POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Dépôt de couches minces de WO3 à incidence rasante pour un électrochromisme stable et la sélectivité angulaire
Auteur: Author:	Julien Gagnon
Date:	2018
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Gagnon, J. (2018). Dépôt de couches minces de WO3 à incidence rasante pour un électrochromisme stable et la sélectivité angulaire [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/3206/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/3206/
Directeurs de recherche: Advisors:	Ludvik Martinu, & Jolanta-Ewa Sapieha
Programme: Program:	Génie physique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉPÔT DE COUCHES MINCES DE WO_3 À INCIDENCE RASANTE POUR UN ÉLECTROCHROMISME STABLE ET LA SÉLECTIVITÉ ANGULAIRE

JULIEN GAGNON

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE PHYSIQUE)

JUILLET 2018

© Julien Gagnon, 2018.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉPÔT DE COUCHES MINCES DE WO_3 À INCIDENCE RASANTE POUR UN ÉLECTROCHROMISME STABLE ET LA SÉLECTIVITÉ ANGULAIRE

présenté par : GAGNON Julien

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

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

M. FRANCOEUR, Sébastien, Ph. D, 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

REMERCIEMENTS

Pour commencer, j'aimerais remercier mon directeur de recherche M. Ludvik Martinu, ainsi que ma co-directrice Mme. Jolanta-Ewa K. Sapieha pour m'avoir donné l'opportunité d'explorer le monde fascinant de l'ingénierie des couches minces. Leur connaissance encyclopédique du domaine, leur patience et leurs conseils toujours pertinents m'ont été d'une grande aide tout au long de mon parcours.

Ensuite, j'aimerais remercier tout spécialement mon assistant de recherche Bill Baloukas pour son accompagnement hors du commun, son support de tous les instants et pour le désir manifeste d'aider les étudiants sous sa tutelle à pousser leur compréhension au maximum. Mentionnons aussi Oleg Zabeida et ses questions incisives, ainsi que son support technique pour tout ce qui entoure le système de dépôt ainsi que la liaison avec les partenaires industriels. Sans lui, ce projet aurait été beaucoup plus difficile.

Les étudiants aux études supérieures ou stagiaires qui évoluent au sein du LaRFIS ont aussi su me motiver, m'apprendre énormément et me permettre de partager sur mes passions, que ce soit la vie culturelle de Montréal (Julien Schmitt), la photographie (Simon Loquai), ou les sciences (Jacques Lengaigne). L'ambiance de camaraderie régnant dans le groupe est une expérience inoubliable.

Enfin, j'aimerais souligner le soutien constant de ma famille et de mes amis tout au long de mon parcours aux études graduées, surtout lorsque la vie me mettait des bâtons dans les roues. Un merci tout spécial à Ève Laguë pour ses encouragements durant les mois de rédaction.

RÉSUMÉ

Les matériaux électrochromiques peuvent changer leurs propriétés optiques lors de l'intercalation d'ion et d'électrons dans leurs mailles. Cet effet a été utilisé pour la création de *verre intelligent*, avec des applications comme les fenêtres intelligentes pour l'efficacité énergétique des bâtiments ou des filtres optiques interférentiels actifs, principalement à base d'oxyde de tungstène (WO_3). Afin d'assurer un transport efficace des ions dans les matériaux électrochromiques à l'état solide, il est généralement requis que ces derniers soient poreux. À cette fin, nous avons étudié des couches minces de WO3 réalisées par la méthode de dépôt à incidence rasante (*GLancing Angle Deposition*, ou GLAD), une technique qui exploite l'effet d'ombrage atomique afin de créer des matériaux très poreux comportant une grande surface efficace et un indice de réfraction faible. Les couches ainsi obtenues sont étudiées par imagerie MEB, voltammétrie cyclique en solution acide (ions H^+), ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE) et par spectrophotométrie à angle variable. L'assistance par bombardement d'ions d'oxygène est aussi étudiée comme étant un moyen de contrôler la porosité du matériau tout en améliorant la stabilité électrochimique des couches et en conservant la structure colonnaire typique des couches GLAD. Enfin, la sélectivité angulaire du matériau est étudiée par une approche de modélisation informatique de la réponse optique du WO_3 GLAD coloré qui est comparée à des résultats empiriques. Nous trouvons donc que les couches minces de WO_3 GLAD déposées avec une assistance ionique sont plus stables et possèdent des coefficients de diffusion ioniques plus élevées que les couches classiques déposées par pulvérisation, tout en offrant un autre mode de contrôle des constantes optiques. Nous montrons enfin que les couches GLAD permettent sélectivité angulaire de la lumière en transmission en raison de leur structure anisotrope. En effet, la lumière polarisée selon l'axe des colonnes (*p*). En utilisant la modélisation, des avenues d'optimisation sont présentées.

ABSTRACT

Electrochromic materials are able to change their optical properties upon the intercalation of electrons and ions into their lattice. This effect has been applied to create *smart glass*, with applications such as energy-efficient smart windows as well as tunable optical filters. In order to ensure high ionic diffusion coefficients, WO_3 films are typically required to be porous. In this respect, we have studied such films made by GLancing Angle Deposition (GLAD), a technique which exploits atomic shadowing effects to generate highly porous thin films possessing a high specific area as well as low refractive indices. The resulting films are studied by cyclic voltammetry under hydrogen insertion, SEM imaging as well as angular-resolved spectrophotometry and ellipsommetry. Ion assisted deposition by oxygen ions is also studied as a means of densifying the porous coatings to improve their long term electrochromic stability while still preserving their characteristic columnar microstructure. Finally, we study the angular selectivity of the coatings via a modelling approach which is compared to empiric measurements. We find that the GLAD technique offers a wide range of refractive indices, which are correlated with column tilt. Ion-assisted (IA) WO_3 GLAD coatings are shown to be more stable and to possess higher ionic diffusion coefficients when compared to regular dense sputtered films. Thus, IA is a suitable technique for more stable porous EC films, in addition of offering a second way to fine-tune optical constants. Finally, we show that the anisotropic structure of the films interacts asymmetrically with *p*-polarized light when it is incident in-plane with the nanocolumns. This angular selectivity is described and computer modeling is used to propose optimization avenues.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS III

RÉSUMÉ IV

ABSTRACT V

TABLE DES MATIÈRES VI

LISTE DES TABLEAUX IX

LISTE DES FIGURES X

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XII

LISTE DES ANNEXES XIV

CHAPITRE 1 INTRODUCTION ET MISE EN CONTEXTE 1

1.1 Introduction 1

1.1.1 Matériaux intelligents 2

1.2 Contexte 3

1.3 Objectifs de recherche 4

1.4 Plan du mémoire 5

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 6

2.1 Avant-propos 6

2.2 Constantes optiques 6

2.3 Types de porosité et leurs effets 6

2.4 Dépôt en phase vapeur à incidence rasante (GLAD) 7

2.4.1 GLAD : Principes de base 9

2.4.2 Relation entre l'angle d'incidence de la matière incidente α et l'inclinaison des colonnes β. 11

2.4.3 Contrôle de la morphologie par la méthode « Phi-sweep » 13

2.5 Densification par bombardement ionique 15
2.5.1 Dépôt à incidence rasante avec assistance ionique 17
2.5.2 Approximation du milieu effectif 18
2.6 Électrochromisme 18
2.6.1 Types de matériaux électrochromiques 19
2.6.2 Structure et mécanismes de coloration du WO_3 20
2.6.3 Dispositifs électrochromiques 24
2.7 Pseudo-capacitance 25
2.8 WO_3 GLAD dans la littérature 27
2.9 Conclusion 29
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE 31
3.1 Évaporation par faisceau d'électrons 31
3.1.1 Bombardement ionique par plasma d'oxygène 33
3.2 Ellipsométrie spectroscopique à angle variable 34
3.2.1 Couches anisotropes 36
3.2.2 Modèle type pour les couches WO_3 GLAD 36
3.3 Voltammétrie cyclique 38
3.4 Spectroscopie pour la mesure de la sélectivité angulaire 41
3.4.1 Modélisation de la sélectivité angulaire en transmission 41
3.5 Microscopie électronique à balayage 42
CHAPITRE 4 RÉSULTATS 43
4.1 Morphologie 43
4.1.1 Microscopie par balayage électronique (MEB) 43
4.1.2 Ellipsométrie spectroscopique 47

4.2 Caractérisation électrochimique 52

4.3 Sélectivité angulaire en transmission 61

CHAPITRE 5 CONCLUSION 72

5.1 Résultats principaux 72

5.2 Discussion générale et limitations des résultats 74

5.3 Perspectives de recherche 76

5.3.1 Dispositif EC à l'état solide avec WO_3 GLAD 76

5.3.2 Filtre interférentiel 77

5.3.3 Substrats nanostructurés 77

5.4 Conclusion 78

BIBLIOGRAPHIE 79

ANNEXE 90

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Types de matériaux chromogéniques 2

Tableau 2.1 Types de porosités avec leurs avantages et leurs inconvénients 7

Tableau 2.2 Relations entre les angles α et β 12

Tableau 2.3 Valeurs typiques pour le coefficient de diffusion selon la technique de dépôt utilisée. 21

Tableau 2.4 Quatre modèles d'insertion de charge dans le WO_3. 22

Tableau 2.5 Propriétés optiques du WO_3 GLAD dans la littérature. 28

Tableau 2.6 Propriétés électrochimiques du WO_3 GLAD dans la littérature. 29

Tableau 3.1 Distribution de l'énergie moyenne E des ions produits par la source ionique en fonction du courant de décharge I_d. 34

Tableau 4.1 Caractéristiques physiques des couches des séries α et I_d. 46

Tableau 4.2 Matrice de corrélation des paramètres d'un modèle *CompleteEASE*. 48

Tableau 4.3 Performance comparative de modélisations ellipsométriques à 1 et 4 mesures. 51

Tableau 4.4 Caractéristiques électrochimiques mesurées en voltammétrie cyclique pour les séries 1 et 2 d'échantillons. 57

Tableau 4.5 Sélectivité angulaire mesurée et simulée pour différentes conditions de dépôt. 64

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Schéma de la croissance d'une couche GLAD.. 8

Figure 2.2 Modèle de structure par zones de Thornton pour la pulvérisation par magnétron. 10

Figure 2.3 Cinq lois empiriques proposées pour la relation entre les angles α et β 13

Figure 2.4 Porte-substrat motorisé pour les couches GLAD 14

Figure 2.5 Structures synthétisées par GLAD 14

Figure 2.6 Collisions balistiques durant le bombardement ionique..... 16

Figure 2.7 Simulation de type Monte-Carlo de la croissance d'une couche mince avec assistance ionique..... 17

Figure 2.8 Les types d'oxydes métalliques électrochromiques 20

Figure 2.9 La maille de base du WO_3 21

Figure 2.10 Dispositif électrochromique classique à 5 couches. 25

Figure 2.11 Évaluation de la capacité d'une couche d'oxyde de tungstène par l'utilisation de plusieurs taux de balayages..... 26

Figure 3.1 Schéma du système de dépôt *e-beam* utilisé pour synthétiser les couches minces GLAD de WO_3. 33

Figure 3.2 États de polarisation de la lumière réfléchie sur un échantillon. 35

Figure 3.3 Angles d'Euler θ et φ associés au modèle de Bruggeman anisotrope.. 37

Figure 3.4 Modèle ellipsométrique à 4 mesures dans le logiciel *CompleteEase*. 38

Figure 3.5 Banc d'essai pour la voltammétrie cyclique et spectroscopie *in-situ* 39

Figure 3.6 Voltammogramme typique..... 40

Figure 4.1 Micrographies MEB des échantillons en fonction de l'angle de dépôt..... 44

Figure 4.2 Micrographies MEB des échantillons en fonction du courant de décharge. 46

Figure 4.3 Indice de réfraction n et inclinaison des colonnes β pour différents angles d'incidence α. 49

Figure 4.4 Indice de réfraction n et inclinaison des colonnes β pour différents courants de décharge I_d. 49

Figure 4.5 Voltammogrammes représentant le 11e cycle de coloration pour chaque échantillon selon l'angle d'incidence α (a) ou le courant de décharge I_d (b) lors du dépôt. 53

Figure 4.6 Charge insérée normalisée (a) et ratio d'extraction (b) sur 30 cycles pour différents angles d'incidence. 55

Figure 4.7 Charge insérée normalisée (a) et ratio d'extraction (b) sur 30 cycles pour différents courants de décharge. 55

Figure 4.8 Comparaison de la transmission T_{550nm} de 3 couches en 30 cycles de voltammétrie cyclique. 60

Figure 4.9 Voltammogrammes obtenus pour l'étude de pseudo-capacitance d'une couche GLAD (67°) pour les taux d'intérêt. 91

Figure 4.10 : Q_{in} normalisée pour des taux de balayages de 300mV/s à 1mV/s pour 3 couches minces de WO_3. 92

Figure 4.11 Évaluation des paramètres de pseudo-capacitance d'une couche de WO_3 GLAD.(a) Évaluation de k_1 et k_2 (b) Contribution relative du courant surfacique pour une couche dense et une couche GLAD. 93

Figure 4.12 Mesure de sélectivité angulaires pour les polarisations s et p. 63

Figure 4.13 Modélisation de la sélectivité angulaire variant selon la fraction de vide (a) l'épaisseur (b) le taux d'intercalation (c) ou l'inclinaison des colonnes (d). 67

Figure 4.14 Cartographie de la sélectivité angulaire maximale pour des modèles avec f_{vide} allant de 75% à 90% et t de 200 nm à 1000 nm. 69

Figure 5.1 Dispositif EC à l'état solide intégrant le WO_3 GLAD. 77

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

α	Angle d'incidence de la matière.
β	Angle d'inclinaison des nano-colonnes.
ε	Constante diélectrique.
λ	Longueur d'onde de la lumière.
ν	Vitesse de balayage en voltammétrie cyclique.
θ	Angle d'incidence d'un faisceau lumineux par rapport à la normale du substrat.
A	Coefficient d'absorption lumineuse.
BET	Méthode de Brunauer, Emmett et Teller
IA	Assistance ionique.
E-beam	Faisceau d'électrons.
EMA	Approximation des milieux effectifs (*Effective Medium Approximation*).
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
f_{vide}	Fraction de vide dans une couche mince ou un EMA.
GLAD	Dépôt à incidence rasante.
I_d	Courant de décharge (Assistance ionique).
k	Coefficient d'extinction.
k_1,k_2	Coefficients d'analyse de la pseudocapacitance.
MEB	Microscope électronique à balayage.
n	Indice de réfraction.
N	Indice de réfraction complexe.
p	Lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence.
R	Coefficient de réflexion lumineuse.
s	Lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

T	Coefficient de transmission lumineuse
TOF-SIMS	Spectroscopie de masse par temps de vol des ions secondaires

LISTE DES ANNEXES

Annexe A - Pseudocapacitance..... 90

CHAPITRE 1 INTRODUCTION ET MISE EN CONTEXTE

1.1 Introduction

Durant le vingtième siècle, les experts en climatologie ont réalisé que la planète Terre se réchauffe à un rythme jamais encore observé. Le consensus scientifique place notre consommation énergétique basée sur les énergies fossiles comme cause première de ce changement aux implications dramatiques pour le bien être futur de la faune, de la flore et de nos sociétés. Ce consensus a mené à une demande accrue du public pour la mise en place de moyens concrets de lutte aux changements climatiques. Entre autres, l'accord de Paris de 2016 a établi que les pays signataires s'engagent à limiter l'augmentation globale des températures à 1.5°C au-dessus des niveaux pré-industriels [1], évalués entre 13°C et 14°C [2]. Pour respecter cette cible, de nombreuses solutions ont été envisagées, comme l'abandon des énergies fossiles et leur remplacement par des sources d'énergie renouvelables et propres.

Une deuxième avenue consiste plutôt à développer des procédés plus efficaces permettant d'accomplir une tâche en utilisant moins ou mieux l'énergie et les matières premières. Que ce soit pour l'industrie des transports (transports en commun, autopartage, électrification) en agriculture (agriculture urbaine, hydroponie), ces nouvelles habitudes moins polluantes ont démontré qu'elles avaient des avantages clairs pour les consommateurs en plus d'aider à freiner les émissions de gaz à effet de serre.

Le secteur du bâtiment n'est pas en reste. En effet, il est généralement estimé qu'il représente à lui seul environ 40% de la consommation d'énergie des États-Unis [3]. Ces coûts énergétiques sont partagés entre la construction des édifices (le béton, entre autres) et le maintien d'un environnement agréable pour les usagers (éclairage, climatisation). La gestion de la chaleur – en particulier celle provenant du rayonnement solaire - représente un défi autant dans les pays chauds que dans les régions plus tempérées. Ainsi, bien qu'un bâtiment sans fenêtres serait par définition mieux isolé face aux gains de chaleur causés par le rayonnement infrarouge (IR, longueur d'onde de 780 nm à 10 µm) du soleil, la santé des usagers passe aussi par des espaces bien éclairés par une lumière aussi naturelle que possible.

Depuis les années 1980, les fenêtres les plus performantes reposent sur des couches minces d'argent à basse émissivité (*low-e*) [4]. Ces dernières comportent une fine couche d'un matériau à

basse émissivité (communément environ 10nm d'argent) dans le domaine IR qui réfléchit environ 90% de l'énergie contenue dans cette plage de longueur d'onde. Un filtre antireflet est généralement ajouté afin de maximiser la transmission de la lumière visible (380 nm à 780 nm) et pour protéger la couche métallique[5].

1.1.1 Matériaux intelligents

Afin d'améliorer encore plus le rendement énergétique des panneaux de verre architectural, l'industrie tente d'effectuer une transition vers des matériaux dits actifs ou intelligents. Les fenêtre intelligentes reposent en général sur l'une des deux technologies suivantes : les suspensions de particules ou cristaux liquides, ou encore les matériaux dits « chromogéniques », ou dont les propriétés électriques et optiques répondent à l'application de stimuli externes [6]. La première catégorie comporte un désavantage inhérent en raison de la taille des éléments en suspension, qui cause une diffusion importante de la lumière visible et limite donc le champ d'application de ces technologies à des panneaux devenant opaques sur demande, garantissant ainsi l'intimité des utilisateurs.

Les matériaux chromogéniques sont donc mieux adaptés pour des fenêtres. Les plus étudiés se divisent en quatre catégories : gasochromiques, photochromiques, thermochromiques et électrochromiques.

Tableau 1.1 Types de matériaux chromogéniques

CATÉGORIE	STIMULI	EXEMPLES
GASOCHROMIQUES	Gaz	Oxydes métalliques, alliages de magnésium
PHOTOCHROMIQUES	Lumière	Spiropyranes, chlorure d'argent
THERMOCHROMIQUES	Température	VO_2
ÉLECTROCHROMIQUES	Courant électrique	V_2O_5, WO_3, viologènes

L'oxyde de tungstène voit ses propriétés optiques modifiées lorsque des cations sont intercalés dans le matériau et forment un bronze de forme Me_xWO_3 où Me est un ion métallique. En effet, dans un dispositif électrochromique typique, la couche mince active est placée entre une première électrode transparente, un électrolyte permettant le passage des ions (mais pas celui des életrons), un contre-électrochrome, et enfin une seconde électrode transparente. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, des électrons sont insérés dans la couche. Afin de maintenir l'équilibre électrique du milieu, les ions pénètrent à leur tour dans la couche via des canaux de diffusion et vont se loger dans des sites d'intercalation disponibles. Ce phénomène conduit à l'apparition d'une absorption de l'énergie lumineuse dans le visible et le proche infrarouge, qui est l'effet recherché.

Puisque la coloration de la couche mince est causée par un phénomène de diffusion ionique, il devient dès lors intéressant d'étudier les différentes méthodes permettant de favoriser cette diffusion. Une approche simple est de faire varier la porosité du matériau en augmentant la pression pendant de dépôt [7]. Notons que la modulation de la porosité s'accompagne d'une modulation des propriétés optiques de la couche, ce qui représente une avenue intéressante dans le domaine des filtres interférentiels. Une approche plus novatrice et faisant miroiter des fonctions additionnelles serait plutôt de déposer la couche mince de manière à former des nanostructures. C'est l'idée qui sera explorée dans ce mémoire.

1.2 Contexte

Étant natif de la ville de Québec, j'ai obtenu un diplôme d'ingénieur physicien au département de physique et génie physique de l'Université Laval. L'optique et la photonique sont des domaines de recherche faisant l'objet d'un intérêt particulièrement fort à Québec, le département étant d'ailleurs relié au Centre d'Optique, Photonique et Lasers (COPL) de l'Université Laval. Ce faisant, j'ai naturellement choisi la concentration Optique dans le cadre de mon baccalauréat. Pendant mes études de premier cycle, j'ai aussi porté mon attention vers la physique des solides ainsi que vers le développement durable en suivant quelques cours portant sur ces sujets. Au moment de compléter mon diplôme, j'ai ressenti le besoin de changer d'environnement tout en poursuivant des défis académiques et scientifiques et ai ainsi commencé à chercher un laboratoire à Montréal dont les axes de recherche touchaient à la fois la physique des matériaux, l'optique et l'efficacité énergétique.

C'est ainsi que j'ai découvert le Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et d'Ingénierie des Surfaces (LaRFIS) de l'École Polytechnique de Montréal, dirigé par les professeurs Ludvik Martinu et Jolanta Klemberg-Sapieha. En me renseignant sur les travaux du laboratoire, mon intérêt fut piqué par les travaux menés par le Dr Bill Baloukas sur les couches minces électrochromiques (voir [8]), un matériau dit « intelligent » puisque ses propriétés optiques peuvent être modulées par l'application d'une différence de potentiel électrique. Lorsque j'ai rencontré les professeurs Martinu et Sapieha ainsi que le Dr Baloukas, nous avons convenu que je débuterais mon séjour au LaRFIS en suivant les travaux de recherche de William Trottier-Lapointe, un étudiant gradué qui travaillait sur la technique de dépôt à incidence oblique (GLAD) pour la synthèse de couches minces à indice de réfraction ultra-faible pour des applications dans l'industrie ophtalmique. Je me suis alors concentré sur l'application de la technique GLAD au WO_3 par évaporation par faisceau électronique assistée par bombardement ionique.

1.3 Objectifs de recherche

Dans le cadre de ce mémoire de maîtrise, les travaux sont concentrés sur les propriétés électrochromiques du trioxyde de tungstène (WO_3) déposé sous forme de couches minces dans un procédé sous-vide nommé dépôt à incidence rasante ou *glancing angle deposition* (GLAD dans le reste du texte) en anglais. La ligne directrice du projet était donc de fabriquer, caractériser et étudier la performance des couches de WO_3 électrochromiques possédant une transmission directionnelle. Les objectifs de recherche liés au projet se déclinent ainsi selon les axes de la caractérisation électrochimique et de la caractérisation optique des couches minces. De manière plus détaillée, la problématique est à deux faces. Pour plusieurs applications technologiques, il est nécessaire de créer des revêtements actifs qui peuvent se colorer très rapidement, par exemple en augmentant leur porosité. Il faut aussi s'assurer que la durée de vie utile de ces couches soit en accord avec celle de la catégorie de produits envisagés. Or, les couches d'oxyde de tungstène poreuses sont généralement moins durables que les couches plus denses. L'objectif principal du projet était donc de réaliser une couche mince de WO_3 qui aurait à la fois un plus grand coefficient de diffusion ionique permettant d'accélérer la coloration, et une résistance au stress des cycles d'intercalation ionique qui se compare aux couches traditionnelles déposées par pulvérisation magnétron. La croissance colonnaire dans le régime GLAD permet aussi d'introduire l'effet de l'anisotropie dans

les caractéristiques méritant d'être étudiées, notamment pour une transmission angulaire sélective de la lumière selon l'angle d'incidence.

Plus succinctement, cela se résume de la manière suivante :

1. Étudier les propriétés optiques et morphologiques des couches de WO_3 déposées par évaporation par faisceau d'électrons.
2. Évaluer l'impact de la méthode GLAD sur les propriétés optiques et électrochromiques de ces couches.
3. Évaluer l'effet du bombardement ionique durant le dépôt sur ces mêmes couches.
4. Étudier les effets de la structure anisotrope des couches GLAD sur la sélectivité angulaire de transmission de la lumière.

1.4 Plan du mémoire

Le texte du mémoire est divisé en 5 chapitres. D'abord, ce premier chapitre a servi à mettre en place le contexte et les motivations qui m'ont poussé à entreprendre ce projet de recherche. Ensuite, le second chapitre sert à exposer les concepts théoriques pertinents pour comprendre et réaliser les travaux de recherche. Le troisième chapitre est quant à lui consacré à la méthodologie expérimentale utilisée pour réaliser la synthèse des couches minces de WO_3 et les différentes méthodes de caractérisation physique, chimique et optique auxquelles elles sont soumises. Le quatrième chapitre présente les résultats des différentes études effectuées sur les couches GLAD de WO_3, divisés en 3 sections : caractérisation physique et morphologique, caractérisation électrochimique, et enfin caractérisation et modélisation de la sélectivité angulaire en transmission. Puis, le cinquième chapitre revient sur les aspects les plus importants du projet et propose des avenues de recherche permettant de pousser l'idée centrale des couches électrochromiques nanostructurées plus loin. Enfin, une annexe présentera certains résultats connexes au présent projet de recherche, soit la réalisation de monocouches de nanobilles de polystyrène dans le but de structurer un substrat de verre.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Avant-propos

L'oxyde de tungstène est l'oxyde métallique le plus étudié dans le contexte des couches minces électrochromiques à l'état solide puisque c'est le matériau possédant la plus forte coloration. Son indice de réfraction élevé (n_{bulk} = 2.5) en fait un matériau intéressant pour la conception de filtres optiques interférentiels qui peut être déposé via la plupart des techniques de dépôt sous-vide standards. L'étude des couches minces d'oxyde de tungstène pour l'électrochromisme nécessite l'étude de leurs propriétés physiques et optiques ainsi que l'étude de leurs propriétés électrochimiques, ainsi que les liens entre ces deux facettes d'un même matériau. Ces deux axes serviront donc tout naturellement à structurer la recension des écrits sur ce matériau. Il est cependant essentiel de présenter d'abord les principes généraux de la synthèse de couches minces et le dépôt GLAD pour les oxydes métalliques de manière plus précise avant de poursuivre. Ainsi, la première section de ce chapitre explorera les techniques GLAD.

