penser à automatiser une pulvérisation en diminuant graduellement la puissance, en diminuant progressivement la tension de polarisation à puissance fixe, ou encore en augmentant lentement la pression dans l'enceinte de dépôt. La Figure 5.3 présente cette dernière perspective.

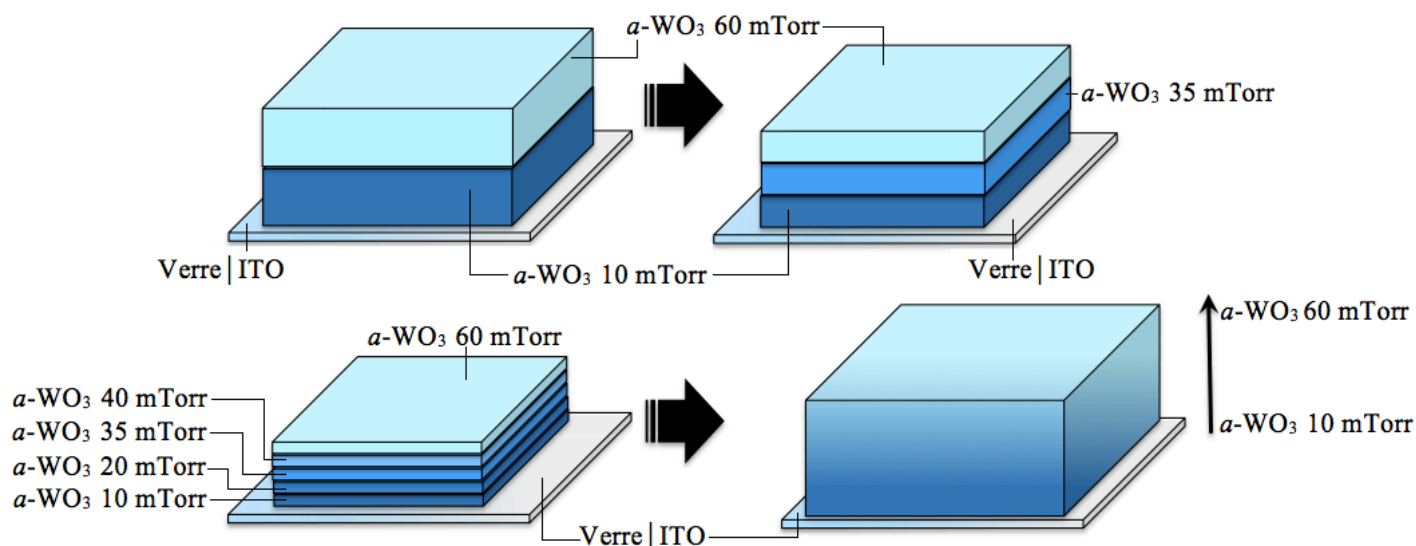


Figure 5.3 : Étude méthodique sur l'effet des interfaces. Augmentation graduelle du nombre d'interfaces entre une couche dense ($a\text{-WO}_3$ 10 mTorr) et poreuse ($a\text{-WO}_3$ 60 mTorr) jusqu'à l'obtention d'un gradient microstructural.

5.3.1.2 Réflecteur modulant

Une autre avenue intéressante consisterait à remplacer les couches conductrices transparentes (i.e., ITO) par un empilement diélectrique-métal-diélectrique (DMD). Ces empilements possèdent des propriétés optiques et électriques avantageuses [106] tout en étant moins fragiles [107]. Aussi, lorsqu'une couche purement métallique (plutôt qu'un oxyde) est en contact avec une couche mince électrochromique de WO_3 , les processus de coloration/décoloration sont plus rapides : la barrière d'activation électronique étant de moindre amplitude à l'interface WO_3 – électrode. À cet effet, le papier de Ostermann *et al.* compare la performance du WO_3 déposé sur l'ITO avec celle du WO_3 déposé sur une couche mince d'Ag [108].

Les matériaux utilisés autour du métal doivent posséder la bonne épaisseur et un indice de réfraction de telle sorte que la réflectance de la couche métallique soit minimisée. L'utilisation du WO_3 comme diélectrique à haut indice de réfraction permet de combiner un comportement électrochromique à un empilement DMD tout en agissant comme électrode transparente. Un dispositif $\text{WO}_3\text{-Ag-WO}_3$ en est un exemple où la couche métallique est formée d'Ag. Dans l'état transparent, l'indice de réfraction du WO_3 est plus élevé et, par interférences destructives, les rayons réfléchis aux interfaces air- WO_3 et $\text{WO}_3\text{-Ag}$ s'annulent; l'effet antireflet y est alors optimal [109]. Dans l'état coloré, l'indice réel du WO_3 diminue et la réflectivité de la couche métallique d'Ag n'est pas autant atténuée; ceci augmente conséquemment le contraste et l'efficacité de coloration de l'empilement (un CE de $136 \text{ cm}^2/\text{C}$ est d'ailleurs obtenu dans le travail de Li *et al.* [107] sans pour autant y être expliqué). Cette performance accrue a d'ailleurs pu être rapidement simulée grâce aux courbes de dispersion obtenues durant ce projet. Il s'agit donc définitivement d'une avenue à investiguer dans un futur rapproché.