Ensuite, un bref historique de l'étude du WO_3 pour l'électrochromisme sera présenté et permettra d'introduire les différents mécanismes de coloration de ce matériau, ainsi que l'influence de la densité de la couche sur sa microstructure et ses propriétés optiques ainsi que la réponse électrochromique du matériau.

Pour conclure la recension des écrits, quelques exemples de couches de WO_3 GLAD tirés de la littérature seront présentés afin de mieux illustrer leurs propriétés et leurs différents usages technologiques.

2.2 Constantes optiques

Les propriétés optiques d'un matériau sont généralement décrites par son indice de réfraction n et son indice d'absorption k. En combinant ces deux valeurs, on obtient l'indice de réfraction complexe suivant la relation $N = n - ik$. Ces deux paramètres sont liés à la permittivité relative d'un matériau selon la relation $\varepsilon_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ (où $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ et $\varepsilon_2 = 2nk$).

2.3 Types de porosité et leurs effets

Les couches minces d'oxydes ou de métaux déposés en phase vapeur comportent généralement des défauts dans leur structure, qu'elles soient amorphes ou cristallines. Ces défauts peuvent contenir

des impuretés (contaminants ou dopants) ou être simplement vides. Collectivement, ces vides sont ce qu'on appelle porosité, une des caractéristiques principales de la morphologie d'une couche mince qui a un impact sur les propriétés optiques, mécaniques et électrochimiques des couches. La porosité d'une couche est influencée par les conditions de croissance (voir la section suivante). Dans le cadre de ce projet, deux types distincts de porosité sont présents : la porosité naturelle du WO3 qui une échelle atomique, et la porosité induite par la structuration GLAD qui se présente comme la séparation entre les colonnes de matériaux, à l'échelle nanométrique. Les avantages et inconvénients de chacune de ces porosités sont présentés au Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Types de porosités avec leurs avantages et leurs inconvénients

TYPES DE POROSITÉ			
NATURELLE		STRUCTURÉE	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
▪ Diffusion plus rapide des ions ▪ Plus grande efficacité de coloration	▪ Gravure chimique par l'électrolyte à la surface de la couche	▪ Grande surface de contact pour l'insertion de charges ▪ Sélectivité angulaire ▪ Contrôle de l'indice de réfraction	▪ Gravure chimique plus rapide (perte de stabilité EC) ▪ Complexité du dépôt/échelle industrielle

2.4 Dépôt en phase vapeur à incidence rasante (GLAD)

Les couches minces peuvent être créées par des méthodes chimiques comme le sol-gel ou encore par des procédés à pression atmosphérique par plasma ou par évaporation. L'expertise du LaRFIS étant plutôt bâtie sur les méthodes sous-vide, celles-ci sont donc retenues pour la réalisation de ce travail de recherche. Les méthodes sous-vide opèrent à des pressions généralement inférieures à 0.1 torr et regroupent toutes les méthodes de synthèse de couches minces effectuées dans un régime moléculaire i.e. un régime pour lequel les molécules gazeuses cessent de se comporter comme un fluid. Parmi ces méthodes, les plus communes sont les procédés chimiques en phase vapeur (CVD) impliquant un précurseur qui réagit pour faire croître la couche et les procédés physiques en phase vapeur (PVD) qui voit la couche croître par l'empilement d'atomes des espèces désirées qui ont été préalablement convertis d'une phase solide à une phase vapeur. Différentes techniques PVD existent et sont utilisées couramment pour obtenir cette phase vapeur : pulvérisation (*sputtering*)

par lasers ou par magnétrons, évaporation thermique ou par faisceau d'électrons (*e-beam*) ou encore l'épitaxie par jet moléculaire. Le dépôt à incidence rasante ou oblique est un cas particulier de dépôt PVD pour lequel le flux de matière est incliné par rapport la normale du substrat, tel qu'illustré dans la Figure 2.1. Dans le cadre de mes travaux, la méthode *e-beam* a été utilisée. Le lecteur trouvera plus détails à ce sujet dans le prochain chapitre.

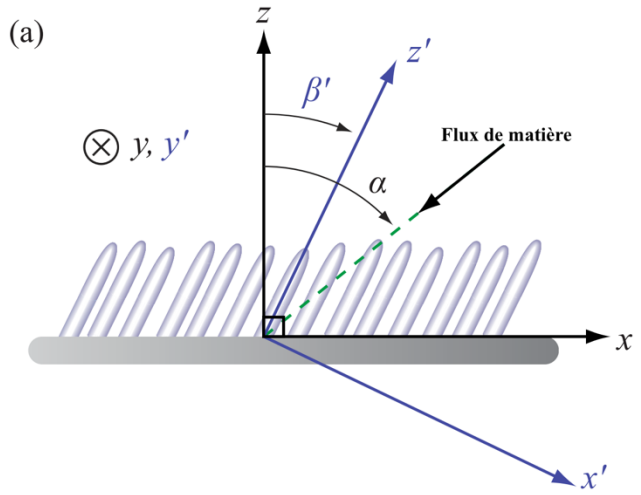

Figure 2.1 Schéma de la croissance d'une couche GLAD. Les colonnes sont inclinées à un angle β lorsque le flux de matière est incident à un angle α (Adapté de [9]).

Historiquement, les premières couches minces étudiées au 19e siècle ont été synthétisées suivant le développement de méthodes de pompage sous vide plus efficaces. L'illustre Michael Faraday est l'un des premiers à remarquer le phénomène de la pulvérisation mais A.W. Wright est le premier à décrire le dépôt d'une couche mince métallique en 1877 [10]. Les premières couches minces possédant une structure anisotrope sont quant à elles créditées à Kundt dès 1886 [11]. De la fin des années 1950 jusqu'aux années 1970, les propriétés magnétiques des couches GLAD métalliques sont d'un grand intérêt dans l'industrie des bandes magnétiques pour le stockage de données [12]–[15]. Dans les années 1970, les couches GLAD sont aussi d'intérêt pour les producteurs d'affichages à cristaux liquides puisqu'elles permettent de mieux aligner les solutions nématiques nécessaires à leur fonctionnement [16], [17]. À partir des années 1980 et 1990 les principes de dépôt à incidence oblique sont appliqués à des couches électrochromiques de WO_3 [18] qui démontrent une structure colonnaire inclinée et une anisotropie optique permettant la création de lames à retard de phase. D'autres chercheurs étudient la relation entre la vitesse de coloration et l'angle de dépôt [19]. Leurs résultats démontrent que la vitesse de coloration diminue de manière

proportionnelle à l'augmentation de l'angle d'incidence du flux de matière, tandis que la vitesse de décoloration décroit jusqu'à un angle d'environ 45° avant de remonter. Dans les années 1990, le dépôt à incidence rasante est utilisé pour développer de nouvelles méthodes de micro- et nano-fabrication [8][9] permettant de créer des structures étonnantes : chevrons, spirales, colonnes inclinées ou pas, etc. Depuis, les couches GLAD ont été étudiées autant pour leurs indices de réfraction ultrafaibles (IRUF) [22] que pour leur grande surface efficace [23] (senseurs de gaz) ou leur anisotropie optique [24].

2.4.1 GLAD : Principes de base

La croissance des couches minces est influencée par plusieurs facteurs importants : la température du substrat, l'énergie des adatomes, la pression ambiante durant le dépôt, l'énergie de surface du substrat, etc. Pris ensembles, ces facteurs permettent d'évaluer la mobilité de surface des adatomes et leur libre parcours moyen dans la chambre à vide. En effet, la mobilité des atomes en surface est l'un des facteurs déterminants dans la croissance de couches minces. De manière générale, plus la température du substrat est grande plus la mobilité de surface est élevée. Ce comportement est décrit par Thornton dans son fameux modèle de structure par zones (SZM)[25], illustré à la Figure 2.2. Ce dernier illustre les principaux modes de croissance des couches minces plus une zone de transition T, avec un axe pour la pression ambiante dans la chambre de dépôt, et un axe pour la température réduite, qui est le ratio entre la température du substrat et la température de fusion du matériau déposé i.e, T_s/T_m. La zone 1 se caractérise par une croissance colonnaire et poreuse due à la faible mobilité de surface des atomes et aux effets d'ombrage atomique. Cet ombrage est accentué par une baisse de la pression ambiante. La faible mobilité de surface des adatomes empêche les différents îlots formés lors des premiers instants de la croissance de coalescer et de former une couche continue tandis que l'effet d'ombrage entraîne un flux de matière plus important au sommet des îlots que dans les vallées. Dans le cas particulier où le dépôt se fait à incidence oblique ou rasante, c'est cet effet qui explique la directionnalité de la croissance. La zone 2 est composée de grains colonnaires cristalline puisque les atomes ont assez d'énergie pour s'arranger de manière compacte par un processus de diffusion de surface. Finalement, la zone 3 est atteinte pour des températures élevées et représente une structure polycristalline occasionnée par la diffusion des atomes dans le volume de la couche. La zone T se caractérise quant à elle par une structure fibreuse dense mais plutôt amorphe.

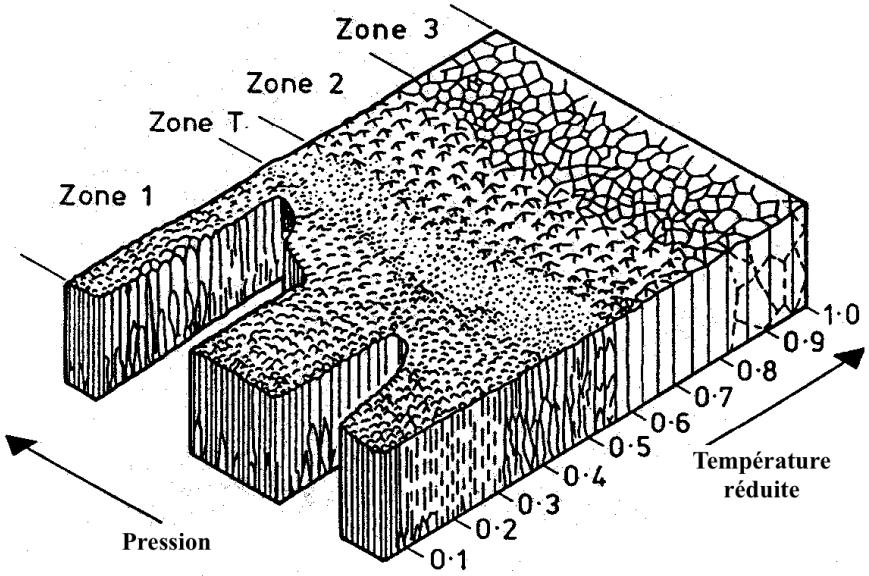

Figure 2.2 Modèle de structure par zones de Thornton pour la pulvérisation par magnétron. [25]

Les couches GLAD nécessitent donc une croissance dans la zone 1 afin de favoriser la création de colonnes. L'autre aspect important du processus GLAD est de réduire la pression le plus possible. En effet, l'effet d'ombrage étant avant tout géométrique, il est important de maximiser la directionnalité du flux de matière incidente sur le substrat. Pour ce faire, il faut atteindre un grand libre parcours moyen (*lpm*). Celui-ci est inversement proportionnel à la pression ambiante puisqu'une augmentation de pression s'accompagne d'une plus grande probabilité de collision entre atomes ambiants et adatomes. Cette relation est représentée directement par l'équation [26] :

$$\lambda_{lpm} = 5\times10^{-3}/P \tag{2.1}$$

Équation 2.1 La longueur λ du libre parcours moyen (en centimètres) est donnée pour l'air ambient par une relation inverse à la pression P en Torrs.

Le libre parcours moyen à atteindre est dicté par le nombre de Knudsen (Kn), qui est le ratio entre λ et la taille caractéristique de la chambre de dépôt, soit la distance séparant le creuset d'évaporation et le substrat. Les adatomes évaporés sont considérés être dans un régime balistique (ou moléculaire) pour un nombre Kn>1, ce qui permet de jongler entre la taille de la chambre à vide et la pression ambiante durant le processus de dépôt afin de favoriser l'évaporation la plus directionnelle possible.

2.4.2 Relation entre l'angle d'incidence de la matière incidente α et l'inclinaison des colonnes β.

Les colonnes inclinées caractéristiques des couches GLAD sont le résultat direct des effets d'ombrage présents lors de la germination de la couche. En effet, les premiers atomes à adhérer au substrat forment rapidement des ilots espacés les uns des autres. L'énergie de surface du substrat ainsi que la mobilité des atomes sur la surface des ilots sont déterminantes dans ces premiers instants puisque ces facteurs déterminent la taille et la forme des îlots. Cette croissance par ombrage occasionne d'ailleurs la compétition entre colonnes voisines. Certaines colonnes cessent de croitre au profit des colonnes avoisinantes, ce qui cause l'extinction de certaines colonnes et l'élargissement progressif des autres colonnes.

Ainsi, il existe différentes relations entre l'angle d'incidence du flux de matière α et l'angle de croissance des colonnes β. De manière générale, la relation entre ces deux angles est approximée par la règle de la tangente proposée par Nieuwenhuizen *et al* en 1966 en se basant sur des données empiriques.

$$\tan\beta = \frac{1}{2}\tan\alpha \tag{2.2}$$

Des travaux subséquents ont établi des relations empiriques de plus en plus complexes entre l'inclinaison du flux de matière et l'angle de croissance des colonnes. Ces relations sont recensées dans le Tableau 2.2 et représentent des modèles mathématiques tentant d'approcher les données empiriques obtenues par les différentes équipes de chercheurs. Lorsque l'on trace ces relations (voir la Figure 2.3), il est apparent que l'angle β obtenu varie grandement selon le matériau, les auteurs ou selon les conditions de dépôt. Il n'est donc pas étonnant que l'on doive généralement confirmer cet angle avec une observation directe avec un microscope électronique à balayage (MEB) par exemple. Il faut aussi signaler que pour l'oxyde de tungstène, la relation $\beta = 0.64\alpha$ semble être plus proche de la réalité observée au MEB que la règle de la tangente pour le WO_3 [18].

Tableau 2.2 Relations entre les angles α et β (Adapté de [11])

Auteurs	***Hypothèse***	***Matériau***	***Équation***	
Nieuwenhuizen et Haanstra [27]	Modèle empirique	-	$\tan\ \beta = \frac{1}{2}\tan\alpha$	(1)
Tait *et al.* [28]	Modèle géométrique de l'inter-ombrage de colonnes voisines,	MgF_2, Fe	$\beta = \alpha - \arcsin\left(\frac{1-\cos\alpha}{2}\right)$	(2)
Hodgkinson *et al.* [29]	Généralisation de (1) avec un paramètre d'ajustement E pour chaque matériau	Ta_2O_5, TiO_2, ZrO_2	$\tan\ \beta = E\tan\alpha$ avec E une constante empirique	(3)
Lichter et Chen [30]	Modèle analytique basé sur la diffusion de surface des atomes	-	$\beta = \frac{2}{3}\frac{\tan\alpha}{1+\Phi\tan\alpha\sin\alpha}$ avec Φ un paramètre lié au coefficient de diffusion de surface du matériau	(4)
Tanto et al. [31]	Modèle balistique de l'ombrage prenant compte de l'élargissement des colonnes avec l'épaisseur,	Ge	$\beta = \begin{cases} \alpha - arctan\left[\frac{\sin(\theta)-\sin(\theta-2a)}{\cos(\theta-2a)+\cos(\theta)+2}\right] & a \leq \theta \\ \alpha - \frac{\theta}{2} & a \geq \theta \end{cases}$ avec θ l'angle d'ouverture des colonnes	(5)

Il est aussi intéressant de prendre en compte l'impact de la taille de la source d'évaporation sur la distribution angulaire du flux de matière incidente sur le substrat, de même que l'influence de la position du substrat sur le porte substrat. Ainsi, il est facile de démontrer géométriquement que l'incertitude sur l'angle de mesure liée à la largeur de la source est simplement $\Delta\alpha = 2 \cdot \arctan\,(r_s/R_0)$ où r_s et le rayon de la source et R_0 est la distance entre la source et le centre du substrat. Une relation de la même forme lie le rayon du porte substrat, r_{sbt}, et la distance entre ce

dernier et la source (R_0). Dans le système de dépôt utilisé au LaRFIS, la source est petite avec un rayon d'environ 5 mm. Ce sont donc la taille et la position du substrat sur son support (voir la section 3.1 pour les détails) qui introduisent la plus grande incertitude sur l'angle de dépôt α dans le système de dépôt utilisé. Si le lecteur s'intéresse en détail aux principes géométriques régissant l'uniformité des couches GLAD, il est invité à lire le chapitre 7 du livre de référence de Hawkeye, Taschuk et Brett, qui se penche sur le sujet en profondeur [32].

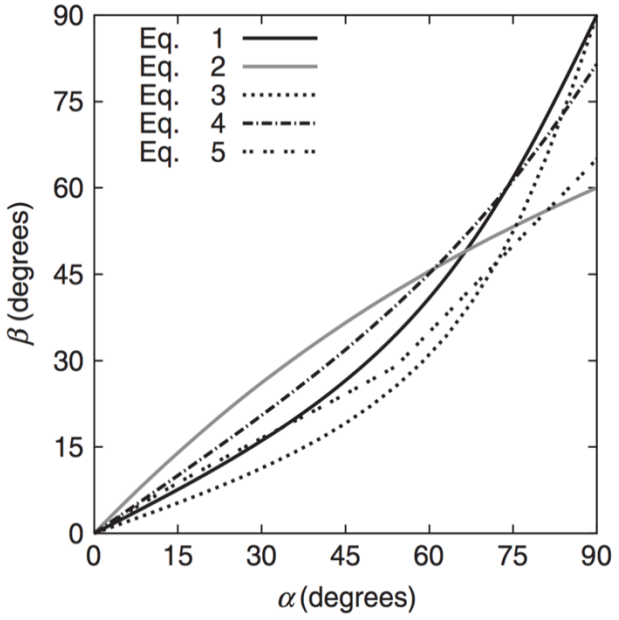

Figure 2.3 Cinq lois empiriques proposées pour la relation entre les angles α et β (Figure reproduite de [11]). L'inclinaison des colonnes suit une progression plus rapide pour de grands angles d'incidence. On remarque aussi la grande variation dans l'angle β prédit selon l'auteur.

Il est à noter que l'application d'une rotation du substrat permet de créer des colonnes plus ou moins verticales en contrôlant la vitesse angulaire en temps réel au cours d'une révolution. Cette méthode connue sous le nom «*spin-pause*» permet en théorie de décorréler l'angle d'incidence du flux de matière et l'angle de croissance des colonnes (et donc la porosité de la couche mince) [33].

2.4.3 Contrôle de la morphologie par la méthode « Phi-sweep »

Afin de contrôler la morphologie et la microstructure des couches GLAD, des portes-substrats motorisés (Figure 2.4) ont été mis au point au fil des années. Ceux-ci permettent de contrôler non seulement l'angle α (incidence du flux par rapport à la normale, dans le plan d'incidence) mais aussi l'angle φ, qui représente la rotation du substrat autour de sa normale. Ainsi, des structures

complexes ont pu être réalisées. Chevrons, hélices rondes ou angulaires, colonnes verticales, variations périodiques de l'indice de réfraction sont des résultats obtenus en appliquant des algorithmes relativement simples sur l'orientation du substrat pendant le dépôt de la couche (Figure 2.5). Ces algorithmes consistent en des instructions simples sur la position ou la vitesse angulaires du porte-substrat en fonction du temps et sont donc facilement réalisables à l'aide de portes-substrats contrôlés par un ordinateur et une méthode automatisée (i.e. une recette).

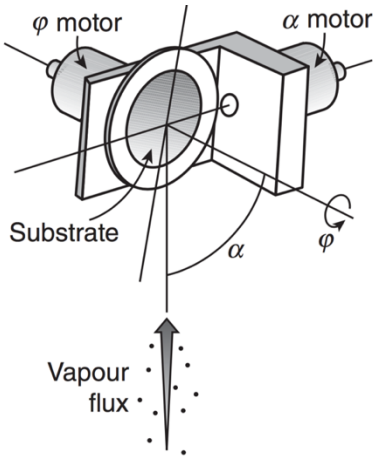

Figure 2.4 Porte-substrat motorisé pour les couches GLAD [11]

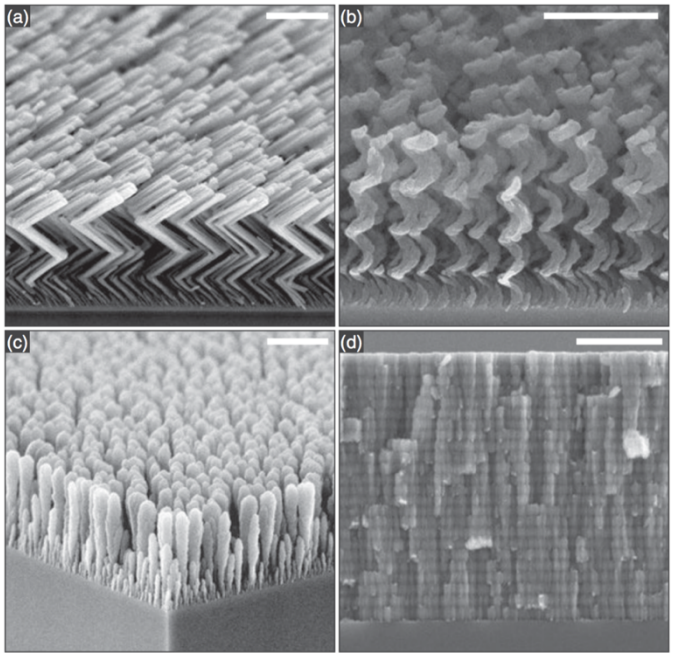

Figure 2.5 Structures synthétisées par GLAD : a) Chevrons obtenus en faisant varier φde 180° de manière cyclique b) Hélices obtenues par une rotation lente du substrat, La vitesse de rotation

détermine le pas des hélices. c) Colonnes verticales obtenues par une rotation rapide du substrat d) Variation périodique de l'indice de réfraction (empilement de type HL^n) obtenu par une variation périodique de α. (Figure tirée de [32]),

Les structures présentées dans la Figure 2.5 ont des applications variées, Par exemple, les hélices peuvent en théorie être utilisées pour contrôler la polarisation de la lumière puisque deux faisceaux lumineux incidents polarisés gauche et droit ne seront respectivement pas soumis au même changement de phase en raison de la chiralité de la structure. L'empilement répété de zones de haut et bas indice est quant à lui utile pour créer des filtres interférentiels si les épaisseurs sont choisies avec soin pour créer couches possédant un parcours optique égal à un quart ou une moiti de longueur d'onde pour le spectre de lumière visé.

2.5 Densification par bombardement ionique

Le recours à la technique de dépôt GLAD donne naissance à des couches minces très poreuses, ce qui a pour avantage d'augmenter leur surface efficace et leur confère des propriétés de sélectivité angulaire intéressantes. Malheureusement, cette grande surface efficace augmente aussi le taux de dégradation de couches. En effet, le taux dissolution de l'oxyde de tungstène par des solutions acides est proportionnel à la surface exposée. Le recours au bombardement ionique durant le dépôt a donc pour objectif de densifier le matériau des nano-colonnes tout en gardant intacte la structure ouverte et anisotrope des couches GLAD. L'utilisation du bombardement ionique pour densifier les couches minces dans un système de dépôt *e-beam* est une technique qui a déjà fait l'objet d'études au LaRFIS, par exemple avec Viktor Marushka qui en fit son sujet de mémoire de maîtrise récemment [34].

Dans une couche amorphe, les atomes qui forment la première monocouche se déposent selon un procédé stochastique qui crée des îlots. La croissance de ceux-ci par la diffusion de surface des atomes les pousse à fusionner et la limite entre les îlots comporte alors parfois des défauts. Durant la croissance de la couche mince, ces défauts se manifestent sous la forme d'atomes manquants dans la couche qui sont remplacés par un vide. L'utilisation du bombardement ionique a donc comme objectif d'apporter de l'énergie additionnelle sur la surface de la couche en croissance afin d'augmenter la mobilité de surface des adatomes. Ceux-ci auront donc une plus grande chance de prendre place dans un arrangement compact – un phénomène qui est d'ailleurs favorisé par les lois de la thermodynamique. La Figure 2.6 illustre le processus de déposition d'énergie à la surface de

la couche par un procédé balistique. Une certaine proportion d'atomes sera naturellement pulvérisée mais l'effet net du processus est une densification de la couche. La mesure de l'énergie ajoutée par chaque ion a donc un impact direct sur la structure de la couche. Cet effet a été illustré par André Anders dans une révision du modèle de structure par zone tenant compte de cet effet [35]. Son modèle prévoit ainsi que plus l'énergie des ions augmente, plus le taux de pulvérisation est grand, allant jusqu'à annuler complètement la croissance de la couche puis à causer son amincissement (ou gravure).

De toute évidence, la mesure de l'énergie individuelle des ions n'est pas suffisante pour décrire le mode de croissance d'une couche mince. Il pourrait être raisonnable de penser que l'énergie totale ajoutée dans la couche serait un meilleur indicateur. Cependant, des microstructures différentes sont observées pour la même énergie totale déposée avec un faible flux d'ions très rapides ou avec un flux élevé d'ions lents. Il est donc généralement accepté que la métrique la plus utile pour discuter des effets du bombardement ionique est l'énergie moyenne par atome déposé [36]. Cette métrique est exprimée par la relation

$$E_p \approx E_i \cdot \varphi_i / \varphi_p \tag{2.3}$$

où E_p est l'énergie moyenne par atome déposé, E_i l'énergie d'un ion, et φ_i/φ_p représente le ratio du flux ionique sur le flux atomique.

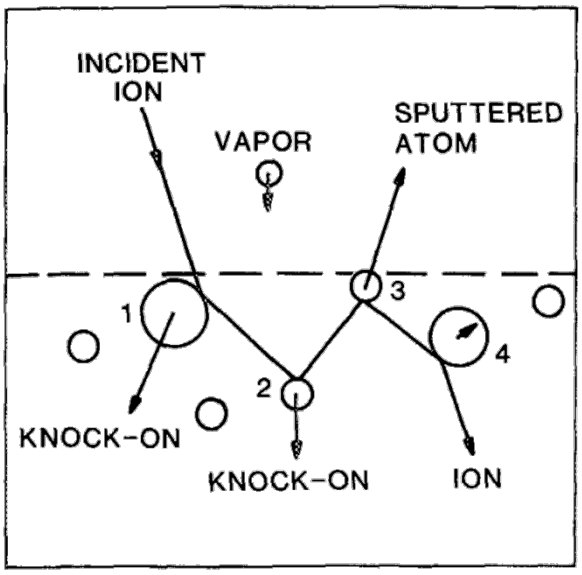

Figure 2.6 Le bombardement ionique densifie les couches minces en déposant de l'énergie en surface. Les collisions balistiques en résultant font sentir leur effet sous la surface (Tiré de [37]).

Lorsque des simulations de type Monte-Carlo sont effectuées pour la croissance de couches minces en implémentant ce modèle balistique, il en ressort que l'empilement des atomes est visiblement plus compact en présence d'un bombardement ionique et que cette compacité est proportionnelle au ratio du flux d'ions sur le flux des adatomes (Figure 2.7).

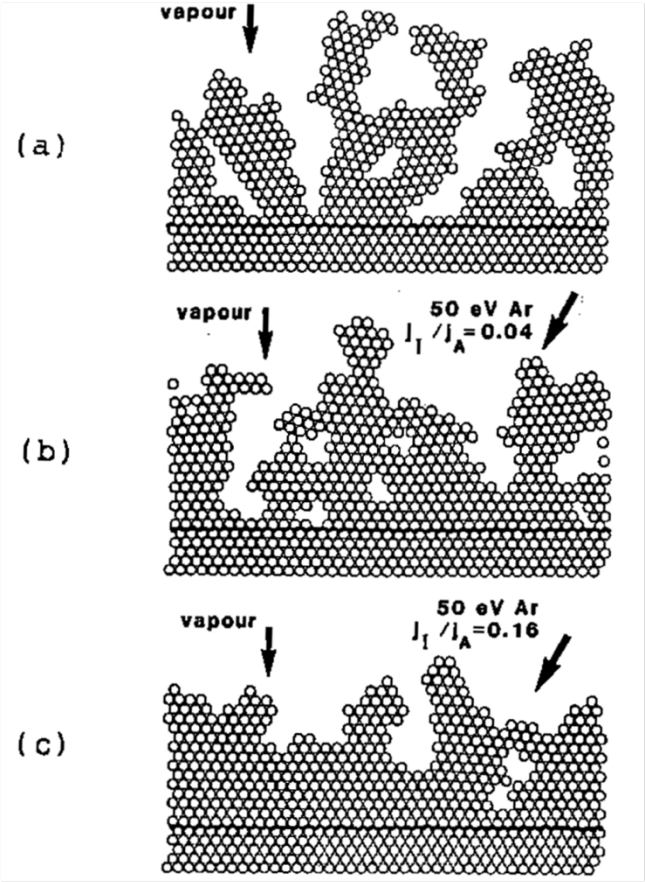

Figure 2.7 Simulation de type Monte-Carlo de la croissance d'une couche mince avec a) un flux de matière à incidence normale. b) Bombardement avec E = 50 eV incident à 30°, et un ratio ions/atomes de 0.04 c) Bombardement avec E = 50 eV et incident à 30°, et un ratio ions/atomes de 0.16. (Tiré de [38]).

2.5.1 Dépôt à incidence rasante avec assistance ionique

Dans le contexte des couches de type GLAD, le bombardement ionique est plus rarement utilisé mais la littérature contient tout de même quelques exemples permettant de prévoir son effet sur des oxydes métalliques. Par exemple, il est démontré que l'application d'un flux d'ions sur une couche de TiO_2 en croissance GLAD augmente l'indice de réfraction de la couche d'environ 0.1 tout en

augmentant la largeur des colonnes mais amincissant du même coup l'épaisseur de la couche [39]. Une étude menant sur une plus vaste gamme d'oxydes démontre un effet similaire sur l'indice de réfraction ainsi qu'un changement systématique de l'angle d'inclinaison des colonnes qui est différent pour chaque matériau étudié [40]. Cet angle est généralement réduit par le bombardement.

2.5.2 Approximation du milieu effectif

L'une des manières les plus pratiques pour déterminer la densité d'une couche mince est de recourir à l'approximation du milieu effectif (*EMA*) se basant sur l'équation de Lorentz-Lorenz. Ce modèle pose l'hypothèse qu'en première approximation, l'indice de réfraction d'un matériau composé de deux phases peut être obtenu en prenant la contribution pondérée au ratio du volume de chaque matériau. Cette approximation est donc un mélange au niveau atomique pour lequel la polarisabilité du milieu est pondérée sur des domaines beaucoup plus petits que la longueur d'onde de la lumière visible. Le modèle mathématique utilisé dans le logiciel *CompleteEase* (voir la section 3.2) pour représenter ce mélange est celui de Bruggeman, qui fait l'hypothèse que le milieu effectif est formé par de petites inclusions sphériques d'un second matériau dans la matrice du premier. Pour les couches minces poreuses, on va donc considérer que le milieu est formé d'inclusions de vide (n=1) dans une matrice d'oxyde métallique.

On peut alors exprimer le facteur de compacité P de la couche de la manière suivante :

$$P = \frac{{n_{film}}^2 - 1}{{n_{film}}^2 + 2}\frac{{n_{massique}}^2 + 2}{{n_{massique}}^2 - 1} \tag{2.4}$$

Ainsi, il est possible d'estimer la proportion de matériau (P) et la porosité (1-P) d'une couche mince poreuse en connaissant simplement l'indice effectif mesuré par ellipsométrie ou par spectrophotométrie (méthode des enveloppes de Swanepoel, réf. [41]) et l'indice du matériau massique qui est de $n_{massique}$=2.5 pour le WO_3 à 550 nm [42].

2.6 Électrochromisme

L'électrochromisme a été observé dès le 18e siècle. En effet, Diesbach observe le changement de couleur du bleu de Prusse lorsqu'on le laisse s'oxyder en 1704. Dans les années 1950, T. Kraus observe pour la première fois l'électrochromisme dans l'oxyde de tungstène alors qu'il travaille au

laboratoire AG Balzers au Liechtenstein. En 1961, Platt est le premier à utiliser le terme électrochromisme lorsqu'il observe le décalage des bandes d'absorption et d'émission de plusieurs pigments organiques soumis à de forts champs électriques. Il fait la supposition que des matériaux inorganiques pourraient exploiter ce type d'effet de manière purement électronique. Les premiers dispositifs électrochromiques complets à base d'oxyde de tungstène ont été décrits par Deb en 1969 et il décrit les mécanismes de coloration du WO_3 dans un article marquant en 1973 [43]. Ce type de dispositif est maintenant utilisé par l'industrie automobile pour fabriquer des rétroviseurs permettant d'éviter l'éblouissement lors de la conduite de nuit (Gentex Corp.), dans le domaine du verre architectural (Vario Glass Inc., Saint-Gobain Inc.) et même en aéronautique, puisque Boeing teinte les hublots de son plus récent modèle d'avion long-courrier 787 Dreamliner avec un verre intelligent à base de tungstène. Les applications de l'électrochromisme ont donc pour le moment l'objectif d'améliorer le confort des consommateurs ou encore de générer des gains en efficacité énergétique. On peut aussi penser à la création d'écrans utilisant l'électrochromisme, ou encore la création de dispositifs anti-contrefaçon [44].

2.6.1 Types de matériaux électrochromiques

Les matériaux électrochromiques inorganiques se divisent en deux catégories : les matériaux cathodiques et les matériaux anodiques. Dans les deux cas, le changement de coloration se produit lors de l'insertion ou de l'extraction d'ions et d'électrons dans la structure de la couche. Les matériaux cathodiques se colorent lorsque des électrons sont insérés dans la structure et causent la migration de cations, tandis que les matériaux anodiques se colorent lorsque les ions sont extraits par une inversion du potentiel. Les ions réagissent donc au mouvement des électrons afin de conserver la neutralité électrique du milieu. Les matériaux les plus communs pour ces deux catégories sont le trioxyde de tungstène (WO_3) qui est cathodique, et l'oxyde de nickel (NiO) qui est anodique. Plusieurs oxydes de métaux de transition sont cependant considérés électrochromiques, tel qu'illustré à la Figure 2.8.

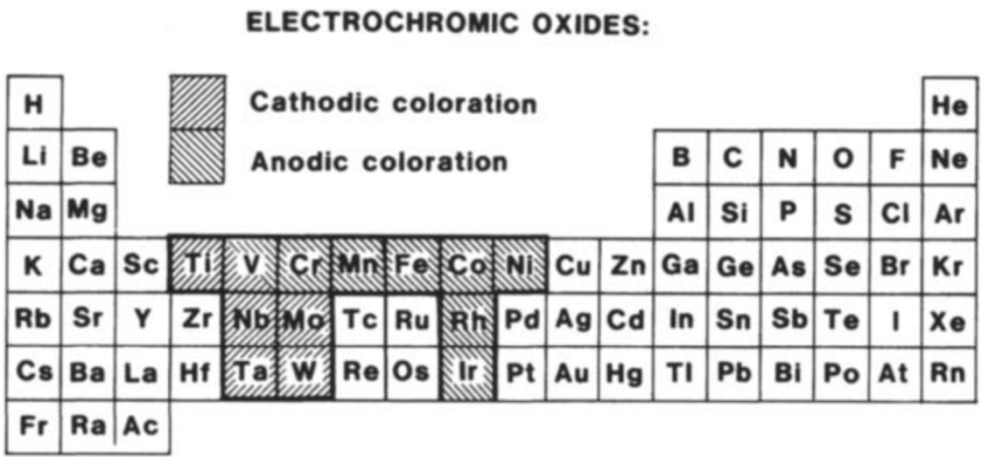

Figure 2.8 Les oxydes métalliques électrochromiques se divisent en deux catégories: les matériaux à coloration cathodique et ceux à coloration anodique.[45]

Le caractère complémentaire de ces deux types de matériaux est exploité pour réaliser des dispositifs électrochromiques qui seront présentés dans la section 2.6.2.

2.6.2 Structure et mécanismes de coloration du WO_3

2.6.2.1 Structure atomique

Tel que mentionné plus haut, le processus de coloration du WO_3 repose sur l'intercalation d'ions et d'électrons dans la maille de base du matériau (Figure 2.9). Celle-ci est de forme octaédrique avec une formule de type MeO_6 où Me représente un métal de transition. Ce type de structure peut s'apparenter à un solide ionique. Il est admis que cette maille est aussi présente dans la phase amorphe du WO_3, où elle est liée à ses voisines par certains coins ou certains côtés. Puisque les échantillons étudiés dans le cadre de ce travail sont réalisés à la température de la pièce, il est généralement admis que leur structure est amorphe (a-WO_3).

Généralement, les ions utilisés sont soit des protons (H^+), soit des métaux alcalins comme le lithium (Li^+) ou le sodium (Na^+). Les ions se déplacent dans la couche mince via des canaux de diffusion et la morphologie de la couche joue un rôle important sur la disponibilité des sites d'intercalation [46]. De même, la taille de l'ion a une influence marquée sur son coefficient de diffusion ionique. Ce faisant, les sources d'ions les plus souvent utilisées sont l'acide sulfurique (H_2SO_4) et le perchlorate de lithium ($LiClO_4$).

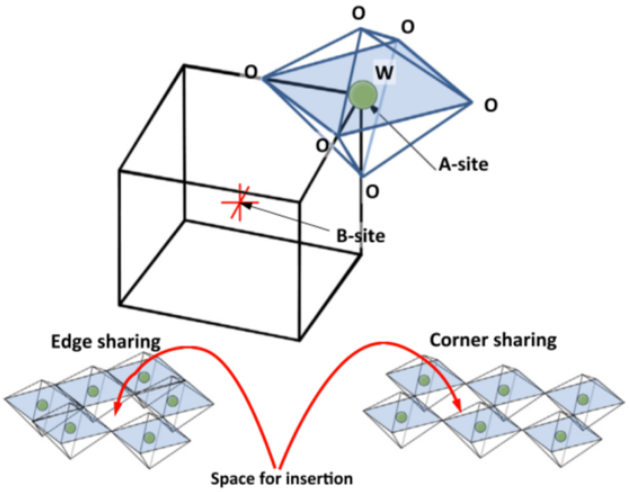

Figure 2.9 La maille de base du WO_3 peut être en contact avec ses voisines par les côtés ou par les coins, ce qui détermine la position des sites d'intercalation disponible [47].

La technique de dépôt a bien évidemment un impact sur le transport ionique dans la couche mince. En effet, puisque certains procédés font intervenir des énergies plus ou moins grandes, la porosité s'en trouve modifiée. Le Tableau 2.3 présente les coefficients de diffusion typiques pour différentes méthodes de dépôt comme l'évaporation ou la pulvérisation.

Tableau 2.3 Valeurs typiques pour le coefficient de diffusion selon la technique de dépôt utilisée. Tiré de [45].

Technique de dépôt	**Ion (M^+)**	**D^+ [cm^2/s]**
Évaporation	H^+ Li^+ Na^+	$10x10^{-10}$ - $2.5x10^{-7}$ $1.5x10^{-12}$ - $5x10^{-9}$ $6x10^{-20}$ - $1.8x10^{-16}$
Pulvérisation	Li^+ H^+	$10x10^{-11}$ $10x10^{-11}$ - $10x10^{-8}$
Anodisation	H^+	~$5x10^{-8}$
PECVD	Li^+	~$10x10^{-11}$
Sol-gel	Li^+	$5x10^{-12}$ - $3x10^{-11}$
Décomposition thermique	Li^+	~$3x10^{-10}$

.

Plusieurs modèles ont été développés au cours des ans pour décrire les mécanismes d'insertion des charges dans les couches minces d'oxyde de tungstène. Les plus étudiés sont ceux de Faughnan et Crandall [48], [49], Green [50], Ingram, Duffy et Monk [51], et finalement Bohnke [52]. Le sujet a aussi été le sujet d'une revue de littérature très complète publiée par Monk en 1999 [53]. Les grandes lignes sont résumées au Tableau 2.4 pour chacun de ces quatre modèles.

Tableau 2.4 Quatre modèles d'insertion de charge dans le WO_3.

Auteur	**Mécanisme**	**Facteur limitant**
Faughnan et Crandal	Coloration potentiostatique avec une concentration uniforme de H_xWO_3. La diffusion est limitée par la formation d'une force contre-électromotrice à l'interphase.	Diffusion des cations dans l'interphase WO_3-électrolyte
Green	Coloration galvanostatique analogue à la diffusion de chaleur.	dQ/dt constant
Ingram et Monk	La diffusion des électrons est initialement limitée jusqu'à un point de percolation à $x = 0.03$ causé par une transition d'Anderson [54].	La diffusion des électrons est initialement limitée lorsque le taux d'intercalation est bas
Bohnke	Réduction de W^v par la diffusion de paires H^+e^-	Processus entièrement chimique sans migration électrochimique.

La diffusion des ions dans les couches est avant tout régie par l'application d'une différence de potentiel entre la base de la couche et la surface de la couche qui est en contact avec un milieu électrolytique qui contient des ions. Puisque les électrons diffusent très vite dans la couche, avec un coefficient typique de $D^- = 2.5\text{x}10^{-3}$ cm^2/s [55], ils génèrent une force électromotrice (f.e.m) qui

attire les cations dans la couche afin de maintenir la neutralité électrique du milieu. Cette f.é.m cause généralement l'accumulation des cations à l'interface entre l'électrolyte et le WO_3. Cet effet capacitif portant le nom de double couche d'Helmholtz a tendance à ralentir l'entrée des cations subséquents dans la couche en raison de la répulsion coulombienne entre ceux-ci, que Faughnan et Crandall appellent force contre-électro-motrice (*back-emf*) [49]. On peut l'imaginer comme un écrantage progressif du champ électrique dans le matériau par les ions diffusant dans celui-ci. Lors de l'extraction des charges, cette contre-f.é.m est cependant bénéfique puisqu'elle pousse les cations hors de la couche.

La coloration maximale est atteinte lorsque l'équilibre des charges électriques s'établit dans toute l'épaisseur de la couche. Lorsque la différence de potentielle est inversée, la grande majorité des ions sont extraits de la couche mince. Ceux qui restent dans leurs sites d'intercalations sont dits «piégés» et participent à la détérioration des propriétés actives de la couche [56]. Il a cependant été démontré que ce piégeage est réversible via l'application d'un potentiel positif élevé durant une longue période de temps [57]. Dans une cellule électrochromique, la solution électrolyte acide peut aussi causer l'amincissement de la couche mince par gravure chimique, ce qui réduit ses performances.

2.6.2.2 Mécanismes de coloration

Bien que la coloration du WO_3 ait été étudiée depuis plusieurs décennies, aucun consensus clair n'existe sur le mécanisme exact qui permet de générer cet effet. Le mécanisme initialement proposé fait intervenir des défauts tel qu'un oxygène absent dans la maille, ce qui créée un centre de coloration qui interagit avec la lumière [43]. Ce mécanisme sera donc présenté d'abord, puis deux mécanismes plus fins seront ensuite décrits de manière complémentaire.

L'état d'oxydation du tungstène est naturellement W^{6+} en raison de la présence de 3 atomes d'oxygène. Il est établi que l'arrivée d'une paire ion-électron provoque la réduction du tungstène à l'état W^{5+} selon la réaction suivante :

$$WO_3 + xM^+ + xe^- \leftrightarrow M_xWO_3 \tag{2.5}$$

Équation 2.5 Réduction du WO_3 lors de l'intercalation d'une paire cation - électron. Ici, "x" représente le niveau d'intercalation entre 0 et 1 et M^+ le cation, généralement H^+, Li^+ ou Na^+.

Dans la majorité des cas, les cations sont l'espèce limitante dans la réaction[48] puisque les électrons injectés directement dans la couche par l'électrode de travail et que leur temps de diffusion est très petit.

Puisque le WO_3 est un semi-conducteur, l'arrivée d'électrons dans la maille a pour effet de faire monter le niveau de Fermi du milieu, normalement situé dans la bande interdite. Ceci pousse certains électrons à se retrouver dans une bande de conduction associée à l'orbitale 5d [58]. Ces électrons ont alors la possibilité d'interagir avec le champ électrique de la lumière incidente dans une bande centrée à une longueur d'onde d'environ 1 μm. Un modèle plus récent fait aussi intervenir une interaction entre les électrons localisés dans la bande de conduction et leur effet sur les atomes voisins. En effet, la présence de ces électrons surnuméraires engendrerait une déformation de la maille de base qui se traduit par l'apparition d'un phonon. Cette quasiparticule formée par l'interaction entre l'électron surnuméraire et le phonon est un polaron [59][60] et cause l'apparition d'une absorption optique. Finalement, un autre processus similaire, soit le partage de charge entre deux ions par un phénomène d'intervalence peut aussi expliquer l'absorption [61]. Dans ce dernier cas, un électron localisé autour d'un atome de tungstène est excité par-dessus une barrière de potentiel par l'absorption d'un photon incident et saute ainsi à une position centrée sur atome voisin. Les transitions admises sont :

$$W^{6+} \leftrightarrow W^{5+}$$
$$W^{5+} \leftrightarrow W^{4+}$$
$$W^{6+} \leftrightarrow W^{4+}$$

Ce dernier mécanisme est de plus en plus accepté puisqu'il permet d'expliquer la présence de la large bande d'absorption optique du WO_3 coloré.

2.6.3 Dispositifs électrochromiques

Un dispositif électrochromique typique est composé d'un empilement de 5 couches. L'empilement choisi dépend de ce que l'on désire opérer le dispositif en transmission ou en réflexion. Dans le cas typique de l'opération en transmission, le substrat est d'abord couvert d'une électrode transparente (e.g. ITO) permettant l'insertion des électrons dans la couche électrochromique qui est déposée sur celle-ci. Ensuite, un électrolyte permettant le déplacement d'ions est ajouté sur la couche active. Il peut s'agir d'un oxyde comme la silice ou l'oxyde de tantale Ta_2O_5 [62]. Un contre-électrochrome

qui possède un mécanisme de coloration anodique est généralement appliqué ensuite et se comporte comme un réservoir d'ions. En effet, lorsque la couche électrochromique est décolorée, le contre-électrochrome est l'hôte des ions et de ce fait lui aussi transparent. Finalement, une seconde électrode transparente permettant l'application d'une tension électrique est apposée sur la surface du dispositif, qui est illustré à la Figure 2.1. Le contre électrochrome accompagnant typiquement le WO_3 est l'oxyde de nickel NiO. Celui-ci possède une coloration brune assez neutre dans son état ordinaire et devient transparent lors de l'insertion d'ions et d'électrons [63]. Le dispositif ainsi obtenu à l'état coloré possède une coloration grisâtre en raison de l'addition du brun et du bleu.

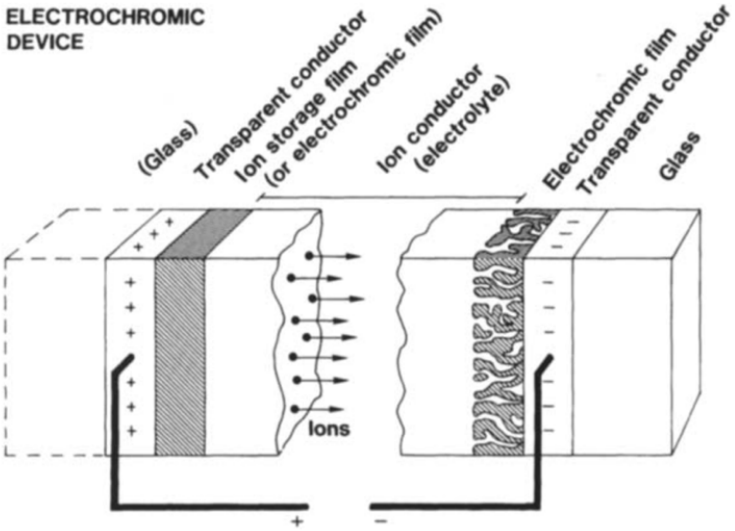

Figure 2.10 Dispositif électrochromique classique à 5 couches. (Tiré de [64]).

En remplaçant l'une des électrodes transparentes par une couche mince métallique réfléchissante (i.e. or ou aluminium), le dispositif opère alors en réflexion, ce qui a des applications intéressantes comme technologie d'affichage [35] [49], ou encore comme rétroviseur automobile. Par exemple, la corporation Gentex commercialise un rétroviseur intelligent qui ajuste son coefficient de réflexion en fonction de la luminosité ambiante pour éviter l'aveuglement des conducteurs lors de la conduite de nuit.

2.7 Pseudo-capacitance

Dans le domaine du stockage d'énergie, comme les batteries à l'état solide pour les téléphones intelligents, posséder une bonne compréhension des mécanismes de transport de charges est essentiel afin d'optimiser les procédés de fabrication. L'une des méthodes d'analyse répandue dans

ce domaine est la modélisation des courants de diffusion[66] dans une couche mince comme étant la somme d'une composante de processus de surface analogues à une capacitance électrique et d'une composante volumique découlant de la diffusion des ions dans le matériau lui-même [67]. Il faut aussi souligner qu'un transfert d'électrons a lieu par des procédés chimiques de type faradiques lors de Pour ce faire, les courbes *i-V* recueillies via la voltammétrie cyclique effectuée sur une large gamme de vitesses de balayage *v* sont modélisées par la relation

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \tag{2.7}$$

Équation 2.7 Relation empirique liant le courant *i* mesuré à un potentiel *V* en fonction du taux de balayagev *v* et de deux constantes empiriques.

Puisque le fonctionnement d'un dispositif électrochromique est très semblable à celui d'une batterie, la pseudo-capacitance est de plus en plus utilisée dans l'étude des couches minces d'oxyde de tungstène (Figure 2.11).

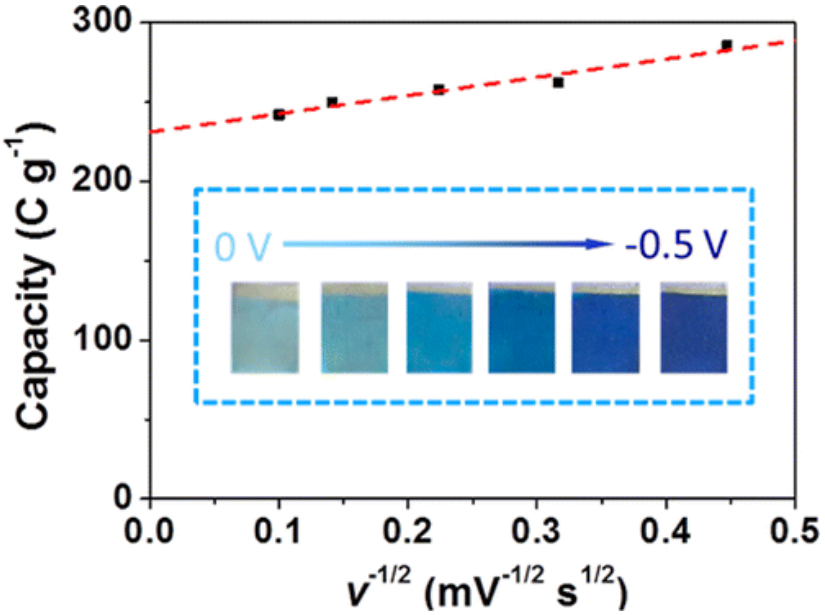

Figure 2.11 Évaluation de la capacité d'une couche d'oxyde de tungstène par l'utilisation de plusieurs taux de balayages (Tiré de[69]).