L'article de Leftheriotis *et al.* [109] étudie l'effet de l'épaisseur de la couche active du dessus afin d'empêcher l'électrolyte d'accéder à l'Ag pour ainsi protéger celle-ci d'une dégradation trop rapide [106,109]. L'article de Koubli *et al.* [110] du même groupe s'intéresse aussi à limiter la dégradation de l'Ag en augmentant les épaisseurs de WO_3 et en restant sous un seuil critique de charges insérées où la couche métallique commence à interagir avec l'électrolyte. Ceci dit, l'approche suggérée à la Figure 5.2 s'inscrit dans le même ordre d'idées (i.e., l'utilisation d'une barrière ionique) et l'expertise du LaRFIS est au rendez-vous pour explorer cet aspect.

5.3.2 Détecteurs de gaz

Dans ce mémoire, le WO_3 a été sollicité pour ses propriétés optiques modulables lors de l'insertion de protons. Ceci nous indique que ce matériau peut être utilisé comme capteur à hydrogène. En d'autres termes, il peut être utilisé comme senseur chemirésistif à l'état solide puisque lorsqu'un gaz s'y adsorbe en surface, sa résistivité change. Le WO_3 a été effectivement employé pour détecter le H_2 , NH_3 , le CS_2 , le monoxyde de carbone (CO), le H_2S , le CH_3CN , l'ozone (O_3) et les oxydes d'azote NO et NO_2 [111]. Le papier de Wisitsoorat *et al.* [112] compare justement la performance de nanotiges de WO_3 fabriquées par GLAD avec celle d'une couche mince plus classique face à l' H_2 . Sous la forme de nanotiges, la surface accessible au gaz étant de loin supérieure, la détection de l' H_2 se fait d'une manière beaucoup plus rapide et la modulation de l'absorption est plus prononcée. Similairement, Moon *et al.* compare la sensibilité pour des couches minces et des nanocolonnes de WO_3 pour la détection du NO_2 [113]. La réponse des nanostructures est près de trois ordres de grandeur supérieure à la réponse d'une couche mince, et ce, pour des concentrations de quelques ppm de NO_2 . Le grand ratio surface/volume en est le principal responsable.

Pour contempler davantage l'intérêt d'augmenter la surface spécifique du matériau, l'équipe de Shim *et al.* a déposé du WO_3 , puis une fine couche métallique (Pd , Ag et Au) sur des sphères de polystyrène. Celles-ci sont enlevées subséquemment par un recuit à $550\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui ne laisse que des «nanoigloos» décorés par des nanoparticules de métaux nobles [114]. L'ajout des nanoparticules métalliques catalyse la dissociation des molécules qui s'adsorbent sur les nanostructures, ce qui accroît davantage la sensibilité du mécanisme de détection.

Le travail récent de Vernhes *et al.* [92] sur des capteurs de gaz basés sur du Si_3N_4 nanoporeux sensibles à l'air, à l'éthanol et au NH_3 montre que le LaRFIS possède, d'une part, les installations et, d'autre part, l'expertise pour mesurer et tester les propriétés chemirésistives du WO_3 .

5.4 Conclusion

D'après les résultats faisant l'objet de ce mémoire, le travail réalisé par ellipsométrie spectroscopique *in situ* permet de suivre et de comprendre le processus de coloration pour des couches minces électrochromiques. De ce fait, la méthodologie de travail et d'analyse qui a été développée permet d'obtenir les propriétés optiques du WO_3 coloré et de les intégrer dans le

design de filtres interférentiels électrochromiques. L'étude de configurations tandem par électrochimie et par des simulations optiques a mis en évidence la problématique d'une interface d'une couche poreuse à dense. À cet égard, aucun gradient de concentration n'a été décelé par ellipsométrie *in situ*. Cette méthode peut potentiellement ne pas être suffisamment sensible pour les discerner, auquel cas des mesures de réflexion/transmission à de multiples angles pourraient aider, ou alors ceci peut être dû à la compacité trop importante de la couche dense qui empêche l'insertion d'une grande quantité de charges.