En effet, elle permet en théorie de corréler les proportions de courants surfaciques (k_1) et volumiques (k_2) avec la microstructure de la couche. Ainsi, une couche GLAD possédant une grande surface efficace devrait en principe présenter deux caractéristiques spécifiques par rapport

à une couche plus dense : la charge insérée à de grands taux de balayage devrait être plus élevée et la contribution relative des courants surfaciques devrait aussi être plus élevée en général [68].

2.8 WO_3 GLAD dans la littérature

Bien que les couches minces d'oxyde de tungstène pour l'optique et les couches GLAD soient bien comprises individuellement, il existe peu d'études se penchant sur les deux concepts réunis dans une seule et même couche. Généralement, les nanostructures de WO_3 ayant une forme cylindrique poreuse sont utilisées dans des domaines diversifiés comme le stockage d'énergie (batteries à l'état solide) [70], la photocatalyse (verre autonettoyant) [71] et enfin les détecteurs de gaz [72]. Dans tous les cas, la grande surface efficace du matériau est un avantage évident.

Il existe plusieurs publications portant sur les propriétés optiques de couches GLAD de WO_3 mais la plupart d'entre elles n'étudient pas l'impact de la nanostructure sur l'effet électrochromique. Par exemple, une équipe de chercheurs spécialisés en photonique a utilisé l'anisotropie des couches GLAD et l'indice de réfraction élevé du WO_3 afin de créer un miroir pour cavité laser qui réfléchit une polarisation spécifique de la lumière cohérente [73] afin de contrôler la polarisation du faisceau lumineux à la sortie du laser. D'autres études se sont simplement penchées sur la morphologie et la mesure des constantes optiques de tels matériaux [74][75], généralement en utilisant la pulvérisation magnétron pour le dépôt et le MEB, la diffraction rayon-X (XRD) et la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Dans tous les cas, les couches déposées à température pièce sont amorphes et poreuses. Certaines équipes se sont penchées sur la mesure de l'anisotropie optique. La plupart des articles font état d'indices de réfraction variant entre 1.4 et 2.1 et d'anisotropie pouvant atteindre 0.22 dans certaines conditions. Afin de donner un aperçu des propriétés optiques attendues pour le WO_3 GLAD au lecteur, ces résultats sont présentés de manière succincte au Tableau 2.5.

Tableau 2.5 Propriétés optiques du WO_3 GLAD dans la littérature.

Auteurs	**Méthode de synthèse**	**Application**	**Indice de réfraction pour α = 60°, à l'état décoloré.**
Doucet *et al.*[73]	*E-beam*, α = 60°, structure zig-zag	Miroir pour cavité laser	1.70±0.2
Charles *et al.* [74]	Pulvérisation magnétron, α=0° à 80°	Étude des propriétés optiques	2.09±0.05
Xiao *et al.* [76]	*E-beam*, α = 0° à 75°	Panneaux d'affichage flexibles	1.82±0.02
Beydaghyan *et al.* [77]	Évaporation thermale, α = 0° à 70°	Étude des propriétés optiques	1.65±0.05
Beydaghyan *et al.* [78]	Évaporation thermique, α = 0° à 50°. Recuit pour cristallisation.	Étude des propriétés optiques	1.90±0.01 (à 50°)
Le Bellac *et al.* [79]	Pulvérisation magnétron, α = 75°	Étude de la sélectivité angulaire	Non spécifié

De même, quelques articles étudient les propriétés électrochromiques des couches GLAD WO_3 mais s'arrêtent généralement à une comparaison de la charge insérée dans différentes conditions sans étudier la dégradation chimique des couches. La majorité des articles utilisent une solution de perchlorate de lithium ($LiClO_4$) et carbonate de propylène déshydraté dans une boite à gants afin de réaliser leurs études. Une équipe chinoise a bel et bien étudié la stabilité de couches GLAD de WO_3 en voltammétrie cyclique mais dans le cas particulier d'un substrat flexible qui est déformé de manière cyclique. Il s'agit de l'étude dont les objectifs se rapprochent le plus du présent projet mais les orientations qui motivent cette équipe de chercheurs sont différentes et les phénomènes de dégradations sont principalement mécaniques. Les résultats de ces équipes sont présentés dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6 Propriétés électrochimiques du WO_3 GLAD dans la littérature.

Auteurs	**Méthode de synthèse**	**Application**	**Efficacité de coloration pour $\alpha = 60°$**	**Coefficient de diffusion ionique**
Beydaghyan *et al.* [77]	Évaporation thermale	Étude des propriétés optiques	10 à 50 $cm^2 C^{-1}$ (Li^+)	N/A (coloration par lithiation sèche)
Beydaghyan *et al.* [78]	Évaporation thermale	Étude des propriétés otpiques	10 à 20 cm^2C^{-1}	N/A (coloration par lithiation sèche)
Xiao *et al.* [76]	e-beam, $\alpha = 0°$ à 75°	Panneaux d'affichage flexibles	22.4 $cm^2C^{-1}s^{-1}$ [1]	$D_{Li+} = 1.91$ cm^2s^{-1}

Enfin, l'équipe de recherche du professeur Claes G. Granqvist de l'Université d'Uppsala en Suède (une sommité dans le domaine des matériaux électrochromiques inorganiques) a mesuré une sélectivité angulaire de l'ordre de 10% sur le spectre lumineux perçu par l'œil humain (T_{lum}) lorsque la couche est colorée, pour un angle d'observation de ±50° par rapport à la normale du substrat [24]. Il s'agit donc d'un bon indicateur des performances auxquelles il est raisonnable de s'attendre de nos couches GLAD. Une description mathématique rigoureuse du phénomène de sélectivité angulaire pour des couches minces faites de colonnes absorbantes a été publiée par G.B. Smith et pourra servir à optimiser la nanostructure GLAD dans le futur [80].

2.9 Conclusion

Maintenant que les aspects théoriques permettant d'expliquer le comportement et l'analyse des couches minces électrochromiques GLAD ont été présentés au lecteur dans le présent chapitre, le prochain chapitre du mémoire permettra à ce dernier de se familiariser avec les équipements et

[1] Cette valeur est obtenue en normalisant l'efficacité de coloration CE par le temps de coloration moyen.

techniques de synthèse et de caractérisation des échantillons. Puisque les résultats présentés au chapitre 4 sont directement reliés à ces paramètres, le chapitre 3 est donc crucial à la compréhension de ce travail de maîtrise.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Ce troisième chapitre a pour but de présenter les techniques de synthèse et de caractérisation utilisées durant la réalisation de ce projet de recherche. D'abord, la méthode de déposition de couches minces ainsi que les particularités de l'appareil utilisé sont présentées. Les couches minces de type GLAD sont réalisées par évaporation par faisceau d'électron (ou *e-beam*) mais un bombardement ionique (assistance ionique ou *IA*) est aussi utilisé pendant le dépôt. Leurs caractéristiques physiques et optiques sont obtenues principalement via l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable ainsi que la spectrophotométrie résolue en angle. En raison de la structure anisotrope des couches GLAD, la méthode d'analyse spécifique à ce type de couches est explicitée. Les principes de la voltammétrie cyclique sont enfin détaillés puisqu'ils permettent d'étudier les propriétés électrochromiques des couches de WO_3 amorphe.

3.1 Évaporation par faisceau d'électrons

La synthèse de couches minces par évaporation – logiquement, une technique de dépôt en phase vapeur – constitue une des plus vieilles techniques de dépôt de couches minces recensée. En effet, l'évaporation thermique est accessible relativement tôt dans l'histoire puisqu'il suffit de posséder une cloche sous-vide et une flamme pour y parvenir. Afin de mieux contrôler le processus, l'évaporation thermique moderne utilise plutôt des éléments chauffants électriques afin de vaporiser l'espèce chimique qui fait le sujet du dépôt. Cette technique comporte donc le désavantage de devoir chauffer à la fois le creuset et le matériau à évaporer. Ainsi, les risques de contamination croisée entre le creuset et le matériau s'en trouvent augmentés si la température est élevée. Dans le cas de l'oxyde de tungstène, il faut atteindre une température de 1970 K pour commencer l'évaporation. Il sera évident pour le lecteur que de maintenir une telle température nécessiterait un fort courant électrique dans le creuset et serait peu pratique en application réelle. Dans ce type de scénario, l'évaporation par faisceau d'électron est beaucoup plus efficace et permet de limiter à la fois l'usure de l'équipement et la contamination croisée.

L'évaporation par faisceau d'électron repose sur un principe simple : un faisceau d'électron est d'abord généré en faisant circuler un courant dans un filament métallique. Ce filament s'échauffe par effet joule et certains des électrons acquièrent assez d'énergie pour être émis dans la chambre à vide : c'est la thermo-émission. Un champ électrique est appliqué au filament afin d'accélérer ces

électrons libres tandis qu'un champ magnétique permet de contrôler leur trajectoire via la force de Lorentz. Lorsque ces électrons accélérés entrent en collision avec le matériau (généralement concassé) contenu dans le creuset, le transfert d'énergie cinétique qui s'effectue chauffe localement la surface des granules et permet la sublimation du matériau qui passe alors en phase vapeur.

Dans les systèmes de dépôt par *e-beam* modernes, ce processus est entièrement contrôlé par ordinateur. Étant donné que chaque matériau possède une température d'évaporation et une capacité à accepter les charges différentes, le faisceau balaie les grains suivant un motif spécifique et le courant d'émission est lui aussi spécifique à chaque matériau. Le système utilisé par le LaRFIS est particulièrement efficace à utiliser puisqu'il s'agit d'un modèle industriel prêté par un des partenaires de la chaire de recherche MIC-CSE que chapeaute le laboratoire. Le Leybold Optics BoxerPRO permet la synthèse de couches organiques, inorganiques (oxydes et métaux) ainsi que de couches hybrides. De par le grand volume de la chambre à vide, plusieurs équipements d'appoints y sont apposés : un évaporateur thermique, des buses permettant d'introduire des gaz comme l'argon ou l'oxygène ou encore des précurseurs organiques pour réaliser des couches par CVD en utilisant une source ionique. Le tout est contrôlé par un ordinateur dans lequel l'utilisateur peut programmer des recettes qui seront suivies automatiquement par l'appareil. Les substrats sont généralement placés sur la calotte sphérique située au haut de la chambre. Celle-ci est mise en rotation afin d'assurer l'uniformité des couches déposées, dont l'épaisseur est contrôlée par une microbalance au quartz (QCM). Dans le cas des couches GLAD, il est nécessaire de faire parvenir le flux de vapeur à un angle différent de 0° par rapport à la normale du substrat. À cette fin, un porte-substrat fait sur mesure a été conçu et est fixé à un moteur électrique situé à l'extérieur de la chambre, ce qui permet de contrôler la rotation des substrats de quelques tours par minutes à quelques dizaines de tours par minute. Le système ne permet pas pour le moment de contrôler la position angulaire des substrats ni d'utiliser la méthode *phi-sweep*. En plus de la position par défaut sur la coupole hémisphérique, il est donc possible de placer des substrats à des positions formant un angle avec le flux de matière de 60°, 67°, 77° et 85° respectivement. Les résultats initiaux ayant démontré que les couches déposées à 85° étaient trop poreuses pour être vraiment utiles, cette position n'est pas utilisée dans cette étude. La Figure 3.1 illustre la configuration du système utilisé. Dans tous les cas, la pression mesurée durant le dépôt était de l'ordre de 0.25 mTorr.

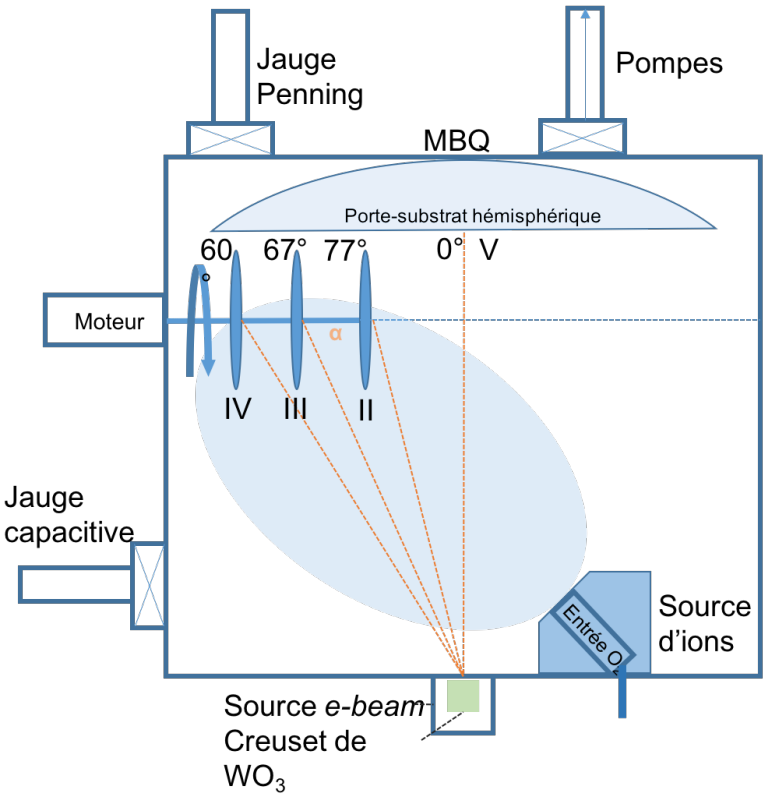

Figure 3.1 Schéma du système de dépôt *e-beam* utilisé pour synthétiser les couches minces GLAD de WO_3.

3.1.1 Bombardement ionique par plasma d'oxygène

Le bombardement ionique est souvent utilisé en industrie afin de nettoyer la surface d'un substrat pour que la couche qui y sera déposée possède des propriétés jugées plus intéressantes, principalement une meilleure adhésion. Par exemple, il est possible de modifier la rugosité du substrat, son énergie de surface ou encore d'implanter des ions. Toutes ces modifications ont un impact sur la croissance des couches. Dans le cadre de ce projet, la source ionique est utilisée afin d'ajouter de l'énergie dans la couche en croissance. En effet, les ions d'oxygène accélérés permettent de densifier la couche de WO_3 par un processus de collisions balistiques.

La source ionique utilisée est de type End-Hall (modèle eH-1000) produite par Kaufman & Robinson. Ce type de source ionique consiste en une entrée de gaz passant à travers un aimant permanent, une anode et un filament cathodique dans lequel un courant élevé circule. Le gaz introduit autour de l'anode est bombardé par les électrons émis par le filament cathodique. Les électrons subissent des collisions avec les atomes et une proportion de ceux-ci sont ionisés. En

raison de la tension appliquée entre l'anode et la cathode, les ions sont accélérés hors de la source ionique en suivant les lignes de champ électrique, ce qui produit un flux d'ions conique possédant une ouverture d'environ 60°. Les ions sont neutralisés par l'excès d'électrons provenant de la cathode chaude. La dépendance angulaire selon α du courant ionique produit est décrit par $I_\alpha = A\,cos^n\alpha$ avec A l'intensité à la source et n = 2 à 4 généralement [81].

Cette source ionique est bien caractérisée [82] et la distribution d'énergie ionique obtenue pour différents courants de décharge I_d est présentée au Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Distribution de l'énergie moyenne $\bar{E}$ des ions produits par la source ionique en fonction du courant de décharge I_d.

Courant de décharge I_d [A]	**Énergie moyenne des ions $\bar{E}$ [eV]**
1	50
2	60
3	70
4	90
5	120
6	135
7	155

La source ionique est contrôlée par un ordinateur afin de fixer les paramètres de la décharge. Puisque les caractérisations précédentes avaient été effectuées pour un plasma généré avec un flux de 20 sccm d'O_2, c'est ce gaz qui est utilisé.

3.2 Ellipsométrie spectroscopique à angle variable

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation des propriétés optiques des couches minces très puissante. Elle permet d'obtenir l'épaisseur des couches avec une grande précision ainsi que leur indice de réfraction complexe N décrit par $N = n - ik$ (avec n l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction. Le nom de cette technique provient du fait qu'elle est basée sur la mesure de l'état de polarisation d'un faisceau de lumière réfléchit sur l'échantillon à caractériser.

En effet, les mesures sont effectuées en mesurant le ratio d'intensité de la lumière réfléchie pour un angle d'incidence donnée entre les polarisations perpendiculaires (ou *s,* de l'allemand *senkrecht*) et parallèles (polarisation *p*), tel qu'illustré à la **Figure 3.2**.

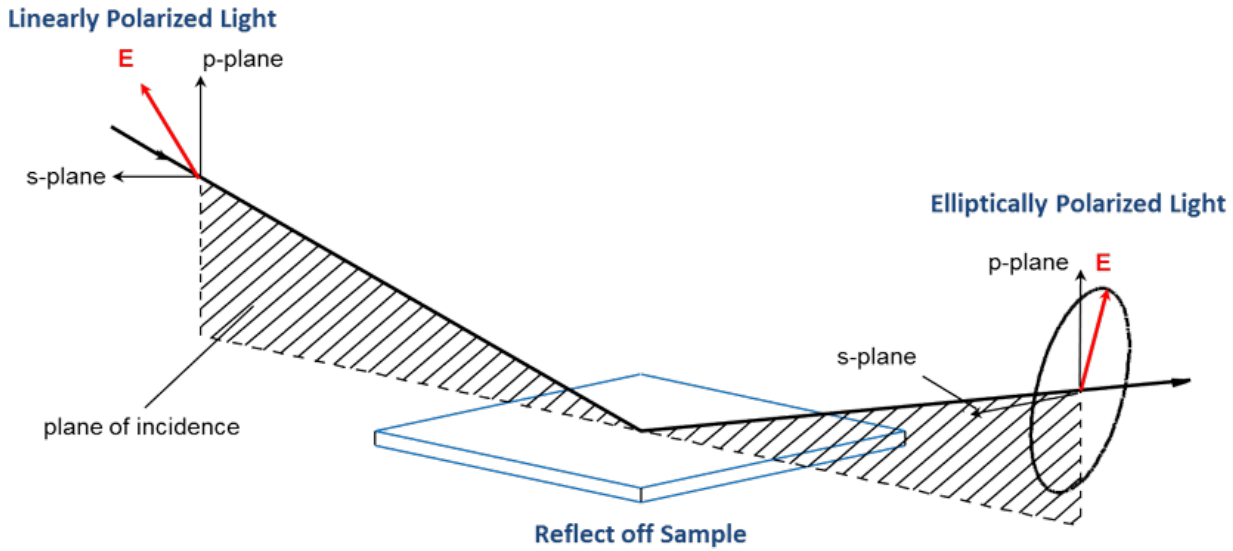

Figure 3.2 États de polarisation de la lumière réfléchie sur un échantillon [83].

Le ratio des intensités mesuré par l'appareil est ainsi décrit par l'expression

$$\rho = -\frac{r_s}{r_p} = \tan\psi\, e^{i\Delta} \tag{3.1}$$

Dans cette expression, Ψ représente le ratio d'intensité lumineuse des deux faisceaux tandis que Δ décrit la différence de phase entre ceux-ci.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce projet est un ellipsomètre spectroscopique à angle variable (VASE) doté de deux compensateurs rotatifs (RC2) de J. A. Woollam & Co. Ce système permet de prendre des mesures très rapides sur une large plage de longueur d'onde :de l'UV (190 nm) au proche-infrarouge (1700 nm). La rapidité des mesures tient à la conception ingénieuse du système qui utilise un réseau de diffraction pour analyser toutes les longueurs d'onde de lumières en même temps, et ce dans les deux polarisations. Les couches analysées sont généralement déposées sur un substrat de silicium monocristallin (100) puisque ce matériau offre un bon contraste optique et des caractéristiques très bien documentées. Afin d'obtenir les propriétés optiques de la couche, l'utilisateur doit bâtir un modèle mathématique décrivant la réponse optique de la couche à l'aide du logiciel *CompleteEase*. Ce dernier optimise ensuite le modèle en appliquant des changements

de manière itérative sur le modèle. Lorsque l'erreur quadratique moyenne (MSE) diminue avec une itération, le logiciel conserve le changement. Il est nécessaire d'exercer un jugement critique sur le modèle obtenu car il s'agit d'une réponse purement mathématique qui comporte parfois des impossibilités physiques. L'utilisateur doit donc posséder une bonne compréhension du type de couche à analyser afin de déterminer si la réponse obtenu est convenable ou pas.

3.2.1 Couches anisotropes

Pour les couches minces anisotropes, la réponse optique comporte une dépendance angulaire. En effet, un matériau anisotrope peut posséder des propriétés optiques différentes pour chacun de ses axes optiques. Dans le cas des couches GLAD, la structure colonnaire possède deux axes rapides (petit indice de réfraction ou IDR) et un axe lent (grand IDR). Dans ce cas, il est alors souvent nécessaire d'évaluer les coefficients de la matrice de Müeller. Cette matrice permet de quantifier la polarisation partielle de la lumière selon plusieurs axes et donc de mieux définir la réponse optique du matériau. L'équation 3.2 présente la matrice de Müeller appliquée au vecteur de Stokes.

$$S' = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{pmatrix} \cdot S \tag{3.2}$$

Le vecteur de Stokes contient 4 éléments décrivant l'intensité de la lumière ainsi que son état de polarisation. Ce traitement mathématique tensoriel et général est lourd mais il est néanmoins pertinent de l'appliquer aux couches anisotropiques afin de mieux comprendre l'effet de cette structure sur la lumière puisque la sélectivité angulaire est en général appliquée sur de la lumière incidente non polarisée. Heureusement, ce traitement est désormais principalement pris en charge par des logiciels spécialisés. Il est enfin intéressant de noter que les mesures de la matrice de Müeller permettent d'identifier facilement si un échantillon inconnu est anisotrope. Il suffit en effet que les éléments non-diagonaux de la matrice soient différents de zéro pour le déterminer.

3.2.2 Modèle type pour les couches WO_3 GLAD

Dans le cas particulier des couches GLAD de WO_3, la méthode de modélisation retenue est plus complexe que pour la majorité des couches d'oxydes métalliques. La réponse optique est généralement décrite par deux oscillateurs, soit celui de Tauc-Lorentz [84] ainsi qu'une gaussienne. Le mode d'analyse utilisé est le *Anisotropic-Bruggeman*. Celui-ci permet de modéliser le matériau

comme étant une approximation du milieu effectif (EMA) orienté dans l'espace selon les trois angles d'Euler ϕ, θ, et ψ, tels que représentés dans la Figure 3.3.

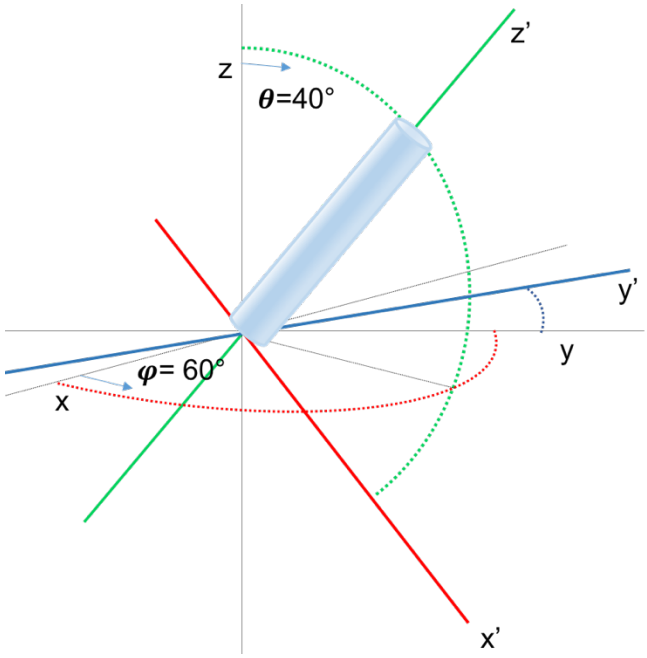

Figure 3.3 Angles d'Euler θ et φ associés au modèle de Bruggeman anisotrope. On peut les associer à deux rotations successives du système d'axes qui décrivent l'orientation des colonnes GLAD.

La rotation en φ d'abord effectuée autour de l'axe z représente l'orientation du plan d'incidence (plan $z'y'$). Ensuite, une rotation θ est effectuée autour de l'axe x' et permet de décrire l'angle des colonnes par rapport à la normale du substrat, ce qui est l'information la plus importante qui est tirée de ce mode d'analyse.

Afin de mieux représenter l'orientation spatiale de la matière de la couche en trois dimensions, il est possible de prendre plusieurs séries de mesures en changeant l'orientation de l'échantillon puis de les analyser toutes ensembles afin que le logiciel puisse plus facilement reconstruire un modèle mathématique ayant un sens physique. De plus, en corrélant certains paramètres entre eux, comme l'orientation du substrat ou l'inclinaison des colonnes, l'utilisateur peut ainsi s'assurer d'obtenir un modèle à la fois cohérent et physiquement proche de la réalité. Finalement, le facteur de dépolarisation (i.e. L_x L_y et L_z) de la lumière permet de quantifier la propension de la lumière à interagir selon les axes du matériau. Dans le modèle, le paramètre L_z (valeurs de 0 à 1) sert ainsi à définir l'aspect plus ou moins elliptique des colonnes (une sphère à 0 et une aiguille à 1). La

séparation *x-y* définit alors la symétrie de la coupe transversale de la colonne. Ce type de modèle est illustré par une capture d'écran à la Figure 3.4. Cette méthode ne garantit pas que le modèle sera exactement analogue aux mesures obtenues par l'imagerie MEB, mais il est néanmoins le modèle le plus représentatif d'un point de vue physique et permet généralement de converger vers une solution plus satisfaisante que de simplement ajouter une anisotropie biaxiale dans un modèle tiré d'une mesure unique.