À la lumière des perspectives présentées ci-dessus, il est clair que le WO_3 a un potentiel important dans divers domaines, que ce soit au niveau des fenêtres intelligentes, des dispositifs de sécurité ou encore des détecteurs à gaz à l'état solide. Il serait intéressant de les approcher sous l'angle de la nanostructuration. L'augmentation du ratio surface/volume peut effectivement accroître significativement les propriétés électrochromiques du WO_3 ainsi que ses propriétés chemirésistives lors de l'adsorption de molécules environnantes. Enfin, il est prometteur d'aborder les travaux sur les matériaux actifs conjointement avec les activités actuelles du LaRFIS, particulièrement celles qui portent sur l'optimisation d'un patron de croissance fait de nanobilles ou encore celles axées sur la synthèse de nanoparticules.

LISTE DE RÉFÉRENCES

- [1] L. Thompson, "Climate change: The evidence and our options," *The Behavior Analyst*, vol. 2, pp. 153–170. 2010. [En ligne]. Disponible : <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/pmc2995507/>.
- [2] C.G. Granqvist, "Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices," *Thin Solid Films*, vol. 564, pp. 1-38. 2014. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.tsf.2014.02.002.
- [3] R. Smalley, "Future global energy prosperity: the Terawatt Challenge," *MRS Bulletin*, vol. 30, pp. 412-417. 2005. [En ligne]. Disponible : http://journals.cambridge.org/abstract_S0883769400013014
- [4] G.B. Smith, C.G. Granqvist, *Green nanotechnology: solutions for sustainability and energy in the built environment*, Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [5] P. Huovila, "Buildings and climate change: status, challenges, and opportunities," *United Nations Environment Programme*, 2007
- [6] C.G. Granqvist, "Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 99, pp. 1-13, 2011. [En ligne]. doi:10.1016/j.solmat.2011.08.021.
- [7] J. A Leech, W.C. Nelson, R.T. Burnett, S. Aaron et M.E. Raizenne, "It's about time: a comparison of Canadian and American time-activity patterns," *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*. vol. 12, pp. 427-432, 2002. [En ligne]. Disponible : doi:10.1038/sj.jea.7500244.
- [8] C.G. Granqvist, P.C. Lansåker, N.R. Mlyuka, G. A Niklasson et E. Avendaño, "Progress in chromogenics: new results for electrochromic and thermochromic materials and devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 2032-2039, 2009. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.solmat.2009.02.026.
- [9] "Superamerica," *Ferrari*. [En ligne]. Disponible : http://auto.ferrari.com/en_EN/sports-cars-models/past-models/superamerica/ [Consulté le 21 janvier 2015].
- [10] B. Baloukas, "Thin Film-Based Optically Variable Security Devices: From Passive to Active," Ph.D., École Polytechnique de Montréal, Qc, Canada, 2012.
- [11] M. Buyan, P. A. Brühwiler, A. Azens, G. Gustavsson, R. Karmhag et C.G. Granqvist, "Facial warming and tinted helmet visors," *International Journal of Industrial Ergonomics*, vol. 36, pp. 11-16, 2006. [En ligne]. Disponible: doi:10.1016/j.ergon.2005.06.005.

- [12] L.-M. Huang, C.-W. Hu, H.-C. Liu, C.-Y. Hsu, C.-H. Chen et K.-C. Ho, "Photovoltaic electrochromic device for solar cell module and self-powered smart glass applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 99, pp. 154-159, 2012. [En ligne]. Disponible doi:10.1016/j.solmat.2011.03.036.
- [13] C. G. Granqvist, "Oxide-Based Electrochromic Materials and Devices Prepared by Magnetron Sputtering," dans *Reactive Sputter Deposition*, vol. 109, Springer Series in Materials Science, 2008, pp. 485-495 [Livre électronique]. Disponible : <http://www.springerlink.com/index/j0r3378118447067.pdf>
- [14] "Elektrochrome Verbundgläser Gesimat EC", *Gesimat*. [En ligne]. Disponible : <http://www.gesimat.de/elektrochrom.htm>
- [15] J. Svensson et C.G. Granqvist, "Electrochromic coatings for «smart windows», " *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion*, vol. 502, pp. 31-37, 1985.
- [16] S.H.N. Lim, J. Isidorsson, L. Sun, B.L. Kwak et A. Anders, "Modeling of optical and energy performance of tungsten-oxide-based electrochromic windows including their intermediate states," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 108, pp. 129-135, 2013. [En ligne]. Disponible: doi:10.1016/j.solmat.2012.09.010.
- [17] B. Baloukas, J.M. Lamarre et L. Martinu, "Electrochromic interference filters fabricated from dense and porous tungsten oxide films, " *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 807-815, 2011. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.solmat.2010.10.026.
- [18] B. Baloukas et L. Martinu, "WO₃/SiO₂ composite optical films for the fabrication of electrochromic interference filters," *Applied Optics*, vol. 51, pp. 3346-3356, 2012. [En ligne]. Disponible : <http://www.opticsinfobase.org/ao/abstract.cfm?uri=ao-51-16-3346>
- [19] B. Baloukas, J.-M. Lamarre et L. Martinu, "Active metameric security devices using an electrochromic material, " *Applied Optics*, vol. 50, C41-9, 2012. [En ligne]. Disponible : <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21460974>
- [20] P. Monk, R. Mortimer et D. Rosseinsky, *Electrochromism and electrochromic devices*, Cambridge University Press, 2007.
- [21] "Électrochromisme", Termium Plus, [En ligne]. Disponible : http://www.btb.termiumplus.gc.ca/tpv2alpha/alpha-fra.html?lang=fra&i=&index=alt&__index=alt&srchtxt=%E9lectrochromisme&comencsrch.x=0&comencsrch.y=0&comencsrch=Lancer
- [22] C.G. Granqvist, *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Elsevier Science, Amsterdam, 2002.