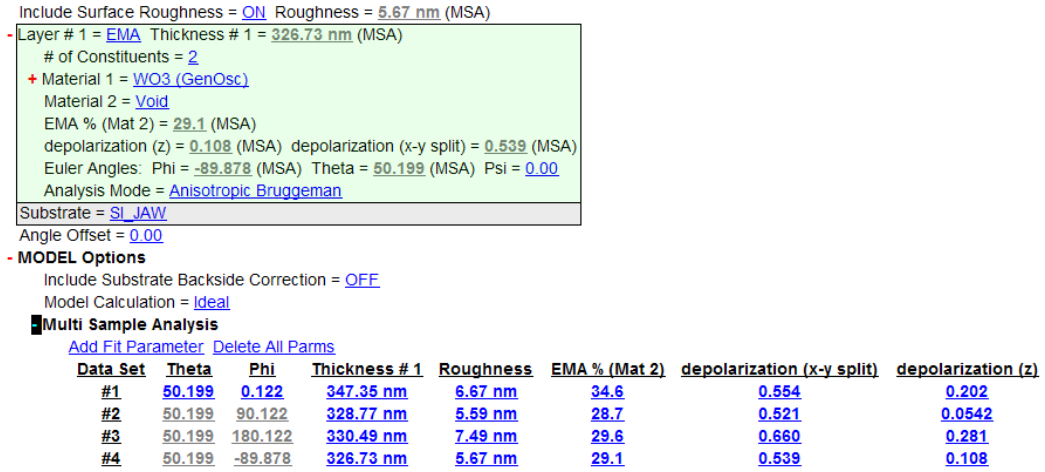

Figure 3.4 Modèle ellipsométrique dans le logiciel *CompleteEase* tirant partie de l'analyse de plusieurs mesures corrélées entre elles (Multi-sample Analysis) avec les angles θ et φ corrélés entre les différentes mesures.

3.3 Voltammétrie cyclique

Les propriétés électrochimiques des couches minces électrochromiques sont communément étudiées en utilisant la voltammétrie cyclique. Cette technique consiste à faire varier le potentiel électrochimique appliqué sur un échantillon plongé dans un bain d'électrolyte en solution de manière régulière à un taux de balayage ν (mV/s) et à enregistrer précisément le courant généré à chaque étape de tension à l'aide d'un potentiostat (Metrohm Autolab). La tension est mesurée dans une configuration à trois électrodes illustrée à la Figure 3.5, soit une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode.

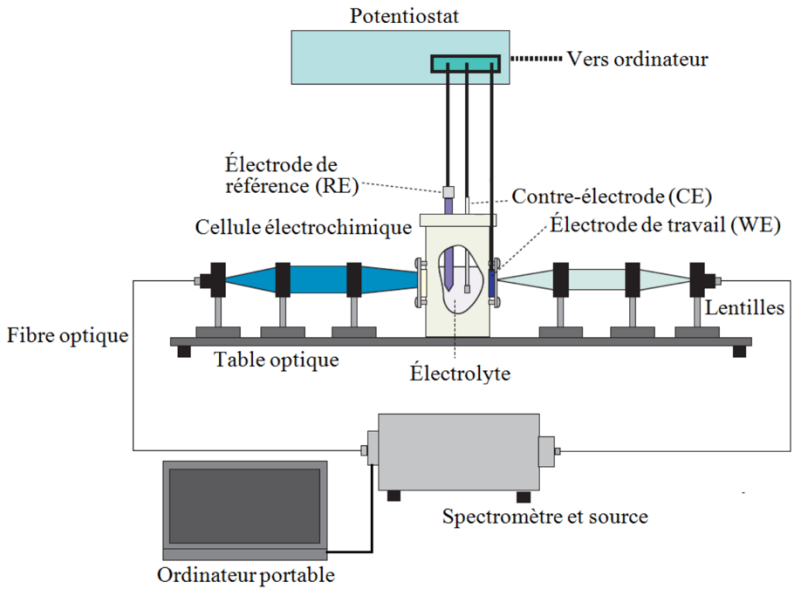

Figure 3.5 Banc d'essai pour la voltammétrie cyclique et spectroscopie *in-situ* (tiré de [8]).

Cette technique est versatile puisqu'elle permet de déduire à la fois les caractéristiques électriques de la couche comme la diffusion des ions, et peut aussi permettre de détecter certaines signatures chimiques ou cristallines qui indiquent par exemple une contamination ou la présence de réactions secondaires comme la libération de gaz. Enfin, l'efficacité de la coloration peut être obtenue directement en utilisant une source lumineuse et un spectrophotomètre (MultiSpecPro de Tec5) durant la prise de mesure. Dans le cas d'une couche d'oxyde de tungstène amorphe qui se colore par insertion de charges, la signature électrochimique obtenue prend généralement l'aspect illustré à la Figure 3.6. On peut y voir que le courant est négatif lors de l'insertion de charge (coloration) et positif lors de l'extraction des charges (décoloration).

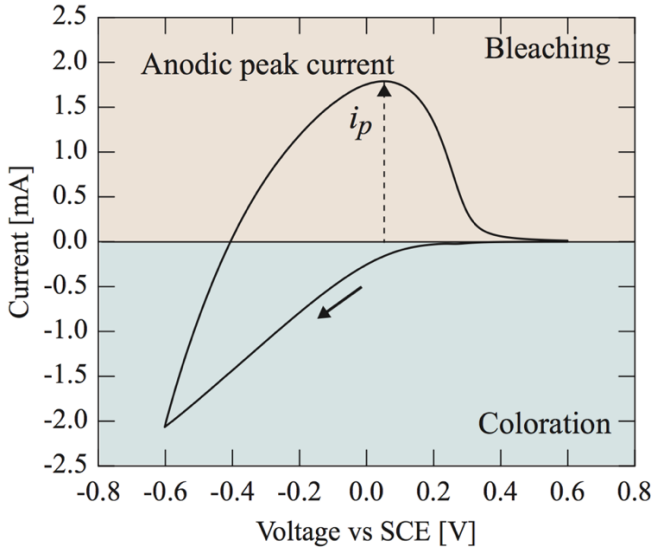

Figure 3.6 Voltammogramme typique en forme de canard («duckshape») associé à une couche de trioxyde de tungstène amorphe. Le courant pic i_p est spécifiquement identifié. (Tiré de [8]).

La relation entre le courant pic i_p et le taux de diffusion ionique D^+ sont directement liés par l'équation de Randles-Sevcik [85], présentée ci-bas.

$$i_p = 0.4663 n_e F A c_s \sqrt{\frac{n_e F \nu D^+}{RT}} \tag{3.3}$$

Où n_e est le nombre d'électrons utilisé dans la réaction (typiquement 1 pour le WO_3), F est la constante de Faraday [C/mol], A est la surface de l'électrode utilisée pour la réaction [cm^2], c_s est la concentration de la solution électrolyte [mol/cm^3], R est la constante des gaz parfaits [J/mol·K] et T est la température du milieu en kelvins.

Puisque la vitesse de balayage est connue, il est possible d'obtenir les charges insérées (q_{ins}) et extraite (q_{ext}) en calculant l'aire sous la courbe (intégrale de $i\ dt$) pour chacune des deux sections du voltammogramme, soit les zones de coloration et de décoloration, respectivement.

L'efficacité de coloration, CE, est obtenue en prenant le ratio entre la transmission à l'état décoloré T_d et coloré T_c et en le normalisant par la charge insérée q_{in} :

$$CE = \frac{\ln(T_d/T_c)}{q_{in}} \tag{3.4}$$

En effectuant le balayage de manière cyclique et répétée, il est possible de suivre l'évolution des propriétés électrochimiques d'une couche en fonction du temps et du nombre de cycles d'activation effectués. Ainsi, il est possible de quantifier la dégradation due à la gravure chimique ou à l'emprisonnement d'ions dans la matrice de l'oxyde, par exemple. Des métriques comme le ratio d'extraction de charge q_{ext}/q_{in} ou encore la charge insérée normalisée q_{in}/q_{in_0} permettent de comparer des échantillons synthétisés dans des conditions diverses afin de déterminer les paramètres de dépôt optimaux.

3.4 Spectroscopie pour la mesure de la sélectivité angulaire

La spectroscopie permet d'obtenir un profil complet du spectre optique transmis, réfléchi et absorbé par un échantillon. L'appareil utilisé pour effectuer les mesures de transmission de nos échantillons électrochromiques est un Cary 7000 d'Agilent Technologies avec un accessoire de mesure universel (UMA). Cet appareil est doté d'une tête de mesure pouvant se déplacer autour de l'échantillon de manière à pouvoir évaluer les paramètres R, T et A selon l'angle d'incidence ou de transmission choisi par l'utilisateur, ou encore d'automatiser une séquence de mesure, et ce dans les deux polarisations *s* et *p*. Dans le but d'évaluer la sélectivité angulaire des échantillons, il a été déterminé que l'acquisition de données devait être la plus rapide possible afin de limiter l'auto-décoloration des échantillons. En effet, les premiers essais ont révélé que des couches colorées à l'aide d'ions de lithium gagnent environ 0,67% en transmission par minute à l'air libre.

3.4.1 Modélisation de la sélectivité angulaire en transmission

Dans le but d'étendre le nombre de techniques de conception disponibles au laboratoire, une méthode de simulation de la sélectivité angulaire des couches GLAD a été mise au point. Cette technique est centrée autour de l'utilisation du logiciel *CompleteEase* pour générer les spectres de transmission en polarisations *s* et *p* d'une couche fictive pour les angles d'observations utilisés dans le spectrophotomètre (de -70° à +70° par rapport à la normale du substrat). L'utilisateur peut

ainsi choisir le matériau et différents paramètres morphologiques : inclinaison des colonnes, porosité, coefficient d'extinction (i.e. le taux d'intercalation d'une couche de WO_3) et l'épaisseur de la couche. L'idée générale est donc de générer une variété de couches minces et d'identifier celles possédant la sélectivité angulaire la plus élevée. Cela est possible en construisant un modèle comprenant un substrat de verre, une couche mince d'ITO de 60 nanomètres analogue à celle présente sur les échantillons réels, puis une couche EMA anisotrope telle que décrite à la section 3.2.2.

Les propriétés optiques du WO_3 sont générées à partir de mesures ellipsométriques *in-situ* réalisées par Hubert Camirand durant sa maîtrise. Ces données sont formatées de manière à être utilisables par le logiciel et l'utilisateur peut donc générer des fichiers-matériau pour du WO_3 avec un taux d'intercalation allant de 0 à 0,35 environ. La longueur d'onde utilisée est de 900 nm puisque c'est la plus élevée disponible dans les données expérimentales disponibles. Afin de générer les données de la bonne manière, il est essentiel de fixer une valeur de φ=90° dans le modèle, puis de générer les données selon les polarisations *s* et *p*. Il est ensuite possible d'exporter les spectres de transmission obtenus sous forme de fichiers textes pour chaque ensemble de conditions et chaque polarisation pour des fins d'analyse.

3.5 Microscopie électronique à balayage

Afin d'obtenir les mesures les plus précises possibles de la microstructure colonnaire des couches minces déposées par la méthode GLAD, la microscopie électronique à balayage a été utilisée. Les échantillons ont été clivés de manière à dévoiler une vue en coupe des colonnes inclinées. Lors de la clive, il est important de procéder avec l'échantillon posé à l'envers afin que les colonnes s'écartent au moment de la séparation des deux portions du substrat. Au cas contraire, la face en coupe serait fortement endommagées. Le WO_3 étant un matériau semi-conducteur, il n'a pas été nécessaire de métalliser les échantillons pour obtenir des images bien définies. L'appareil utilisé est le JEOL JSM-7600F Field Emission SEM System opéré par le Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM^2) situé à Polytechnique Montréal. Le MEB était utilisé en mode de détection de l'émission des électrons secondaires (*SEI*) avec un grossissement de 100 000X et un voltage de 10 kV.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS

L'étude des couches minces de WO_3 GLAD déposés par évaporation par faisceau d'électrons avec assistance ionique s'est articulée autour de trois champs de caractérisation : l'étude des propriétés morphologiques et optiques, l'étude des propriétés électrochimiques et finalement celle de la sélectivité angulaire en transmission. Ce quatrième chapitre du mémoire a donc pour objectif de présenter les résultats obtenus et d'analyser leur signification quant aux objectifs initiaux du projet. Afin de comprendre les différents effets déterminant les propriétés des couches, deux séries d'échantillons sont étudiées. La première permet de déterminer l'effet de l'angle de dépôt, avec 4 échantillons déposés respectivement à des angles d'incidence de 0° (normal à la surface, non-GLAD), 60°, 67° et finalement 77°. La seconde série se concentre sur des échantillons tous déposés à un angle d'incidence de 67° avec une assistance ionique à des courants I_d de 0 A, 1 A, 3 A, 5 A et 7 A respectivement.

4.1 Morphologie

La morphologie des couches minces a été évaluée à l'aide de deux outils principaux. D'abord, les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) afin de déterminer leur épaisseur, et de confirmer la présence de la structure colonnaire spécifique aux dépôt de type GLAD. Deuxièmement, l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE) est aussi utilisée pour les mêmes échantillons déposés sur des gaufres de silicium monocristallin polis sur une face. Les modèles ainsi obtenus permettent de quantifier les constantes optiques, d'estimer la fraction de vide présente dans les couches ainsi que leur anisotrope optique. Les résultats obtenus avec ces deux méthodes sont consolidés le Tableau 4.1.

4.1.1 Microscopie par balayage électronique (MEB)

Étant donnée la nature semi-conductrice des échantillons, ceux-ci n'ont pas été métallisés lors de la prise des images. Afin de bien observer la structure colonnaire des couches, les échantillons, déposés sur des gaufres de silicium ont été clivés selon un axe parallèle à l'angle d'incidence du flux de matière, et avec l'échantillon retourné à l'envers pour que les colonnes s'ouvrent en « éventail » lors de la clive afin d'éviter de les casser. Lors de la majorité des mesures, une certaine dérive a été observée pendant l'acquisition à haute résolution : les images à haute résolution sont légèrement déformées sur leur axe vertical. Les mesures d'épaisseur et d'inclinaison sont donc

réalisées en direct dans le logiciel du MEB afin de contourner le problème, malgré la perte de résolution. La Figure 4.1 présente les structures GLAD obtenues pour les couches de la série 1 déposées sans assistance ionique durant la même séance de dépôt.

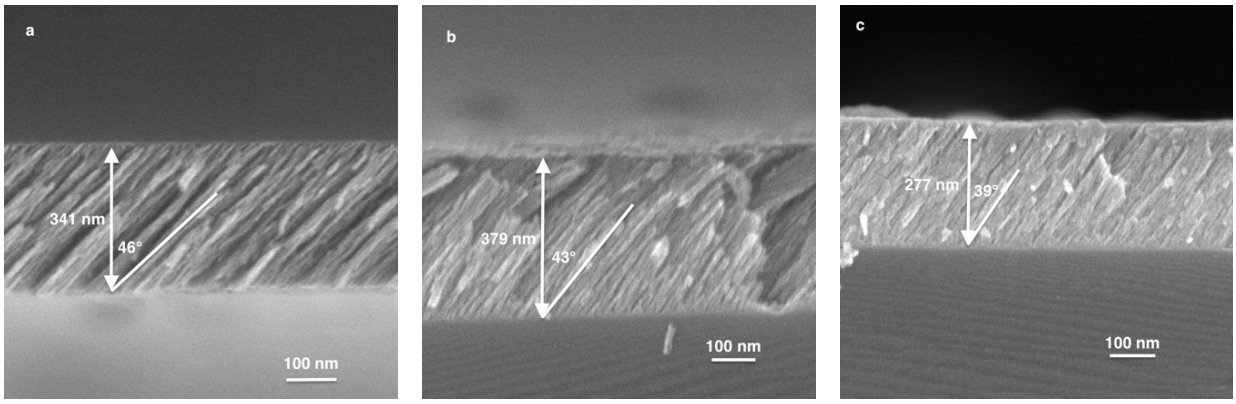

Figure 4.1 Micrographies MEB des échantillons de la série 1. a) α=77°; b) α=67° et c) α=60°.

Il est tout de suite évident que l'angle d'inclinaison des colonnes par rapport à la normale est proportionnel à l'angle d'inclinaison du flux de matière. Ceci est en accord avec la théorie présentée dans la section 2.4.2, qui prévoit qu'un angle plus élevé mène à des colonnes plus inclinées et donc à une couche mince plus poreuse. L'épaisseur des couches varie en fonction de leur position dans la chambre (voir Tableau 4.1) et est maximale à la position associée à un angle de dépôt de 67°. La rugosité de surface observée lorsque les couches sont vues d'un point de vue légèrement plongeant est aussi de plus en plus élevée lorsque l'angle d'incidence augmente, un phénomène qui est bien documenté dans la littérature [77]. Les épaisseurs ainsi que les angles d'inclinaison des colonnes mesurées par ces images sont présentées au Tableau 4.1.

La Figure 4.2 présente les échantillons réalisés à l'aide de l'assistance ionique lors de plusieurs séances dépôt différentes pour une angle d'incidence fixé à 67°. L'angle d'inclinaison des colonnes (i.e. la densité de la couche) est plus important à de faibles courant ioniques et décroit avec une augmentation de l'intensité du bombardement à des courants plus élevés. Cet effet du bombardement ionique sur l'inclinaison des colonnes a été observé pour d'autres oxydes métalliques [40]. L'inclinaison peut augmenter ou diminuer selon la position de la source du faisceau d'ions relativement à la source d'évaporation, bien que les quelques études portant sur le sujet observent généralement une augmentation de l'inclinaison [86]. Il est intéressant de noter qu'une étude portant sur le SiO_2 co-déposé avec un précurseur organique dans le régime GLAD

réalisée au LaRFIS avait aussi montré une diminution de l'inclinaison des colonnes en présence d'un bombardement ionique [87].

Taschuk *et al.* indiquent que l'augmentation de l'inclinaison des colonnes est sans doute causée par la pulvérisation des atomes se trouvant à la face supérieure des colonnes vers la base des colonnes voisines lorsque des ions entrent en collision avec eux [88], seulement lorsque le flux d'ions a un angle d'incidence inférieure à celui du flux d'atomes en phase vapeur. Dans notre cas, l'inclinaison du flux d'ions est effectivement inférieure à celle du flux d'atomes, mais les colonnes ont plutôt vu leur inclinaison diminuer avec l'ajout du bombardement. Il est donc probable que l'énergie des ions était insuffisante pour causer la re-pulvérisation des colonnes et que l'ajout de chaleur dans les colonnes en croissance a plutôt été utile à un glissement des atomes de surface par l'augmentation de leur mobilité, ce qui aurait pour effet à la fois d'augmenter la densité de la couche et de réduire β en redistribuant les atomes. Sachant que l'énergie des ions utilisés par Taschuck *et al.* était de 390eV et que l'énergie moyenne des ions pour I_d=7 A est de 155 eV, il apparait évident que l'énergie est un facteur important dans procédé. Ce résultat indique que le contrôle de l'énergie déposée par l'assistance ionique est un autre levier permettant de modifier la morphologie de ce type de couche dans une application de filtre interférentiel. En effet, on peut par exemple imaginer un filtre optique composé d'un seul matériau alternant des couches de haut et bas indices créées en variant simplement les conditions d'assistance ionique en temps réel. Ce type de filtre a déjà été réalisé en ajustant la pression de dépôt dans un système à pulvérisation magnétron [7] et il serait donc intéressant de comparer les performances des deux méthodes.

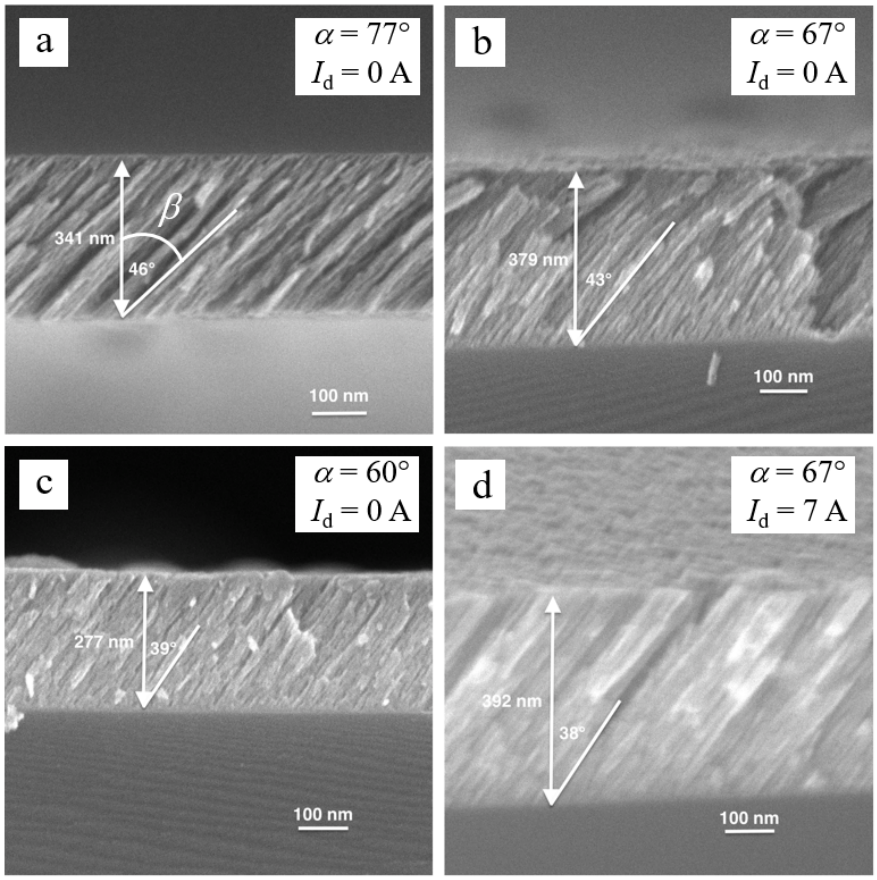

Figure 4.2 Micrographies MEB des échantillons réalisés avec a) I_d=1A; b) I_d=3A; c) I_d=5 A; I_d=7 A. L'inclinaison des colonnes diminue quand le courant augmente.

Tableau 4.1 Caractéristiques physiques des couches des séries α et I_d.

α [°]	I_d [A]	β [°]	d [nm]	n [-]	Porosité [%]	Épaisseur optique [nm]
Série 1: Angle d'incidence α						
77	0	46	341	1.43	59	488
67	0	43	379	1.63	51	544
60	0	39	277	1.78	31	493
0	0	0	273	2.14	14	584

Série 2: Assistance ionique I_d						
67	0	44*	410*	1.58	46	648
67	1	44	255	1.61	49	411
67	3	42	358	1.63	45	652
67	5	40	370	1.86	25	688
67	7	38	392	1.84	21	721

*Épaisseur obtenues par VASE. Les autres épaisseurs ont été obtenues par MEB.

4.1.2 Ellipsométrie spectroscopique

Afin d'évaluer les constantes optiques des couches déposées celles-ci sont modélisées en utilisant l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE). Tel que mentionné dans le chapitre précédent, cette technique d'analyse consiste à bâtir un modèle mathématique permettant de réduire le plus possible la différence quadratique moyenne (MSE) entre un modèle et les données mesurées à l'aide d'un ellipsomètre. À priori, l'utilisation d'un modèle d'oscillateurs permet d'approcher les propriétés du matériau composant les colonnes, auquel il faut ajouter une approximation des milieux effectifs (EMA) pour tenir compte de la porosité des couches étudiées.

Dans le cas du WO_3 amorphe à l'état transparent, un oscillateur de type Tauc-Lorentz permet de modéliser l'absorption ayant lieu dans le domaine UV tandis qu'un oscillateur Gaussien permet d'ajuster le niveau de décalage (*offset*) de l'indice de réfraction. Les modèles permettant d'obtenir les MSE les plus petites pour les échantillons GLAD comportent une EMA anisotropique de Bruggeman avec une part de WO_3 modélisé par les oscillateurs, et une part de vide représentant la porosité ainsi qu'une composante de rugosité de surface de 10 à 20 nm. La rugosité de surface permet de tenir compte de la morphologie en pointe de l'extrémité des colonnes GLAD (voir les images MEB).

Dans le logiciel *CompleteEASE*, l'EMA Bruggeman anisotropique permet à l'utilisateur de choisir l'orientation spatiale des colonnes de matière ainsi que leur facteur de dépolarisation (L_x, L_y, L_z) qui permet de déterminer la forme de inclusions ellipsoïdes du milieu effectif [89]. Pour une inclusion en forme d'aiguille (i.e. une colonne), on posera L_z=0 et L_x=L_y (x-y_{split}=0.5) : ce sont

d'ailleurs les valeurs de départ pour la modélisation des colonnes. Pour une inclusion sphérique, on poserait plutôt L_z=1 et L_x=L_y. Dans *CompleteEASE*, le facteur de dépolarisation utilisé en conjonction avec les angles d'Euler est fort pratique pour modéliser les colonnes GLAD inclinées. Le paramètre L_z est complété par la séparation du plan *x-y* qui prend une valeur de 0.5 quand L_x=L_y. Ce paramètre permet de choisir l'aspect de la coupe transversale et on considère généralement que celle-ci est symétrique (i.e. circulaire).

Il faut cependant noter que les modèles ainsi obtenus comportent une corrélation entre l'épaisseur de la couche, la porosité et la polarisabilité des colonnes et leur inclinaison (Tableau 4.2). En effet, ces trois paramètres étant déterminants pour le calcul du chemin optique (i.e. l'indice de réfraction multiplié par l'épaisseur de la couche), il est possible d'obtenir une réponse optique similaire pour une variété de combinaisons de ces paramètres. Pour cette raison, l'épaisseur et l'inclinaison des colonnes mesurées au MEB sont fixées dans les modèles avec une certaine marge d'erreur (±5 nm, ±5°), ce qui s'avère crucial pour obtenir un modèle physiquement représentatif des couches.

Tableau 4.2 Matrice de corrélation des paramètres d'un modèle *CompleteEASE*.

	Épaisseur	**EMA %**	**Lz**	**Depol. (x-y split)**	**Theta**
Épaisseur	1.000	**0.958**	-0.504	-0.502	-0.386
EMA %	**0.958**	1.000	-0.393	-0.635	-0.572
Lz	-0.504	-0.393	1.000	0.332	0.077
Depol. (x-y split)	-0.502	-0.635	0.332	1.000	**0.948**
Theta	-0.386	-0.572	0.077	**0.948**	1.000

Les échantillons des deux séries ont donc été analysés avec des modèles analogues à ce dernier. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau 4.1. De ces données, il est possible d'extraire certaines relations empiriques entre les variables d'intérêt : la relation entre l'inclinaison des colonnes et les conditions de dépôt, de même que la relation entre l'indice de réfraction et ces mêmes conditions. Les prochaines figures illustrent ces relations empiriques pour les deux séries de données.

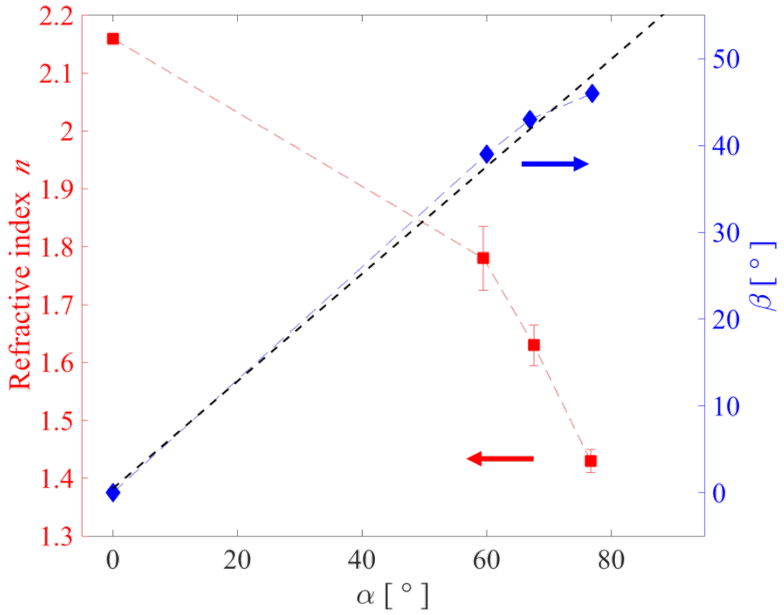

Figure 4.3 Indice de réfraction n et inclinaison des colonnes β pour différents angles d'incidence α.

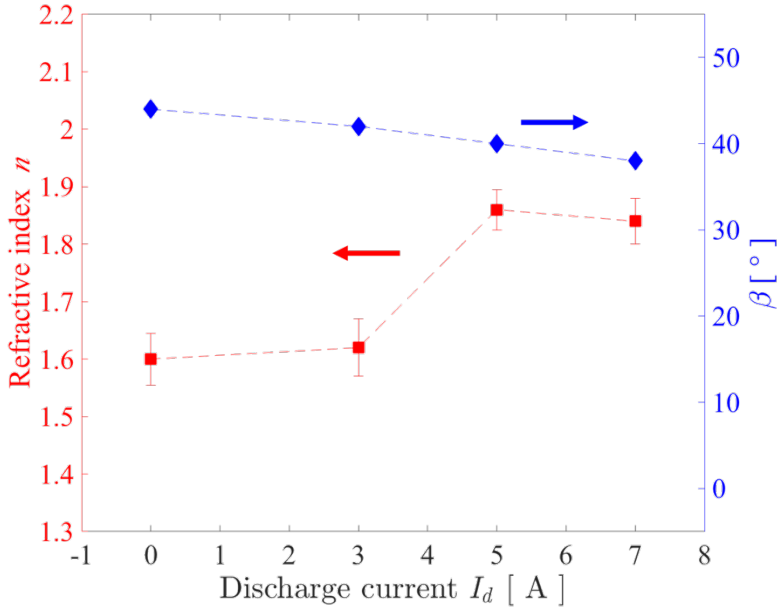

Figure 4.4 Indice de réfraction n et inclinaison des colonnes β pour différents courants de décharge I_d.

La Figure 4.3 permet d'observer une régression linéaire de 0.62 entre les deux angles, ce qui s'approche du coefficient de 0.64 décrit par Motohiro et Taga [18]. En raison du recours à des

modèles ellipsométriques pour évaluer les valeurs de n, il est difficile de quantifier précisément l'anisotropie optique (Δn). Ici, elle est définie comme étant la moitié de la différence entre l'indice dans l'axe lent (L_z)et celui des axes rapides (L_x, L_y) du matériau. Bien que l'on pourrait s'attendre à une augmentation de Δn en fonction de l'inclinaison des colonnes, aucune tendance claire n'émerge de la modélisation ellipsométrique. Hodgkinson *et al.* ont cependant développé une méthodologie expérimentale permettant de déterminer les indices de réfraction des trois axes principaux d'un matériau biréfringent et colonnaire [90] . Pour ce faire, il faut déposer un empilement bien précis de couches minces alternant un matériau isotrope à faible indice (dit L) et le matériau biréfringent à haut indice (dit H) puis recourir à des mesures de l'intensité transmise pour un laser dans quatre configurations différentes. Ces mesures sont finalement intégrées dans un système d'équations matricielles permettant de déduire n_1, n_2 et n_3, soit les indices de réfraction des trois axes principaux du matériau.

Les données présentées à la Figure 4.4 montrent un saut d'indice de réfraction marqué observé entre 3 A et 5 A, celui-ci passant de $n\approx1.60$ à $n\approx1.85$. On peut poser l'hypothèse plusieurs causes à ce phénomène. D'abord, l'augmentation du courant de décharge se traduit par une augmentation de l'énergie moyenne des ions entrant en collision avec la couche. Pendant les premiers instants de la croissance de la couche, cet ajout d'énergie aura pour effet d'augmenter la mobilité de surface des adatomes et donc d'augmenter la probabilité que deux atomes de surface se rencontrent, ce qui se traduit par une augmentation du nombre de sites de nucléation de colonnes. Cette hypothèse expliquerait aussi l'aspect plus serré des colonnes tel qu'illustré à la Figure 4.2. Par ailleurs, tel que discuté au chapitre 2, le ratio du nombre d'ions sur le nombre d'atomes évaporés sera modifié avec une augmentation du courant de décharge. Ceci devrait en principe diminuer la longueur du libre parcours moyen des adatomes et donc diminuer la directionnalité du dépôt [87]. Il s'agit donc d'un moyen efficace pour faire des ajustements sur l'indice de réfraction (Figure 4.4b). Ainsi, une modulation de l'indice de réfraction de l'ordre de 0.3 est observée pour le WO_3 déposé à 67° d'angle d'incidence lorsque le courant passe de 0 A à 5 A.

4.1.2.1 Modélisation par analyse d'échantillons multiples

Quatre paramètres contrôlent principalement l'erreur quadratique moyenne (MSE) commise pour les modèles ellipsométriques pour des couches minces anisotropiques : l'angle des colonnes, le pourcentage de vide dans l'*EMA,* la dépolarisation et finalement l'épaisseur de la couche. Puisque

ces quatre paramètres sont corrélés ensemble, il est intéressant de trouver une méthode de mesure précise pour modéliser au moins l'un d'eux afin d'approcher d'une réponse satisfaisante pour les trois autres. L'utilisation des matrices de Müeller permet de modéliser la dépolarisation de la lumière réfléchie sur un échantillon à une position et une longueur d'onde données. Ainsi, si l'on prend des mesures de ces matrices pour plusieurs orientations du substrat et qu'on fournit la relation entre ces positions au logiciel *CompleteEASE*, il devrait en théorie pouvoir reconstruire l'angle d'inclinaison des colonnes, qui causent l'anisotropie[2]. Idéalement, un porte-substrat motorisé permettrait de faire une acquisition précise et granulaire de ces mesures, ce qui augmenterait la précision de l'information contenue dans les matrices de Müeller [91]. Pour illustrer l'intérêt de cette technique, le Tableau 4.3 compare les résultats obtenus pour un modèle unique et un modèle tenant compte de quatre mesures individuelles, pour une couche déposée avec un angle d'incidence de 67°. Les modèles présentés utilisent les mêmes points de départ : θ=45°, d=350 nm, 50% de vide, oscillateurs identiques, L_z=0, x-y=0.5, etc. Selon la mesure SEM, la couche possède une épaisseur de 339 nm et des colonnes inclinées à 50.5°. Les modèles utilisant ces données sont identifiés dans le tableau.

Tableau 4.3 Performance comparative de modélisations ellipsométriques à 1 et 4 mesures.

Identifiant	***d***	***θ***	***MSE***
1 mesure	340 nm	3°	15
1 mesure+SEM	339 nm	50.5°	14
4 mesures	337 nm	47.5°	27
4 mesures+SEM	339 nm	50.5°	31
SEM	339 nm	50.5°	*NA*

[2] NB *CompleteEASE* ne reconstruit que les trois premières rangées de la matrice de Müeller, qui en comporte 4.

Comme le démontre le Tableau 4.3, l'utilisation en parallèle de plusieurs mesures permet d'obtenir un modèle qui s'approche beaucoup de la réalité puisque l'inclinaison des colonnes est beaucoup plus représentative dans ce dernier, et ce même sans avoir les mesures d'angle et d'épaisseur exacts pour la couche étudiée. En fixant des valeurs obtenues au SEM, et en utilisant des bornes, le modèle ellipsométrique obtenus avec 1 ou 4 mesures permettent d'estimer correctement les constantes optiques du matériau, mais en absence de ces mesures, le recours à la méthode en parallèle permet d'estimer plus correctement les propriétés d'une couche mince possédant une structure anisotropique. Le recours à plusieurs mesures fait aussi augmenter la MSE du modèle puisque ce dernier est comparé à quatre mesures à la fois. Cependant, une MSE égale ou inférieure à 30 est jugée tout à fait acceptable pour le type de couche étudié.

4.2 Caractérisation électrochimique

Lors de l'exécution des tests de voltammétrie cyclique, le voltage appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence varie à un taux constant et le courant ainsi généré est enregistré. Les graphes représentants ces données sont nommés voltammogrammes et possèdent généralement un profil spécifique pour chaque matériau, comme la tête de canard dite « *duckshape* » associée au WO_3 amorphe. Afin de suivre l'évolution des caractéristiques des couches dans le temps, le balayage est répété plusieurs dizaines de fois. La Figure 4.5 représente donc ces voltammogrammes pour le 11e cycle de coloration-décoloration. Le choix de présenter le 11e cycle n'est pas anodin puisqu'il représente la couche après l'activation ayant lieu grosso-modo durant les 10 premiers cycles via l'ouverture des canaux de conductions. Par ailleurs, analyser les mesures électrochimiques ayant lieu au 11e cycle permet de faire des calculs sur une couche qui n'est pas trop dégradée par la solution électrolyte acide possédant un pH d'environ 1.5.

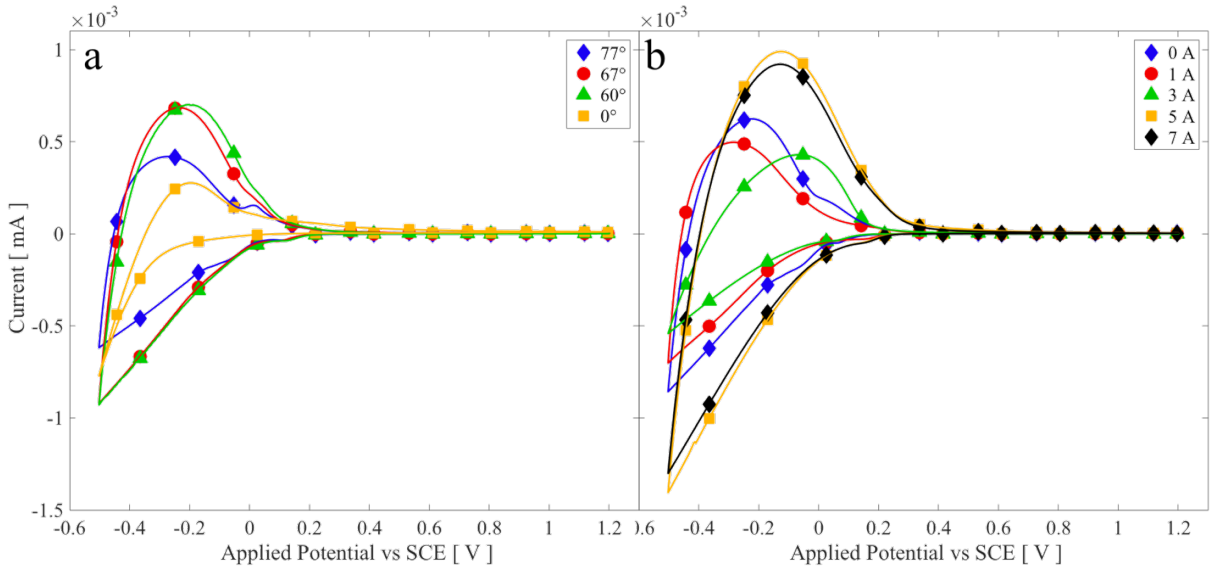

Figure 4.5 Voltammogrammes représentant le 11e cycle de coloration pour chaque échantillon selon l'angle d'incidence α (a) ou le courant de décharge I_d (b) lors du dépôt.

D'abord, le profil des voltammogrammes présentés dans la Figure 4.5a est standard mais comporte parfois un petit pic secondaire autour de 0 V autant en coloration qu'en décoloration. Dans la littérature, les pics secondaires sont associés à un second mécanisme de coloration ou de décoloration [92] ou encore à la contamination de la solution électrolyte, qui est réutilisée entre les tests. Il est aussi admis que la présence de protons adsorbés en surfaces ou dans la porosité peut occasionner des pics additionnels de courant [93][3]. Comme les pics sont plus importants pour les échantillons les plus poreux dans les deux séries de voltammogrammes, cette explication est plausible. Finalement, comme la solution était réutilisée pour plusieurs mesures, il n'est pas impossible que des contaminants occasionnent l'apparition de ces pics. Alors qu'on pourrait s'attendre à ce que la charge insérée (représentée par l'aire sous la courbe de la portion de coloration des voltammogrammes) soit plus élevée pour une couche poreuse en raison de l'intercalation plus facile des ions, les mesures semblent plutôt indiquer que la quantité de matériau total dans la couche, i.e. le nombre de sites d'intercalation disponibles, détermine aussi la quantité de cations

[3] La présence d'ions adsorbés en surface est d'ailleurs un des postulats de base dans l'analyse de la pseudo-capacitance présentée à l'Annexe A.

acceptés. Les épaisseurs optiques de couches déposées (Tableau 4.1) sont relativement semblables, ce qui indique que la microstructure joue un rôle au moins aussi important que la quantité de sites disponibles : une structure GLAD ouverte mais plus dense (comme α=67° et I_d=5 A) semble donc posséder un équilibre entre l'accès aux sites d'intercalation et la densité du matériau déposé puisque sa charge insérée (61 mC/cm^2) est trois fois plus importante que celle de l'échantillon dense déposé à incidence normale (20 mC/cm^2).

En ce qui concerne les couches déposées avec l'aide de l'assistance ionique Figure 4.5b, on constate que les différences sont minimes selon le courant ionique sauf pour l'échantillon réalisé à I_d=1 A. Les échantillons déposés à plus haute énergie (5 A et 7 A) possèdent des indices de réfraction (1.86 et 1.84, respectivement) similaires mais la couche déposée à 5 A, qui a été densifiée avec des ions un peu moins énergétiques, profite d'une charge insérée plus élevée, ce qui se reflète dans une épaisseur optique plus faible. De ce fait, il est intéressant de se pencher sur l'effet de la porosité et de la quantité d'énergie déposée sur la stabilité électrochimique des couches GLAD en raison de la durée de vie projetée pour une fenêtre intelligente devant rester fonctionnelle sur une durée d'environ 20 ans, par exemple.

En solution acide (H_2SO_4, 0.1M), 30 cycles sont suffisants pour extraire des tendances intéressantes sur le comportement des échantillons étudiés, comme l'illustre Figure 4.6 et la Figure 4.7 pour les deux séries respectives.

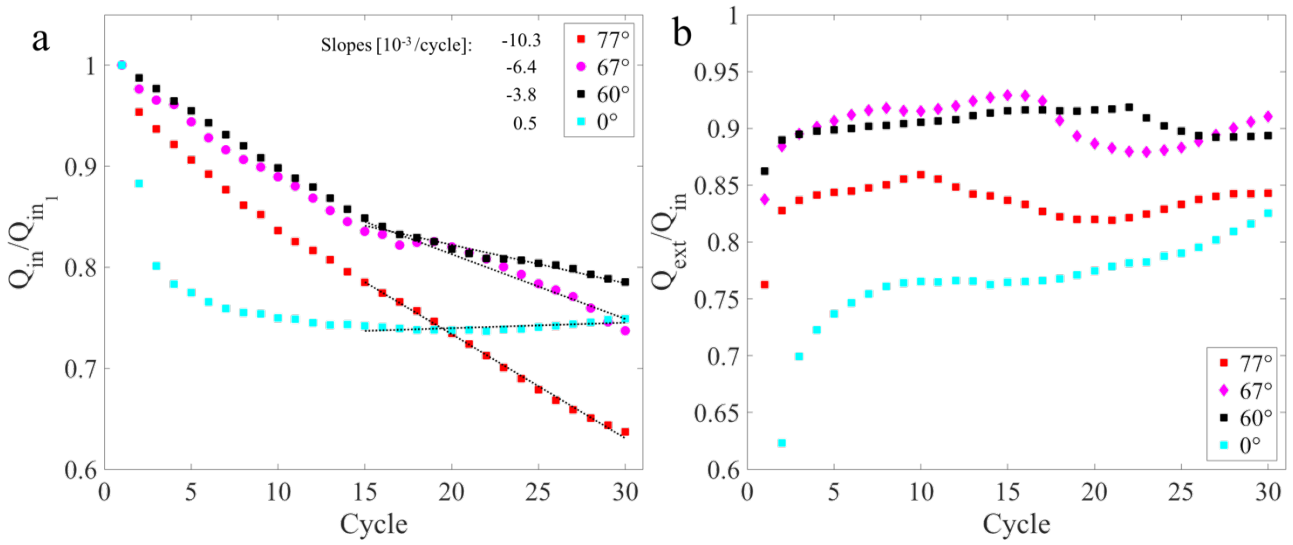

Figure 4.6 Charge insérée normalisée (a) et ratio d'extraction (b) sur 30 cycles pour différents angles d'incidence.

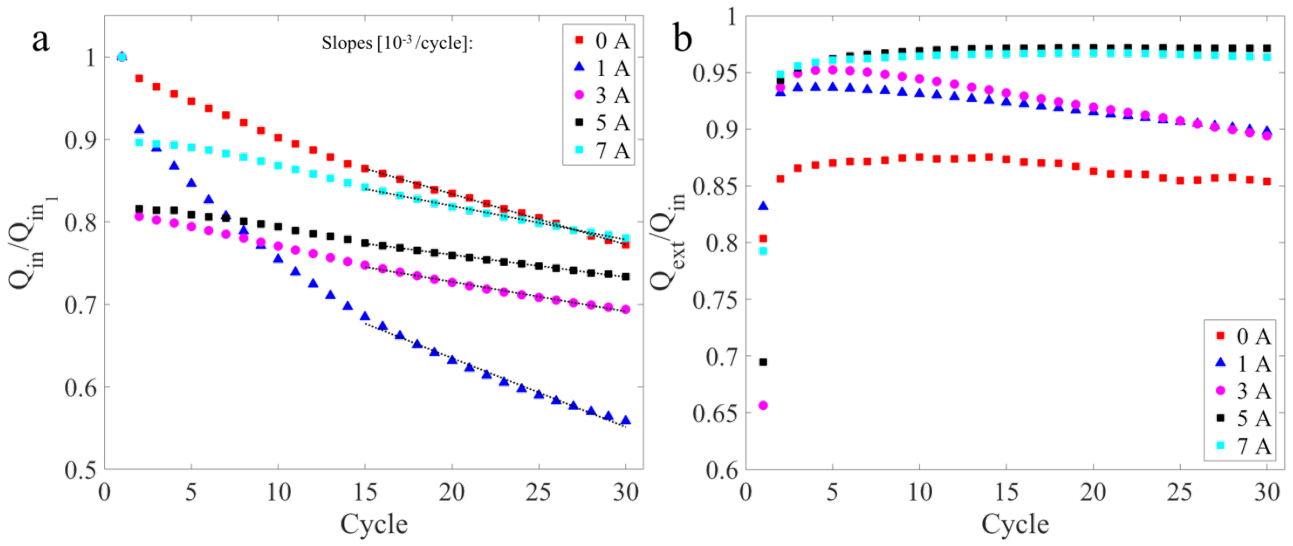

Figure 4.7 Charge insérée normalisée (a) et ratio d'extraction (b) sur 30 cycles pour différents courants de décharge.

La dégradation des couches en solution dans un électrolyte aqueux n'est pas directement transposable à celle qui sera observée dans un dispositif entièrement à l'état solide mais les différences parfois marquées entre les différentes couches demeurent très éclairantes lorsque l'on tente de comprendre l'effet des conditions de dépôt sur leurs performances. Dans le cas d'un

électrolyte acide comme le H_2SO_4 utilisé pour cette étude, la détérioration des performances proviendrait de la formation d'espèces chimiques comme des tungstates (WO_4^{2-}) en surface de la couche dans la double barrière d'Helmholtz. Ces espèces deviennent solubles pour les potentiels électriques positifs appliqués durant la phase de décoloration du dispositif et contribuent donc à la dissolution de la couche mince [94]. Il s'en suit donc que la surface efficace en contact avec la solution doit en théorie être inversement corrélée avec la stabilité des propriétés électrochimiques des échantillons analysés, ce qui semble être le cas dans les deux séries présentées plus haut. En effet, on observe dans les deux cas que plus la couche mince possède un indice de réfraction élevé – et donc une densité plus élevée de par la théorie des milieux effectifs – plus les coefficients d'extraction de charge et la charge insérée demeurent élevés et stable dans le temps. Les valeurs chiffrées tirées des essais de voltammétrie cyclique sont consignés au Tableau 4.4 pour fins de comparaison.

D'abord, le taux de dégradation (en charge normalisée par cycle) pour chaque condition de dépôt permet de comparer la résistance relative des échantillons. On voit clairement que le taux de dégradation des couches GLAD est monotone et augmente de manière notable lorsque l'angle α augmente, passant de -3.8×10^{-3} cycle^{-1} (α=60°) à -10.8×10^{-3} cycle^{-1} (α=77°). La couche dense de référence subit quant à elle une dégradation rapide de sa charge insérée (attribuée au piégeage d'ions dans la matrice dense) qui se stabilise autour de 75% de la charge initiale puis remonte lentement alors que les canaux de diffusion continuent de s'ouvrir progressivement. Toutes ces couches voient leur ratio d'extraction varier de plus ou moins 5 % au cours de leur évolution (associée à la dissolution de la couche), le ratio ne dépasse jamais les 95%, ce qui indique une incapacité à sortir tous les protons intercalés dans un cycle même en présence d'un voltage positif de 1.2 V.

Les couches déposées avec assistance ionique ont toutes une évolution de la charge insérée beaucoup plus monotone et des ratios d'extraction plus stables et plus élevés. Notons que la couche réalisée à 67°, 20 sccm O_2 et 0 A voit sa charge se dégrader à un rythme similaire à la couche analogue de la première série (-6.1 vs -6.4 $\times10^{-3}$ cycle^{-1}). La couche démontrant la meilleure stabilité est celle réalisée avec I_d=5 A. En effet, cette dernière possède le taux de dégradation le plus faible de toutes les couches GLAD (-2.7×10^{-3} cycle^{-1}) et un ratio d'extraction qui se stabilise autour de 97%. La performance amoindrie (pente plus importante et extraction moins efficace)

pour I_d=7 A est analogue à celle observée pour des senseurs d'humidité réalisés par TiO_2 GLAD [95] lorsque le bombardement ionique est augmenté passé un certain point, de même qu'à la stabilité observée par Figueroa et al. pour des couches GLAD de WO_3 amorphe réalisées sur une plage de puissance de plasma RF allant de faible à élevée [96].

Tableau 4.4 Caractéristiques électrochimiques mesurées en voltammétrie cyclique pour les séries 1 et 2 d'échantillons.

Identifiant	ΔT_{550nm} [%]	D^+ [cm^2/s]	CE [cm^2/C]	χ [%]	Q_{in} [C/cm^2]	Q_{ext}/Q_{in} [%]
Série 1 : Angle d'incidence α						
77°	52	$1.2x10^{-7}$	28.4	18.1	0.026	86
67°	65	$3.3x10^{-7}$	28.2	17.9	0.037	92
60°	67	$3.4x10^{-7}$	28.0	19.1	0.039	91
0°	7	$5.3x10^{-8}$	3.5	13.4	0.020	77
Série 2 : α =67°, I_d						
0A	34	$2.7x10^{-7}$	11.4	19.1	0.035	87
1A	54	$1.7x10^{-7}$	28.3	16.5	0.027	93
3A	84	$5.7x10^{-7}$	32.6	27.4	0.055	95
5A	83	$6.8x10^{-7}$	29.5	29	0.061	97
7A	83	$5.9x10^{-7}$	29.3	29	0.057	97

Au niveau de la coloration, les valeurs de transmission obtenues au maximum de coloration sont plus faibles pour les échantillons possédant un indice de réfraction plus élevé. Cela s'explique par la densité optique plus élevée de ces échantillons, c'est-à-dire le coefficient d'extinction *k* multiplié par l'épaisseur optique de la couche. Malgré les changements de transmission variables, on observe que l'efficacité de coloration *CE* est environ au même niveau de 29 cm^2/C pour toutes les couches GLAD (sauf pour I_d=0 A, où *CE*=11.4), ce qui signifie que les conditions de dépôt influencent peu la capacité intrinsèque du matériau à changer de couleur. L'efficacité de coloration faible d'un

dépôt effectué à incidence normal est expliquée par sa faible porosité qui limite le nombre d'ions parvenant à atteindre un site d'intercalation durant la phase de coloration.