- [23] C.G. Granqvist, "Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 60, pp. 201-262, 2000. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024811001048>
- [24] C.G. Granqvist, E. Avendano, A. Azens et E. Avendaño, "Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances," *Thin Solid Films*, vol. 442, pp. 201-211, 2003. [En ligne]. Disponible : [doi:10.1016/S0040-6090\(03\)00983-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00983-0).
- [25] R.J. Mortimer, "Electrochromic Materials," *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, pp. 241-268, 2011. [En ligne]. Disponible : [doi:10.1146/annurev-matsci-062910-100344](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344).
- [26] S.K. Deb, "Reminiscences on the discovery of electrochromic phenomena in transition metal oxides," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 39, pp. 191-201, 1995. 191–201. [En ligne]. Disponible : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0927024895000550>
- [27] H.N. Hersh, W.E. Kramer et J.H. McGee, "Mechanism of electrochromism in WO_3 ," *Applied Physics Letters*, vol. 27, p. 646, 1975. [En ligne]. Disponible : [doi:10.1063/1.88346](https://doi.org/10.1063/1.88346).
- [28] K. Bange, "Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 58, 1999.
- [29] G. A. Niklasson, L. Berggren et A.-L. Larsson, "Electrochromic tungsten oxide: the role of defects," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 84, pp. 315–328, 2004. [En ligne]. Disponible : [doi:10.1016/j.solmat.2004.01.045](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.045).
- [30] B.W. Faughnan, R.S. Crandall et M. A. Lampert, "Model for the bleaching of WO_3 electrochromic films by an electric field," *Applied Physics Letters*, vol. 27, p.275, 1975. [En ligne]. Disponible : [doi:10.1063/1.88464](https://doi.org/10.1063/1.88464).
- [31] L. Ottaviano, A. Pennisi, F. Simone et A. M. Salvi, "RF sputtered electrochromic V_2O_5 films," *Optical Materials*, vol. 27, pp. 307-313, [En ligne]. Disponible : [doi:10.1016/j.optmat.2004.04.001](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.04.001).
- [32] R.J.D. Tilley, "The crystal chemistry of the higher tungsten oxides," *International journal of refractory metals and hard materials*, vol. 13, pp. 93-109, 1995. [En ligne]. Disponible : [doi:10.1016/0263-4368\(95\)00004-6](https://doi.org/10.1016/0263-4368(95)00004-6).
- [33] R.S. Crandall, P.J. Wojtowicz et B.W. Faughnan, "Theory and measurement of the change in chemical potential of hydrogen in amorphous H_xWO_3 as a function of the stoichiometric parameter x," *Solid State Communications*, vol. 18, pp. 1409-1411, 1976. [En ligne]. Disponible : [doi:10.1016/0038-1098\(76\)90357-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90357-4).

- [34] M. Saenger, *et al.*, "Polaron and phonon properties in proton intercalated amorphous tungsten oxide thin films," *Physical Review B*, vol. 78, pp. 1-11, 2008. [En ligne]. Disponible : doi:10.1103/PhysRevB.78.245205.
- [35] C. Li, J.H. Hsieh, M.-T. Hung et B.Q. Huang, "Electrochromic study on amorphous tungsten oxide films by sputtering," *Thin Solid Films*. (2014). [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.tsf.2014.12.022.
- [36] V. Madhavi, P.J. Kumar, P. Kondaiah, O.M. Hussain et S. Uthanna, "Effect of molybdenum doping on the electrochromic properties of tungsten oxide thin films by RF magnetron sputtering," *Ionics*, 2014. [En ligne]. Disponible : doi:10.1007/s11581-014-1073-8.
- [37] L. Berggren, "Optical absorption and electrical conductivity in lithium intercalated amorphous tungsten oxide films," Ph.D. Université d'Uppsala, Suède, 2012.
- [38] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou et P. Yianoulis, "The effect of water on the electrochromic properties of WO₃ films prepared by vacuum and chemical methods," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, pp. 115–124, 2004. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.solmat.2004.02.019.
- [39] C. Ottermann, "Correlation of injected charge to optical constants (n , k) of electrochromic films " *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion*, vol. 1272, pp. 111-121, 1990. [En ligne]. Disponible : <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=941478>
- [40] M. Denesuk, D. Uhlmann, "Site-Saturation Model for the Optical Efficiency of Tungsten Oxide-Based Devices," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 31-33, 1996. [En ligne]. Disponible : <http://jes.ecsdl.org/content/143/9/L186.short>
- [41] I. Valyukh, S. Green, H. Arwin, G.A. Niklasson, E. Wäckelgård et C.G. Granqvist, "Spectroscopic ellipsometry characterization of electrochromic tungsten oxide and nickel oxide thin films made by sputter deposition," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 724-732, 2010. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.solmat.2009.12.011.
- [42] L. Berggren et G.A. Niklasson, "Optical charge transfer absorption in lithium-intercalated tungsten oxide thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 88, 081906, 2006. [En ligne]. Disponible : doi:10.1063/1.2177548.
- [43] S.-H. Lee, H.M. Cheong, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, A. W. Czanderna et S.K. Deb, "Electrochromic coloration efficiency of α -WO_{3-y} thin films as a function of oxygen deficiency," *Applied Physics Letters*, 75 (1999) 1541. [En ligne]. Disponible : doi:10.1063/1.124782.

- [44] Y. Yamada, K. Tajima, S. Bao, M. Okada et K. Yoshimura, "Optical charge transfer absorption in proton injected tungsten oxide thin films analyzed with spectroscopic ellipsometry," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 659-661, 2009. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.ssi.2008.06.020.
- [45] R.S. Crandall et B.W. Faughnan, "Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO₃ at low voltages," *Applied Physics Letters*, vol. 28, p. 95, 1976. [En ligne]. Disponible : doi:10.1063/1.88653.
- [46] P.M.S. Monk, "Charge Movement through Electrochromic Thin-Film Tungsten Trioxide," *Critical Review in Solid State and Material Science*, vol. 24, pp. 193-226, 1999. [En ligne]. Disponible : doi:10.1080/10408439991329198.
- [47] R.S. Crandall et B.W. Faughnan, "Measurement of the diffusion coefficient of electrons in WO₃ films," *Applied Physics Letters*, vol. 26, p. 120, 1975.
- [48] S. Mohapatra, "Electrochromism in Li_xWO₃," *Journal of the Electrochemical Society*, pp. 284-288, 1978.
- [49] F. Kanai, S. Kurita, M. Li, Y. Mita et S. Sugioka, "Optical characteristics of WO₃ electrochromic cells under heavy Li ion injection," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, pp. 2633-265, 1982.
- [50] S.V. Green et E. Pehlivan, "Electrochromism in sputter deposited nickel-containing tungsten oxide films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 99, pp. 339-344, 2012. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.solmat.2011.12.025.
- [51] L. Beluze, M. Morcrette, B. Viana, J.C. Badot, N. Baffier et J.M. Tarascon, "Infrared electroactive materials and devices," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, pp. 1330-1333, 2006. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.jpcs.2006.01.099.
- [52] A. C. Dillon, A. H. Mahan, R. Deshpande, P. A. Parilla, K.M. Jones et S.-H. Lee, "Metal oxide nano-particles for improved electrochromic and lithium-ion battery technologies," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 794-797, 2008. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.tsf.2007.06.177.
- [53] C.G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1529-1598, 2007. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.solmat.2007.04.031.
- [54] C. Jaing, C. Tang, C. Chan et K. Lee, "Optical constants of electrochromic films and contrast ratio of reflective electrochromic devices," *Applied Optics*, vol. 53, pp. A154-A158, 2014. [En ligne]. Disponible : <http://www.opticsinfobase.org/ao/fulltext.cfm?uri=ao-53-4-A154&id=275877>