Les valeurs d'environ 30 cm^2/C obtenues sont plus basses que celles observées dans des couches déposées par pulvérisation. De manière générale, l'évaporation *e-beam* de l'oxyde de tungstène est un processus de sublimation qui conserve la stœchiométrie de l'évaporant [97]. Or, il est démontré que l'efficacité de coloration de l'oxyde de tungstène augmente lorsque ce dernier devient sous-stœchiométrique, allant jusqu'à des valeurs de 60 cm^2/C environ pour du $WO_{2.7}$. Dans l'étude de Deb *et al.*, *CE*=30 est trouvé pour un oxyde de formule $WO_{2.9}$ environ [98]. Ainsi, la nature du procédé de dépôt influence les performances théoriques et pratiques des dispositifs électrochromiques déposés sous vide. Ce résultat sera pris en compte dans les décisions de conception prises au LaRFIS par rapport au choix de la technique de fabrication puisqu'en effet, l'efficacité de coloration est plus faible dans les couches déposées par évaporation e-beam que dans celles déposées par pulvérisation RF.

Les coefficients de diffusion D^+ obtenus sont plus élevés pour les couches déposées avec assistance ionique – allant de 5.7 à 6.8×10^{-7} cm^2/s pour les hauts I_d plutôt que 3.3×10^{-7} cm^2/s pour la couche déposée à 67° sans bombardement. Encore une fois, la valeur trouvée pour I_d=1 A se démarque négativement par rapport aux autres laissant penser que l'augmentation de pression pendant le dépôt et l'interaction avec les ions possédant une faible énergie n'a pas été suffisante pour favoriser la croissance de colonnes possédant de bonnes propriétés microstructurales. Par ailleurs, le coefficient obtenu pour I_d=5 A est plus d'un ordre de grandeur plus grand que celui obtenu pour la référence non-GLAD (0°) ce qui montre bien que la grande surface spécifique des couches GLAD permet une diffusion plus efficace des protons. Il est rapporté que pour des échantillons de WO_3 amorphe déposés à un angle d'incidence de 70° par pulvérisation magnétron à différentes puissances de plasma, les coefficients de diffusions étaient plus élevés à haute puissance [96]. Une explication avancée est que la formation de grains plus grands en raison de l'apport supplémentaire d'énergie durant la croissance modifie la distribution de ces joints et influence l'intercalation des ions [96].

Le taux d'intercalation χ apporte aussi son lot d'information pertinentes. Celui-ci est défini par la relation

$$\chi = \frac{q_{in}M}{e\rho N_A} \times 100\% \tag{4.1}$$

où q_{in} est la densité de charge insérée (en C/cm^2), M est la masse molaire du matériau (en g/mol), e est la charge d'un électron (en C), ρ la densité du matériau (en g/cm^3) et N_A est le nombre d'Avogadro (en mol^{-1}). Il s'agit d'évaluer le nombre de cations intercalés et de le normaliser par le nombre total d'atomes de tungstène présents dans la couche. Ainsi, il est intéressant de noter que les couches déposées à des incidences de 60°, et 67° et I_d=5 A, respectivement, possèdent des indices de réfraction et donc des porosités semblables, mais que l'échantillon ayant bénéficié du bombardement ionique possède un taux d'intercalation 50% plus élevé (29 cm^2/s vs 19 cm^2/s). Ainsi, il est probable que la diffusion plus efficace des protons (D^+ plus élevé) ait mené à une meilleure distribution de ces derniers dans la matrice du matériau, ce qui expliquerait l'augmentation de l'intercalation. Le fait que des couches possédant des colonnes de taille et d'inclinaison similaires aient pour autant un taux d'intercalation 40% plus grand lorsque déposées avec un bombardement indique encore une fois une distribution des joints de grains qui permettrait un accès plus efficace aux sites d'intercalation. La question des joints de grains est épineuse puisque la couche est à priori amorphe. Figueroa *et al.* notent toutefois que pour des colonnes de TiO_2 GLAD avec IA qui sont amorphes selon des mesures de diffraction des rayons X, une organisation d'échelle nanométrique avec des grains d'une taille moyenne de 50 nm est décelable par AFM [96]. Il faut aussi noter que les modèles d'intercalation décrits au chapitre 2 ont rarement été mis à l'épreuve des faits et que des méthodes d'analyse permettant de localiser les ions dans une couche à différents moments du processus d'intercalation (TOF-SIMS ou TEM, par exemple) permettraient de gagner énormément en compréhension de ce phénomène.

Il faut aussi se pencher sur l'information contenue dans l'évolution de la transmission des échantillons dans le temps durant les essais de voltammétrie cyclique. Quelques couches clés sont comparées à la Figure 4.8, pour une longueur d'onde de 550 nm. Le comportement idéal d'un dispositif EC serait que ce dernier conserve une transmission de 100% à l'état décoloré, et que le minimum de transmission de l'état coloré soit lui aussi stable dans le temps. Une réduction de la transmission à l'état décoloré indique le piégeage d'ions dans la couche tandis qu'en présence d'une solution acide, une augmentation progressive de la transmission à l'état coloré indique une dissolution de la couche. Pour une couche qui se dissout, on cherchera aussi à identifier des oscillations périodiques de la transmission maximale durant les mesures de voltammétrie cyclique

(voir la Figure 4.8), celles-ci étant dues à des phénomènes d'interférence constructive et destructive au fur et à mesure que la couche est gravée par la solution acide.

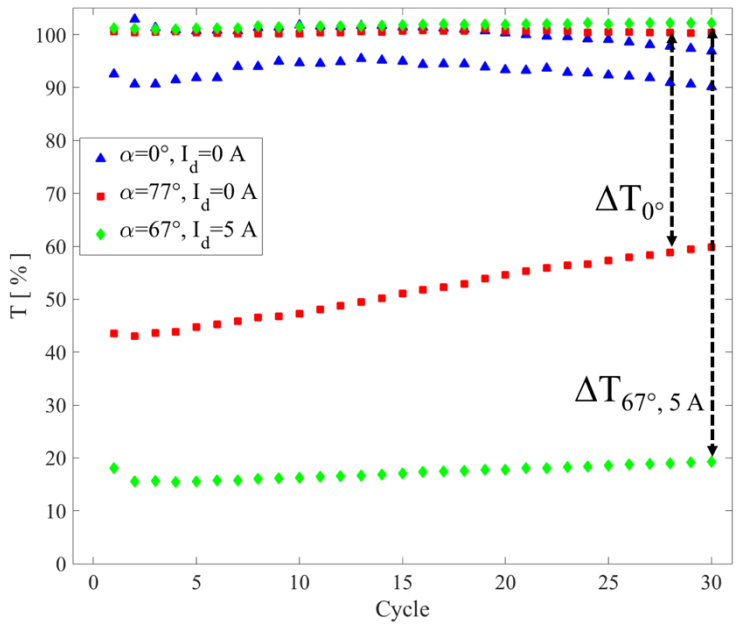

Figure 4.8 Comparaison de la transmission T_{550nm} de 3 couches en 30 cycles de voltammétrie cyclique.

Premièrement, la faible efficacité de coloration de l'échantillon de référence (0°) se traduit ici par une faible variation de la transmission. En effet, on observe que celle-ci ne dépasse jamais les 5%, et ce malgré son indice de réfraction élevé. D'un autre côté, la couche GLAD IA (I_d=5 A) possède une forte coloration (ΔT>80%) qui reste stable dans le temps et un minima de transmission très bas en raison de son indice de réfraction de 1.86 qui entraîne une modulation plus importante. À mi-chemin entre les deux, la couche poreuse réalisée avec un angle de 77° voit ses minima de transmission remonter d'environ 15% sur la durée de du test en raison de la perte de matériau dû à a gravure chimique de la couche par l'acide. Il est cependant difficile de trouver une oscillation dans la transmission, ce qui aurait été une confirmation de la gravure chimique sans équivoque. La modulation observée est moindre que pour les couches GLAD réalisées avec un bombardement important (ΔT=40-55%), tel qu'attendu vu la différence d'indice de réfraction pour des valeurs de *CE* similaires.

En conclusion de cette section, il a été démontré que la stabilité électrochimique en présence de H^+ des échantillons GLAD est affectée positivement par l'ajout d'un bombardement ionique pendant le dépôt. Le mécanisme principal de dégradation est la gravure chimique pour les couches poreuses, et le piégeage pour les couches denses. L'ajout d'un bombardement ionique aux couches GLAD a pour effet de stabiliser leur comportement durant les cycles d'insertion-extraction des protons, tout en augmentant la modulation de transmission par une augmentation de *n*. Enfin, bien que les couches aient en général des efficacités de coloration CE similaires,

4.3 Sélectivité angulaire en transmission

Les mesures de transmission effectuées dans un spectrophotomètre à différents angles par rapport à une couche anisotropique dans l'état coloré permettent d'évaluer la sélectivité angulaire de l'échantillons, soit l'une des propriétés émergeantes dans une couche possédant une nanostructure contrôlée. Celle-ci a été observée pour la première fois en 1982 pour des couches minces d'aluminium déposées à incidence rasante [99]. L'idée d'une fenêtre laissant passer la lumière de manière asymétrique selon l'angle d'incidence a par ailleurs fait l'objet de plusieurs approches à une échelle plus macro, qui sont décrites dans la revue de littérature de Fernandes de 2015 [100].

Comme mentionné à la section 3.4, les échantillons ont tendance à se décolorer par eux-mêmes à raison de 0.66% de transmission par minute environ. Afin de contourner la problématique de la décoloration naturelle, la méthode d'acquisition de données utilisée pour mesurer la sélectivité angulaire a été optimisée afin d'effectuer les mesures les plus courtes possibles. De même, la taille du faisceau lumineux utilisé est un paramètre important à considérer. En raison de la conception des cellules électrochimiques utilisées pour colorer les échantillons, l'aire de la zone colorée est limitée à un cercle d'une aire de 0.3 cm^2 approximativement (~1 cm de diamètre). Puisque le faisceau lumineux du spectrophotomètre a environ la même superficie à incidence normale, il a été nécessaire d'utiliser un petit diaphragme afin de limiter l'étalement de la zone de mesure aux grands angles (loi des cosinus), sans quoi la lumière aurait été transmise en partie à côté de la zone colorée de l'échantillon (voir la Figure 4.9).

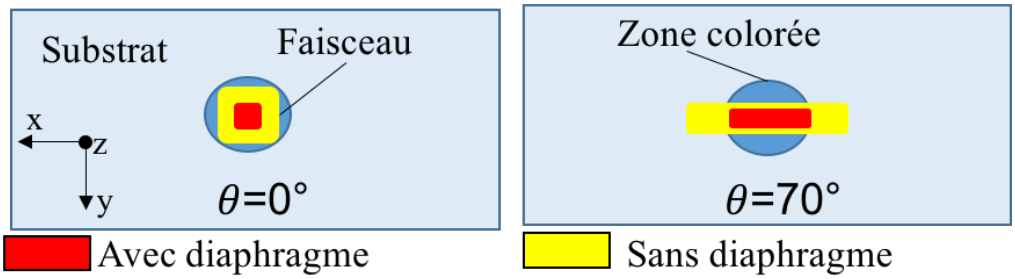

Figure 4.9 Effet du diaphragme sur la taille du faisceau du spectrophotomètre. L'angle θ est défini par rapport à la normale du substrat (z) dans le plan x-z.

Malgré ces obstacles, les mesures ont été réalisées avec succès. Le coefficient de transmission T a ainsi été mesuré à une longueur d'onde de 1000 nm pour les deux polarisations s et p pour chaque échantillon, et ce pour des angles d'incidence du faisceau lumineux variant de θ=-70° à θ=+70° par rapport à la normale du substrat, par incréments de 10°. Les échantillons analysés ont été déposés dans les conditions suivante : incidence de 60°, 67°+I_d=5 A et 77°, respectivement. Les modèles ont quant à eux été réalisés dans le logiciel *CompleteEASE* en utilisant les constantes optiques mesurées *in-situ* pour le WO_3 coloré avec des taux d'intercalation variant de 0 à 0.35 par Hubert Camirand dans le cadre de ses travaux de maîtrise au LaRFIS [46], qui ont ensuite été converties en fichiers lisibles par le logiciel. Les spectres de transmission ainsi obtenus sont finalement analysés en utilisant Matlab pour comparer leur performance. Les courbes de transmission en polarisation p obtenues sont présentées à la Figure 4.10, accompagnées de simulations de ces mêmes couches (en utilisant leur épaisseur, taux d'intercalation des colonnes, etc), ainsi que d'une simulation pour une couche optimisée pour la sélectivité et possédant une épaisseur semblable. La métrique utilisée pour comparer la sélectivité des couches est ΔT_{max}. Cette dernière est calculée en prenant la différence de transmission mesurée au spectrophotomètre pour chaque paire d'angle positif-négatif par rapport à la normale du substrat, puis en retenant la plus grande de ces valeurs pour chaque couche. Ainsi, ΔT_{max} est indépendante de la transmission totale de la couche mesurée, qui peut être affectée par son indice de réfraction, son épaisseur ou son niveau d'usure.

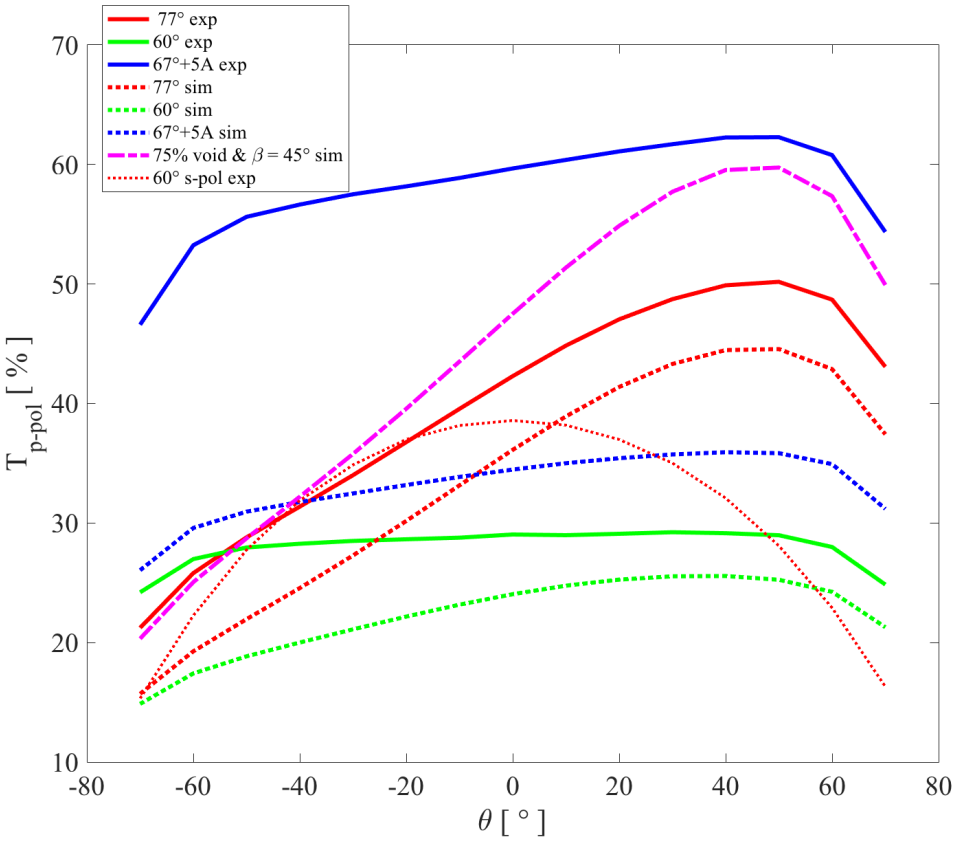

Figure 4.10 Mesure du coefficient de transmission en polarisation *p* pour trois échantillons et une référence en polarisation *s* ainsi que les coefficients des transmission des modèles associés à ces couches (voir Tableau 4.5).

D'abord, pour la suite de cette section, seule la polarisation *p* sera considérée pour comparer les différentes mesures et modélisations, puisque la lumière est transmise de manière symétrique lorsque polarisée *s*, comme le montre la figure. Il est immédiatement apparent que la couche possédant la plus grande sélectivité angulaire dans les conditions mesurées est celle déposée à 77°. La couche déposée à 67° avec assistance ionique démontre aussi une certaine sélectivité, tandis que la troisième couche, réalisée à 60°, présente une transmission quasiment symétrique autour de θ=0°. Ces trois couches ont été modélisées dans *CompleteEASE* (Tableau 4.5).

Afin de rendre la compréhension de la Figure 4.10 plus aisée, les données les plus importantes sont rassemblées au Tableau 4.5.

Tableau 4.5 Sélectivité angulaire mesurée et simulée pour différentes conditions de dépôt.

Sample :	α=77°		α=60°		α=67°, I_d=5 A	
	Mesuré	Simulé *χ=0.16 β=46° t=341 nm Vide=59%*	Mesuré	Simulé *χ=0.30 β=39° t=277 nm Vide=34%*	Mesuré	Simulé *χ=0.16 β=40° t=348 nm Vide=42%*
ΔT_{max}	22.9%	23.6%	1%	6.8%	7.6%	5.3%
T_{max}	50.2%	44.6%	29.1%	25.6%	57.5%	35.9%

Dans la littérature, les colonnes de WO_3 GLAD colorées sont rarement étudiées pour leur sélectivité angulaire. En effet, les publications permettant de faire des comparaisons avec les résultats présentés ci-haut se limitent principalement aux travaux de Le Bellac, Niklasson et Granqvist [79], [89]. Leur performance est étudiée sur tout le spectre visible + NIR mais à des angles limités à θ=±50° ou ±60°. Le chrome est généralement le matériau le plus étudié [101] [102] mais il existe aussi quelques articles portants sur des oxydes métalliques [103]. À des fins de comparaison, les colonnes de chrome avec β=85° possèdent une sélectivité d'environ 30% à 1000 nm et environ 60% dans le visible, pour la lumière non polarisée. Ces valeurs ne peuvent être modulées en temps réel puisque le chrome métallique est un matériau passif.

D'abord, la sélectivité mesurée pour la couche poreuse (77°) est la plus élevée. En effet, avec une variation maximale de 22.9% en polarisation *p* à 1000 nm (11.8% en lumière non polarisée), la modulation de transmission est du même ordre de grandeur que celle démontrée par Le Bellac *et al*. dans le visible mais environ deux fois plus grande (ΔT_{lum}=6% pour de la lumière non polarisée) [79]. Cependant, le coefficient de transmission observé dans cette étude était d'environ 18% pour la lumière polarisée p à +60°, tandis qu'il est ici de 50.2%. Des colonnes de chrome évaporé par faisceau d'électrons ont obtenu une performance supérieure (ΔT≈60%) dans le visible pour la polarisation *p* dans l'étude réalisée par Mbise. Il est difficile de comparer directement les deux

résultats puisque le taux d'intercalation du Li^+ utilisé pour la mesure de Mbise *et al.* n'est pas spécifié, et que la couche a été déposée par pulvérisation RF.

Ensuite, les échantillons réalisés à 60° et 67°+5 A ont des comportements très différents malgré leurs constantes optiques similaires (Tableau 4.1). En effet, la sélectivité mesurée pour 60° est d'environ 6.8% alors qu'elle atteint tout juste 1% pour 67°+5 A. Afin d'essayer de vérifier si la différence provient de la microstructure unique à chaque couche, ou aux conditions expérimentales, la sélectivité des deux couches est modélisée (pour les détails, voir le Tableau 4.5). La version modélisée pour α=60° possède une transmission beaucoup plus faible que celle qui a été mesurée. Il est raisonnable de croire que la coloration moins efficace du lithium versus l'hydrogène permet en partie d'expliquer ce résultat. Il faut aussi noter que les couches ont toutes été utilisées plusieurs fois et que le lithium a tendance à rester piégé entre les essais. La manipulation répétée des échantillons a aussi pu affecter leur performance. En effet, lors de l'optimisation du procédé, certains échantillons ont vu des ions être insérés de manière durable par l'application d'un voltage plus bas que -0.7 V vs SCE environ. Il n'est donc pas impossible qu'une intercalation profonde ait aussi réduit la coloration obtenue. Finalement, les constantes optiques utilisées pour modéliser les colonnes (dans le EMA) ont été obtenues pour des couches denses avec n=2.09. Lors de la modélisation, l'hypothèse posée est que les colonnes GLAD sont composée de ce matériau dense, mais il est très probable que les constantes optiques des colonnes soient différentes des constantes optiques du matériau déposé à incidence normal.

La modélisation permet donc au moins de faire des comparaisons qualitatives entre différentes nanostructures, et dans les meilleurs cas d'optimiser la sélectivité de manière quantitative si les constantes optiques du matériau sont très bien connues [89]. Par exemple, la courbe représentant une simulation d'une couche possédant une grande porosité (75%) a été ajoutée à des fins de comparaison puisque la porosité semble être la variable affectant le plus la performance en sélectivité. Cette simulation a en effet un ΔT_{max}=32.3%, soit moitié plus que la mesure réalisée pour 77° (avec une porosité de 60%). Notons enfin que la transmission est maximisée pour un angle $\theta \approx \beta$ dans les trois mesures, comme le prédit la théorie [89]. Il serait intéressant d'utiliser des mesures plus granulaires afin de confirmer cette hypothèse : le spectrophotomètre pourrait alors permettre de déterminer l'inclinaison des colonnes de manière précise, ce qui serait beaucoup plus simple et économique que de recourir à des mesures MEB. Les mesures réalisées ici sont aussi intéressantes du point de vue de la méthodologie puisqu'elles visent une longueur d'onde en particulier sur une

large plage d'angle d'incidence du faisceau lumineux, tandis que les mesures réalisées par l'équipe du professeur Granqvist sont plutôt faites à un angle d'incidence sur une large plage de longueurs d'onde. Elles sont ainsi complémentaires. Le profil obtenu pour le WO_3 à la Figure 4.10 est aussi semblable à celui obtenu pour le chrome dans la littérature, ce qui confirme que la sélectivité angulaire est une propriété liée à la structure du matériau plutôt qu'une propriété unique à chaque matériau.

Tel que mentionné dans le paragraphe précédent, la modélisation de couches minces anisotrope permet de sonder l'effet des paramètres les plus évidents pour contrôler la sélectivité. Ainsi, 4 séries de modélisations ont été réalisées (Figure 4.11). Les paramètres sondés sont la porosité (ou fraction de vide f_{vide} pour se conformer à la nomenclature établie) dans l'EMA, l'épaisseur de la couche, le taux d'intercalation χ des ions dans la couche qui détermine les valeurs pour n et k, et finalement l'inclinaison des colonnes dénotée β. Le modèle utilisé comprend un substrat de verre d'une épaisseur de 1 mm recouvert d'une couche d'ITO de 60 nm dont les propriétés optiques ont été obtenues par ellipsométri. Enfin, un EMA Bruggeman anisotrope complète le modèle. Schématiquement, on a donc l'empilement suivant :

Verre 7059 | ITO | EMA WO_3

La couche de référence possède une épaisseur de 350 nm des colonnes inclinées à 40° et une fraction de vide de 40%. Les données utilisées pour générer les propriétés optiques du WO_3 coloré étaient continues sur 60 secondes d'insertion de charge et ont été échantillonnées à chaque10 s. Les valeurs utilisées pour le taux d'intercalation χ sont ainsi 0, 0.10, 0.16, 0.24, 0.30, 0.32 et 0.35.

Pour chaque série, un maximum de sélectivité a été trouvé. Cela indique que les paramètres choisis sont adéquats pour optimiser la sélectivité angulaire. Ainsi, lors que la fraction de porosité f_{vide} dans une couche varie de 0 à 95%, un maximum est trouvé pour une valeur de 95%. (Figure 4.11 a) avec ΔT=34%. Lorsque l'épaisseur varie de 150 nm à 600 nm, un maxima est trouvé à t=200 nm avec ΔT=9.5%. L'intercalation maximisant la sélectivité est à χ=0.10 avec ΔT=9.2%. Finalement, l'inclinaison des colonnes la plus efficace est β=45° avec ΔT=8.1%. Ce résultat est logique puisque la lumière incidente est considérée entièrement polarisée, avec deux composantes (s et p) orthogonales. Ainsi, la projection du champ électrique polarisé p est à la fois maximisé (à $-\theta$) et minimisé (à $+\theta$) à β=45°. L'explication tiens donc simplement à la projection de p sur la colonne.