- [55] T. Nanba, Y. Nishiyama et I. Yasui, "Structural study of amorphous WO₃ thin films prepared by the ion exchange method," *Journal of Materials Research*, vol. 6, pp. 1324-1333, 1991. [En ligne]. Disponible : http://journals.cambridge.org/abstract_S0884291400013261
- [56] T. Nanba et I. Yasui, "X-ray diffraction study of microstructure of amorphous tungsten trioxide films prepared by electron beam vacuum evaporation," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 83, pp. 304-315, 1989. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459689901801>
- [57] M. Green, "Atom motion in tungsten bronze films," *Thin Solid Films*, vol. 50, pp. 145-150, 1978.
- [58] B. Movchan et A. Demchishin, "Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumina and zirconium dioxide," *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 28, pp. 83-86, 1969).
- [59] J. A. Thornton, "The microstructure of sputter-deposited coatings," *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, Film*, vol. 4, p. 3059, 1989.
- [60] R. Messier, "Revised structure zone model for thin film physical structure," *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, Film*, vol. 2, p. 500, 1984.
- [61] A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4087-4090, 2010. [En ligne]. Disponible : [doi:10.1016/j.tsf.2009.10.145](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145).
- [62] M.M. Hawkeye, M.J. Brett, "Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films," *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, Film*, vol. 25, p. 1317, 2007. [En ligne]. Disponible : [doi:10.1116/1.2764082](https://doi.org/10.1116/1.2764082).
- [63] L. Martinu, B. Hichwa, J. Klemberg-Sapieha, "Advances in Optical Coatings Stimulated by the Development of Deposition Techniques and the Control of Ion Bombardment," dans *50th Anniversary Book of the Society of Vacuum Coaters*, Albuquerque, NM, 2007, pp. 56-69.
- [64] L. Martinu, D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings : A review," *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, Film*, vol. 18, p. 2619, 2000. [En ligne]. Disponible : [doi:10.1116/1.1314395](https://doi.org/10.1116/1.1314395).
- [65] D. Aspnes, "Optical properties of thin films," *Thin Solid Films*, vol. 89, pp. 249-262, 1982.
- [66] B. Baloukas, "Propriétés optiques des couches minces," Diapositives présentées dans le cadre du cours PHS4321.

- [67] L. Martinu, O. Zabeida et J.E. Klemberg-Sapieha, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings," dans *Handbook of Thin Film Deposition Technologies for films and coatings*, P. M. Martin (Éd.), Elsevier, Amsterdam, 2010: pp. 392–465.
- [68] S. Sawada et G.C. Danielson, "Optical Indices of Refraction of WO_3 ", *Physical Review*, vol. 113, p. 1008, 1959.
- [69] X. Sun, Z. Liu et H. Cao, "Effects of film density on electrochromic tungsten oxide thin films deposited by reactive dc-pulsed magnetron sputtering," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, pp. S418-S421, 2010. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.jallcom.2010.03.155.
- [70] D. Beckstead, G. Pepin et J.L. Ord, "An optical study of hydrogen insertion in the anodic oxide of tungsten," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 136, pp. 362–368, 1989. [En ligne]. Disponible : <http://jes.ecsdl.org/content/136/2/362.short>
- [71] E. Pascual, E. Garcia, A. Canillas et E. Bertran, "Infrared and UV-visible ellipsometric study of WO_3 electrochromic thin films," *Thin Solid Films*, vol. 313-314, pp. 682–686, 1998.
- [72] Y. Yamada, K. Tajima, S. Bao, M. Okada, K. Yoshimura et A. Roos, "Optical properties of tungsten oxide thin films with protons intercalated during sputtering," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, 063508, 2008. [En ligne]. Disponible : doi:10.1063/1.2887931.
- [73] Y. Yamada, *et al.*, "Estimation of the amount of the proton injected into tungsten oxide thin films during deposition using spectroscopic ellipsometry", *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 3825-3829, 2007. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.tsf.2006.10.010.
- [74] M.J. DeVries, C. Trimble, T.E. Tiwald, D.W. Thompson, J.A. Woollam et J.S. Hale, "Optical constants of crystalline WO_3 deposited by magnetron sputtering," *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, Film*, vol. 17, p. 2906, 1999. [En ligne]. Disponible : doi:10.1116/1.581958.
- [75] M.A. Pérez et M. López Teijelo, "Ellipsometric study of WO_3 films dissolution in aqueous solutions," *Thin Solid Films*, vol. 449, pp. 138–146, 2004. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.tsf.2003.10.156.
- [76] M.A. Pérez et M. López Teijelo, "Ellipsometric study of dissolution of anodic WO_3 films in aqueous solutions. 2. Reaction mechanism," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 19369–19376. [En ligne]. Disponible : doi:10.1021/jp051102k.
- [77] J.L. Ord, "An Ellipsometric Study of Electrochromism in Tungsten Oxide," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, p. 767, 1982.
- [78] E. Masetti, S. Segre, S. Bosch, "Development of a phase-sensitive ellipsometer and application to the real-time analysis of chromogenic WO_3 films during the coloration

- process," *Thin Solid Films*, pp. 62-67, 1998. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609097007700>
- [79] H.S. Witham, "Effect of preparation conditions on the morphology and electrochromic properties of amorphous tungsten oxide films," *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, Film*, vol. 11, p. 1881, 1993. [En ligne]. Disponible : doi:10.1116/1.578517.
- [80] S. Rossnagel, "Sputtering and sputter deposition," dans *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*, Seshan (Éd.), pp. 319-348, 2001.
- [81] A. Benninghoven, C. Plog et N. Treitz, "Measurements of relative secondary ion yields from oxidized tungsten (100) under bombardment by ions with different masses and energies," *Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, vol. 13, pp. 415-424, 1974.
- [82] A. Subrahmanyam, A. Karuppasamy et C.S. Kumar, "Oxygen-Sputtered Tungsten Oxide Thin Films for Enhanced Electrochromic Properties," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 9, H111, 2006. [En ligne]. Disponible : doi:10.1149/1.2351955.
- [83] J.A Woollam Co., "CompleteEASETM Data Analysis Manual," 2009.
- [84] "RC2 ellipsometer on vertical base," *J.A Woollam Co.* [En ligne]. Disponible : http://www.jawoollam.com/rc2_gallery.html
- [85] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V.G. Lifshits et A.A. Saranin, *Surface Science*, Berlin : Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [86] J.-G. Zhang, D.K. Benson, E.C. Tracy et S.K. Deb, "The influence of microstructure on the electrochromic properties of Li_xWO_3 films: Part II. Limiting mechanisms in coloring and bleaching processes," *Journal of Material Research*, vol. 8, pp. 2657-2667. [En ligne]. Disponible : doi:10.1557/JMR.1993.2657.
- [87] D.J. Kim et S. Pyun, "Hydrogen transport through rf-magnetron sputtered amorphous WO_3 film with three kinds of hydrogen injection sites," *Solid State Ionics*. vol. 99, pp. 185-192, 1997.
- [88] B. Richter, D. Goldston et G. Crabtree, "How America can look within to achieve energy security and reduce global warming," *Reviews in Modern Physics*, vol. 80, 2008. [En ligne]. Disponible : <http://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.80.S1>
- [89] K. Von Rottkay, M. Rubin et S.-J. Wen, "Optical indices of electrochromic tungsten oxide," *Thin Solid Films*, vol. 306, pp. 10-16, 1997.
- [90] R. Baetens, B.P. Jelle et A. Gustavsen, "Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art

- review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 87-105, 2010. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.solmat.2009.08.021.
- [91] S. Larouche et L. Martinu, "OpenFilters: open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters," *Applied Optics*, vol. 47, pp. C219-C230, 2008.
- [92] R. Vernhes, J.E. Klemberg-Sapieha et L. Martinu, "Fabrication and testing of nanoporous Si₃N₄ optical filters for gas sensing applications," *Sensors Actuators B: Chemical*, vol. 185, pp. 504-511, 2013. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.snb.2013.04.064.
- [93] P. Chandrasekhar, B.J. Zay, C. Cai, Y. Chai et D. Lawrence, "Matched-dual-polymer electrochromic lenses, using new cathodically coloring conducting polymers, with exceptional performance and incorporated into automated sunglasses," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, pp. 41043-41064, 2014. [En ligne]. Disponible : doi:10.1002/app.41043.
- [94] İ.B. Pehlivan, *et al.*, "Electrochromic devices with polymer electrolytes functionalized by SiO₂ and In₂O₃:Sn nanoparticles: Rapid coloring/bleaching dynamics and strong near-infrared absorption," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 126, pp. 241-247, 2013. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.solmat.2013.06.010.
- [95] C.O. Avellaneda et L.O.S. Bulhoes, "Intercalation in WO₃ and WO₃:Li films," *Solid State Ionics*, vol. 165, pp. 59-64, 2003. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.ssi.2003.08.013.
- [96] S. Lee, *et al.*, "Lithium ions in amorphous lithiated tungsten oxide films", *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 3415-3419, 2001.
- [97] E. Pehlivan, G. A. Niklasson, C.-G. Granqvist et P. Georén, "Ageing of electrochromic WO₃ coatings characterized by electrochemical impedance spectroscopy," *Physica Status Solidi*, vol. 207, pp. 1772-1776, 2010. [En ligne]. Disponible : doi:10.1002/pssa.200983758.
- [98] K. Robbie et M. Brett, "Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications," *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, Film*, vol. 15, pp. 1460-1465, 1997.
- [99] R. Figueroa, T.G.S. Cruz et A. Gorenstein, "WO₃ pillar-type and helical-type thin film structures to be used in microbatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 422-427, 2007. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.jpowsour.2007.05.080.
- [100] R. Figueroa, I. Doi, T. Cruz et A. Lourenco, "Deposition of WO₃ Thin Films at Oblique Angle-Growth and Electrochemical Behavior," *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 7, pp. 465-470, 2009. [En ligne]. Disponible : doi:10.1380/ejssnt.2009.465.

- [101] D. Deniz, D.J. Frankel et R.J. Lad, "Nanostructured tungsten and tungsten trioxide films prepared by glancing angle deposition," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4095-4099, 2010. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.tsf.2009.10.153.
- [102] D. Deniz et R.J. Lad, "Temperature threshold for nanorod structuring of metal and oxide films grown by glancing angle deposition," *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, Film*, vol. 29, 011020, 2011. [En ligne]. Disponible : doi:10.1116/1.3525882.
- [103] M.Z. Ahmad, A. Wisitsoraat, A.S. Zoolfakar, R.A. Kadir et W. Wlodarski, "Investigation of RF sputtered tungsten trioxide nanorod thin film gas sensors prepared with a glancing angle deposition method toward reductive and oxidative analytes," *Sensors Actuators B: Chemical*, vol. 183, pp. 364-371, 2013. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.snb.2013.04.027.
- [104] S. Nandy, *et al.*, "Current transport mechanism at metal-semiconductor nanoscale interfaces based on ultrahigh density arrays of p-type NiO nano-pillars," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 11699-11709, 2013. [En ligne]. Disponible : doi:10.1039/c3nr03803c.
- [105] M. Tyagi, M. Tomar et V. Gupta, "Glad assisted synthesis of NiO nanorods for realization of enzymatic reagentless urea biosensor," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 52, pp. 196–201, 2014. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.bios.2013.08.020.
- [106] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou et P. Yianoulis, "Integrated low-emittance–electrochromic devices incorporating ZnS/Ag/ZnS coatings as transparent conductors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, pp. 107-112, 2000.
- [107] H. Li, Y. Lv, X. Zhang, X. Wang et X. Liu, "High-performance ITO-free electrochromic films based on bi-functional stacked WO₃/Ag/WO₃ structures," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 136, pp. 86-91, 2015. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.solmat.2015.01.002.
- [108] R. Ostermann et B. Smarsly, "Does mesoporosity enhance thin film properties? A question of electrode material for electrochromism of WO₃," *Nanoscale*, vol. 1, pp. 266-70, 2009. [En ligne]. Disponible : doi:10.1039/b9nr00091g.
- [109] G. Leftheriotis, E. Koubli et P. Yianoulis, "Combined electrochromic-transparent conducting coatings consisting of noble metal, dielectric and WO₃ multilayers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 116, pp. 110-119, 2013.
- [110] E. Koubli, S. Tsakanikas, G. Leftheriotis, G. Syrokostas et P. Yianoulis, "Optical properties and stability of near-optimum WO₃/Ag/WO₃ multilayers for electrochromic applications," *Solid State Ionics*, vol. 272, pp. 30-38, 2015.
- [111] G. Eranna, *Metal oxide nanostructures as gas sensing devices*, Boca Raton: CRC Press, 2012.

- [112] A. Wisitsoorat, *et al.*, "Optical H₂ sensing properties of vertically aligned Pd/WO₃ nanorods thin films deposited via glancing angle rf magnetron sputtering," *Sensors Actuators B : Chemical*, vol. 182, pp. 795-801, 2013. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.snb.2013.03.091.
- [113] H.G. Moon, *et al.*, "Self-activated ultrahigh chemosensitivity of oxide thin film nanostructures for transparent sensors," *Science Report*, vol. 2, 588, 2012. doi:10.1038/srep00588.
- [114] Y.-S. Shim, *et al.*, "Highly sensitive and selective H₂ and NO₂ gas sensors based on surface-decorated WO₃ nanorods," *Sensors Actuators B : Chemical*, vol. 198, pp. 294-301, 2014. [En ligne]. Disponible : doi:10.1016/j.snb.2014.03.073.