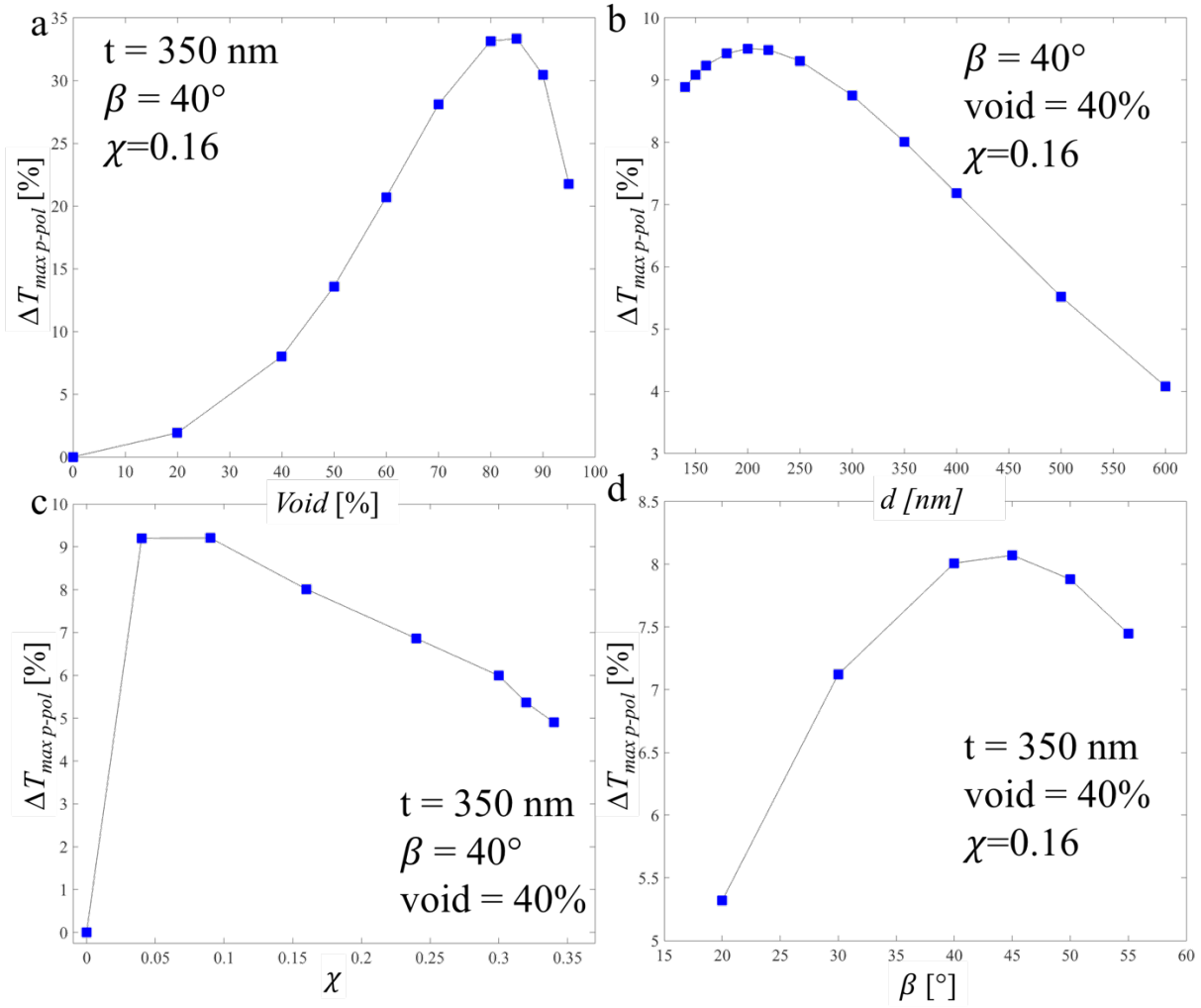

Figure 4.11 Modélisation de la sélectivité angulaire variant selon la fraction de vide (a) l'épaisseur (b) le taux d'intercalation (c) ou l'inclinaison des colonnes (d).

La perte de sélectivité avec l'épaisseur s'explique par l'augmentation de la longueur du chemin optique parcouru, qui aura pour effet d'augmenter la quantité de lumière absorbée pour toutes les polarisations et longueurs d'onde, diminuant ainsi la différence obtenue. Ce phénomène est décrit mathématiquement par une relation de type Beer-Lambert et le lecteur peut se rapporter à tout bon manuel d'optique pour plus d'information. De manière similaire, l'augmentation du taux d'intercalation inhibe la sélectivité en augmentant le coefficient d'absorption de la couche. L'inclinaison des colonnes a quant à elle un effet assez petit avec des différences de ΔT inférieures à 3% pour la gamme d'angles simulés. L'intérêt de cette variable est plutôt qu'elle dicte l'angle θ permettant de maximiser la quantité de lumière transmise, cette valeur étant toujours égale à β. Le

contrôle de l'inclinaison est donc important pour les applications industrielles. On peut par exemple penser utiliser une rotation rapide et continue du substrat pour générer des colonnes verticales ($\beta=0$). Pour une telle fenêtre électrochromique colorée, la transmission serait alors maximale en direction de l'horizon et réduite pour les autres angles d'incidence, ce qui maximiserait le confort de l'utilisateur.

Il est tout de suite apparent que la fraction de porosité d'une couche permet de faire varier sa sélectivité angulaire de manière beaucoup plus prononcée que les trois autres paramètres étudiés. Dans une étude portant sur la sélectivité angulaire de colonnes GLAD de chrome, Mbise, Niklasson et Granqvist rapportent ainsi avoir mesuré une grande sélectivité angulaire atteignant environ 60% dans le domaine visible pour une fraction de vide de 77% et des colonnes inclinées à 40°±5°[102][104]. Comme le montre le Tableau 4.1, les couches déposées dans le cadre de ce mémoire peuvent atteindre des fractions de vide de l'ordre de 60% pour un angle de dépôt de 77°. Ainsi, l'utilisation d'une grande porosité est la clé permettant d'augmenter la sélectivité. C'est ce qui motive la présence de la courbe de transmission d'un échantillon avec f_{vide}=75% à la Figure 4.10.

En utilisant cette information, la suite logique fut de réaliser une série de modèles permettant de créer une cartographie des meilleures fractions de porosité pour différentes épaisseurs. Cette cartographie est présentée à la Figure 4.12. Afin de tirer le plus d'information sur la performance relative des modèles, il est nécessaire de prendre en compte à la fois la transmission lumineuse totale de la couche mince ainsi que sa sélectivité. Pour ce faire, la Figure 4.12 utilise une représentation inspirée des travaux menés par Mbise *et al* [102]. Ainsi, la transmission de l'échantillon pour un angle d'incidence du rayon lumineux à un angle positif de 60° T_p(+60°) est placé en abscisse tandis que le ratio T_p(+60°)/ T_p(-60°) de la transmission entre +60° et -60° d'incidence est placé en ordonnée comme métrique de la sélectivité de l'empilement.

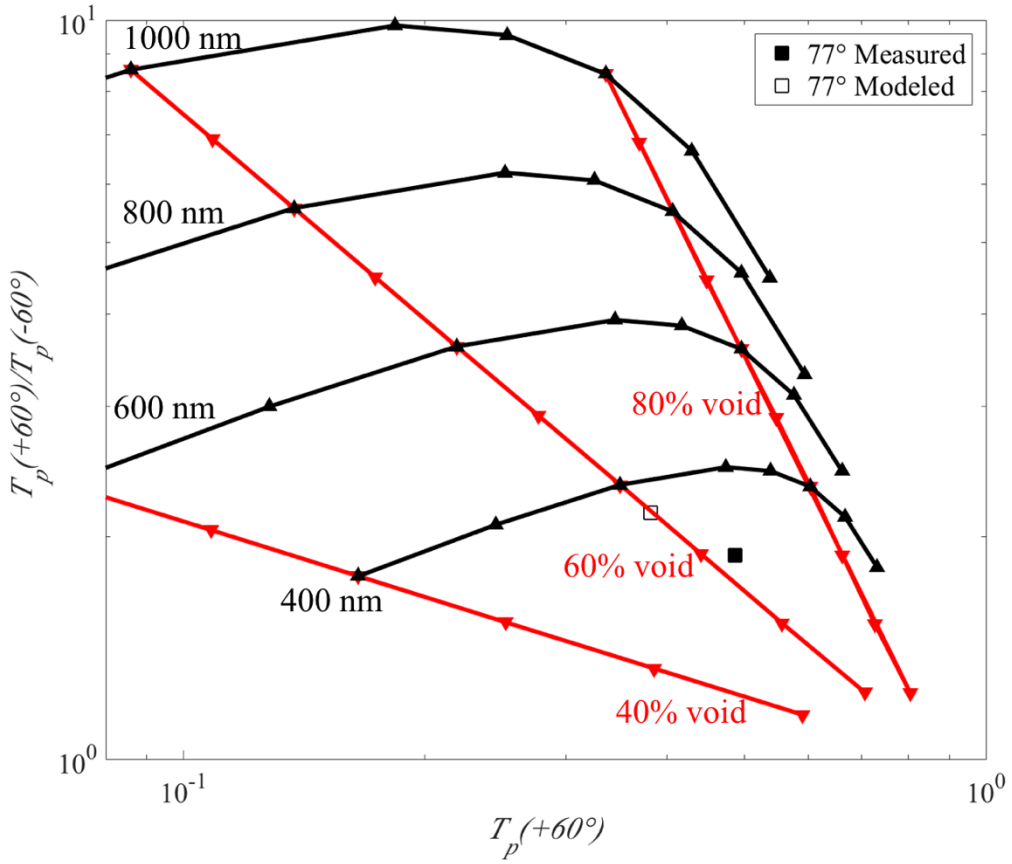

Figure 4.12 Cartographie de la sélectivité angulaire maximale pour des modèles avec f_{vide} allant de 40% à 90% et une épaisseur t de 200 nm à 1000 nm.

La cartographie obtenue permet de faire quelques constats intéressants. D'abord, on voit que lorsque la porosité de la couche reste fixe et que l'épaisseur augmente, la performance de la couche suit une progression le long d'une ligne droite (en rouge). Cette représentation permet de voir que qu'une grande sélectivité (jusqu'à un ratio d'environ 10) et une grande transmission lumineuse (90%) sont difficiles à atteindre en même temps. Les modèles présentant une bonne transmission (par exemple T_p(+60°)=60%) et une bonne sélectivité (par exemple un ratio=3) sont donc principalement concentrés à la droite de la carte. Il est dès lors possible choisir une zone de performance précise (par exemple, transmission de 80% et ratio de 3) et de prédire la porosité et l'épaisseur nécessaires pour atteindre cette performance en se référant à la carte (qui serait pour l'exemple situeé à t=500 nm et une porosité de 80%). Ce type de cartographie présente donc un intérêt certain pour un point de vue d'application technologique : pour répondre au besoin, il faut simplement identifier la zone d'intérêt en termes de performance attendue et optimiser à partir là.

La sélectivité provient de l'absorption optique du WO_3 coloré, et la variation de cette dernière est décrite par une loi de type Beer-Lambert en fonction de l'épaisseur de la couche. Cela se reflète dans le caractère linéaire des courbes tracées en rouge sur le graphe lorsque des axes logarithmiques sont utilisés.

Si la variation de la sélectivité est décrite par une loi de type Beer-Lambert, c'est donc la quantité relative de matériau absorbant qui est déterminante. On peut alors supposer que de modifier le niveau de coloration d'un échantillon revient au même que de changer son épaisseur ou sa porosité, soit de modifier l'épaisseur optique du milieu absorbant. Cela est confirmé par les deux points associés à la mesure réalisée pour l'échantillon avec α=77° et la modélisation associée. En effet, le taux d'intercalation utilisé pour la modélisation (ions H^+) ne reflète pas l'absorption obtenue avec la mesure (ions Li^+). Le glissement entre la mesure et la simulation se fait environ selon la courbe associée à un changement d'épaisseur alors que c'est simplement la coloration qui diffère entre les deux. Cela indique qu'on pourrait donc aussi utiliser ce type de cartographie pour comparer la performance en sélectivité d'un verre actif à différents niveaux de coloration, une autre application d'intérêt.

Il apparait évident qu'une couche possédant une porosité de 90% serait à toutes fins pratiques inutilisables pour une application technologique en raison d'une piètre stabilité chimique et mécanique. Cependant, si l'on interprète plutôt l'augmentation de la porosité comme une augmentation de la séparation entre les colonnes, une meilleure piste de solution apparait, soit une couche très poreuse et très épaisse. En effet, l'EMA de type Bruggeman utilisé par le logiciel *CompleteEASE* est un mélange homogène d'inclusions de vide dans une matrice de WO3, leur forme étant dictée par L_z. Or, il est évident que ce n'est pas la réalité physique. L'EMA est une approximation valide tant et aussi longtemps que les colonnes ont des dimensions inférieures à la longueur d'onde de la lumière utilisée pour les mesures ellipsométriques. La porosité f_{vide} doit donc plutôt être vue comme le ratio du volume de de la couche occupé par des colonnes denses sur le volume total de la couche mince. Une augmentation de ce ratio doit donc être vu comme une augmentation de la distance séparant les colonnes, celles-ci étant séparées par du vide. L'augmentation de la sélectivité pour des colonnes plus distantes peut s'expliquer par la moins grande homogénéité du milieu dans la direction perpendiculaire aux colonnes, ce qui confine l'interaction entre le champ électrique de la lumière incidente et la matière de la colonne. Cet effet est similaire à celui observé par l'élargissement des pics d'absorption pour des nanoparticules d'o.

En effet, lorsque la distance diminue entre des nanoparticules d'or, le confinement des résonnances de plasmons de surface localisés diminue aussi et l'intensité des pics individuels diminue [105].

En conclusion, la sélectivité angulaire des couches de WO_3 GLAD a été démontrée. Elle est influencée principalement par la densité et le niveau de coloration des couches. Il a été possible de simuler cet effet en utilisant les constantes optiques mesurées in-situ pendant la coloration du WO_3. En faisant varier les principaux paramètres affectant la sélectivité, il ressort que la séparation entre les colonnes, qui se traduit par la fraction de vide d'une couche, est le paramètre ayant le plus grand impact sur la sélectivité. Il est démontré qu'il est possible de choisir la distance séparant les colonnes en utilisant un substrat nanostructuré pour exploiter l'effet d'ombrage [88], [106]. Ce sujet sera exploré plus en détail au prochain chapitre.

CHAPITRE 5 CONCLUSION

Afin de conclure ce mémoire, le dernier chapitre est divisé permettant de faire un bref survol des principaux résultats obtenus au cours de ce projet. Ces résultats sont ensuite mis en contexte par rapport à l'atteinte ou non des objectifs initiaux du projet, et par rapport aux limitations des méthodes d'analyse et des résultats obtenus. Enfin, des avenues de recherche futures permettant d'approfondir la compréhension des sujets abordés dans ce mémoire par le LaRFIS seront proposées. Ces thématiques pourront servir d'inspiration pour des projets d'études graduées ou de publications scientifiques.

5.1 Résultats principaux

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire porte sur des couches minces de WO_3 nanostructurées utilisant un système de dépôt par évaporation par faisceau d'électron industriel en configuration GLAD en utilisant un porte substrat fait sur mesure et une source d'ions alimentée par de l'O_2. Les couches ainsi créées possèdent une microstructure de nano-colonnes inclinées à un angle plus petit que celui de l'angle d'incidence du flux de matière. Leur épaisseur se situe entre 250 nm et 400 nm, une valeur qui varie selon l'angle de dépôt, l'assistance ionique utilisée ou encore la pression dans la chambre (flux d'oxygène), puisque la microbalance au cristal de quartz ne permet de contrôler le taux de dépôt qu'à incidence normale dans le système utilisé. Les angles d'incidence utilisés varient de 60° à 77°, ce qui résulte en une inclinaison des colonnes entre 39° et 46°, valeurs qui ont été déterminées par des observations de MEB. Ces micrographies montrent aussi que la rugosité de surface augmente légèrement avec l'incidence. Lorsqu'une régression linéaire est appliquée, une pente de 0.62 est obtenue, ce qui est en bon accord avec la valeur de 0.64 mentionnée dans la littérature. Cependant, lorsque le bombardement ionique est ajouté, l'inclinaison des colonnes se conduit à l'inverse de ce que prédit la théorie. L'énergie du bombardement utilisé pour cette étude étant inférieure à celle retrouvée dans la littérature, il est probable que l'effet de l'ajout d'énergie dans la couche en croissance cause une densification des colonnes mais pas une repulvérisation de leur surface. En utilisant la modélisation ellipsométrique à angle variable (VASE), il est possible de déterminer l'indice de réfraction de ces couches, allant de n=1.43 pour la plus poreuse à n=2.14 pour la plus dense, avec une anisotropie optique de l'ordre de Δn=0.05 pour les couches GLAD et nulle pour la couche dense. La porosité contenue dans les couches GLAD varie de 59% (77°) à 14% pour la couche dense. Dans le cas des couches réalisées

avec assistance ionique (de 1 A à 7 A) à un angle de 67°, l'inclinaison des colonnes a diminué de 44° à 38° avec l'augmentation du courant. Leur indice de réfraction a augmenté abruptement au passage de I_d=3 A à I_d=5 A d'environ n=1.60 à n=1.86, avec une anisotropie d'environ Δn=0.035. L'augmentation du bombardement correspond aussi à une réduction de la porosité (de f_{vide}=46 à 21%) et de la rugosité de surface.

En ce qui concerne les propriétés électrochimiques des couches GLAD, il apparait que le taux de dégradation est proportionnel à la densité (donc à l'angle de dépôt) des couches, avec une couche dense qui démontre même une augmentation de la charge insérée après avoir subi une dizaine de cycles d'activation. Par contre, le ratio d'extraction de charge ne montre pas de tendance claire puisque les meilleures performances sont observées à un angle de dépôt intermédiaire de 67°. L'efficacité de coloration CE (28 cm^2/C) et le taux d'intercalation χ (19%) sont tous deux maximisés à des angles supérieurs à 60°. Les coefficients de diffusions ioniques D^+ pour H^+ varient de 5.3×10^{-8} cm^2/s à 3.4×10^{-7} cm^2/s lors que l'angle passe de 0° à 67°, soit presque un ordre de grandeur plus grand, indiquant que les couches GLAD poreuses permettent d'envisager un électrochromisme plus rapide. Pour les couches denses, une très faible activité électrochromique est observée avec CE=3.5 cm^2/C. La modulation de transmission de 67% est aussi la plus grande à 67°. Cette performance explique donc le choix de cet angle d'incidence pour l'étude de l'impact du bombardement ionique sur la performance électrochromique des couches GLAD. Pour ces dernières, il faut tout d'abord noter que le taux de dégradation est minimisé à I_d=5 A, tandis que le ratio d'extraction de charge y est maximal (97%) et stable, ainsi que la valeur de D^+ très élevée de 6.8×10-7 cm^2/s, soit un gain de plus d'un ordre de grandeur par rapport à la référence de 0° sans assistance ionique. Avec une modulation de transmission supérieure à 80% dans le spectre visible, les couches bombardées avec de plus hautes énergies ont aussi une excellente activité électrochromique. Le bombardement ionique est donc une bonne méthode pour obtenir des couches électrochromiques qui bénéficient à la fois d'une stabilité électrochimique élevée associée à des couches denses, tout en conservant les hauts coefficients de diffusion ionique associés aux couches GLAD.

L'évaluation de la pseudocapacitance des couches GLAD est une nouvelle méthode d'analyse des couches électrochromiques qui mérite d'être envisagée avec sérieux dans le futur puisqu'elle permettrait de sonder l'effet de la structure des couches sur l'efficacité de l'insertion de charges.

En effet, la différence entre charge insérée dans une couche GLAD et celle insérée dans une couche dense permet de faire ressortir la meilleure performance de la couche GLAD à des taux de balayage élevés (e.g. 2 fois à 100 mV/s, 4 fois à 300 mV/s), un résultat qui est présenté dans Annexe . Le calcul de la pseudocapacitance (k_1) a été réalisé mais les résultats obtenus ne semblent pas aussi concluants que pour la charge insérée. En effet, à 25mV/s, la couche dense aurait eu vu une charge insérée à 88% par des procédés surfaciques contre 97% pour la couche GLAD, deux quantités peux probables. Néanmoins, le raffinement de cette technique semble être une avenue intéressante pour les activités du laboratoire.

Enfin, la sélectivité angulaire découlant de la structure colonnaire des couches GLAD a été caractérisée sur une large plage d'angles pour plusieurs couches possédant des porosités différentes, et ce pour une longueur d'onde de 1000 nm puisque c'est la région du spectre proche-infrarouge où la modulation de transmission est maximale dans le WO_3 coloré. En effet, la transmission de la lumière était asymétrique en polarisation *p* et symétrique en polarisation *s*. La porosité semble être le facteur le plus important pour optimiser l'effet sélectif, avec une couche déposée à 77° possédant une modulation de transmission de ΔT_{max}=32% en polarisation *p*, tandis que celle déposée à 67° ne présentait que 6.8% de variation. Étant donné la dégradation probable des couches utilisées (charge résiduelel), de même que la coloration effectuée avec des ions Li+, il est délicat de comparer directement ces résultats aux modélisations effectuées en utilisant des constantes optiques mesurées in-situ pour des couches denses colorées avec des ions H^+. Ces simulations ont permis de déterminer qu'il est possible d'optimiser la sélectivité angulaire d'une couche colorée en variant l'épaisseur, l'inclinaison des colonnes, le taux d'intercalation et principalement la densité (comprise comme étant la distance séparant les colonnes individuelles). Une sélectivité angulaire de l'ordre de 42% en polarisation *p* a en effet été atteinte en simulant une couche de 1000 nm possédant une valeur de f_{vide} égale à 90%.

5.2 Discussion générale et limitations des résultats

Les buts établis de ce projet étaient d'évaluer les performances des couches électrochromiques d'oxyde de tungstène, et plus particulièrement celles réalisées par la technique GLAD. Ces couches ont été caractérisées avec succès par imagerie MEB, voltammétrie cyclique et ellipsométrie spectroscopique à incidence variable. L'effet du bombardement ionique sur les propriétés optiques et électrochimiques des couches GLAD a aussi été exploré et il a été démontré que ce dernier

permet d'améliorer la stabilité des couches GLAD. Enfin, la sélectivité angulaire en transmission des couches GLAD a été caractérisée et modélisée, démontrant du même coup qu'il est possible d'utiliser les outils disponibles au LaRFIS afin d'en faire l'étude et l'optimisation.

Du côté des limitations et améliorations pouvant être apportées à l'étude des couches GLAD pour l'électrochromisme et la sélectivité angulaire, il faut d'abord mentionner que le contrôle de l'épaisseur des couches pourrait être amélioré en posant une microbalance au cristal de quartz en site propre sur le porte-échantillon. En effet, la variabilité de l'épaisseur finale des couches pour la même recette automatisée dans l'appareil est un inconvénient important dans le cas où un filtre interférentiel devrait être créé.

La méthode des mesures multiples d'ellipsométrie pourrait être améliorée en utilisant un porte-échantillon rotatif (disponible chez J.A. Woolam pour l'appareil RC2). Ainsi, le logiciel *CompleteEASE* pourrait échantillonner les matrices de Müeller pour un nombre beaucoup plus grand d'orientations des colonnes et ainsi mieux caractériser la structure anisotrope des couches GLAD ainsi que les indices de réfraction de chacun de leurs axes optiques [91]. Dans le même ordre d'idée, la réalisation de mesures ellipsométriques *in-situ* pendant la coloration du WO_3 GLAD permettrait sans aucun doute de faire des observations intéressantes sur les mécanismes de la sélectivité angulaire, notamment l'évolution de l'anisotropie optique au fur et à mesure que les constantes optiques du matériau évoluent pendant la coloration de ce dernier. L'ellipsomètre RC2 permet aussi de mesurer un large spectre de lumière beaucoup plus rapidement que le spectrophotomètre, ce qui est un atout de taille vu la tendance des échantillons colorés à perdre leur coloration lorsqu'ils ne sont plus en contact avec la solution électrolyte.

En ce qui concerne la caractérisation des propriétés électrochimiques du WO_3 déposé par la technique GLAD, il serait très intéressant de se pencher sur l'utilisation d'une boîte à gant lors de des mesures utilisant du perchlorate de lithium en solution dans du carbonate de propylène. En effet, il est standard dans la littérature d'utiliser une solution préparée dans une atmosphère riche en azote permettant d'empêcher la présence de molécules d'eau qui constituent une source d'ions H^+ qui peuvent fausser les mesures. Afin de mieux comprendre les mécanismes d'insertion de charge et comment ceux-ci varient avec la surface efficace des couches nanostructurées, il serait intéressant de mesurer cette surface efficace par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET consiste à évaluer le volume de gaz (généralement du diazote à 77K) adsorbé à la

surface d'une couche mince [107]. La méthode BET a d'ailleurs été appliquée avec succès à des couches GLAD d'oxydes métalliques [108] : il serait donc envisageable de corréler les propriétés électrochromiques avec les résultats de ce type de mesures.

Finalement, le recours à la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) semble être l'étape suivant logiquement l'étude de la pseudo capacitance des couches électrochromiques et l'évaluation de la surface efficace des couches. S'appuyant sur la théorie des circuits équivalents développée par Randles [109], elle permet de sonder l'interaction des ions présents l'électrolyte avec la double couche d'Helmholtz, les mécanismes de transfert de charge à l'interface entre la couche et l'électrolyte, ainsi que la diffusion des ions dans celle-ci. Il s'agit d'appliquer une légère oscillation de courant alternatif (AC) sur un signal en courant continu (DC) beaucoup plus grand et de faire varier la fréquence du signal alternatif de basses fréquence à de hautes fréquences. L'équipe du professeur Granqvist a même utilisé cette méthode pour sonder les mécanismes de dégradation chimique et la stabilité du WO_3 [110].

5.3 Perspectives de recherche

5.3.1 Dispositif EC à l'état solide avec WO_3 GLAD

Tel que mentionné au Chapitre 2, un dispositif EC standard peut être réalisé avec cinq couches minces d'oxydes métalliques. Comme la plupart des applications technologiques des dispositifs EC requièrent ce type de construction, l'intégration réussie d'une couche de WO_3 GLAD dans un tel dispositif représente une belle preuve de viabilité de ce concept. Un premier pas a été fait dans cette direction a été fait en collaboration avec Francis Blanchard, avec qui une couche GLAD (67°, I_d=5A, n≈1.80) a été intégrée dans un dispositif à l'état solide (voir la **Figure 5.1**) et a démontré une coloration assez rapide et le dispositif fonctionnait plusieurs semaines après sa création. Du point de vue de la recherche scientifique, l'optimisation de ce dispositif aurait des avantages certains. Il permettrait principalement de réaliser des mesures ellipsométriques du WO_3 GLAD dont la coloration serait contrôlée en temps réel sans recourir à une cellule électrochimique encombrante. Il serait dès lors possible de quantifier les constantes optiques du dispositif à l'état coloré, de même qu'obtenir un très bon contrôle sur le taux de coloration pour étudier la sélectivité angulaire, ce qui augmenterait la reproductibilité et servirait à modéliser une fenêtre intelligente possédant cette propriété, par exemple.

Figure 5.1 Dispositif EC à l'état solide intégrant le WO_3 GLAD (présenté ici à l'état coloré).

5.3.2 Filtre interférentiel

Puisque le dépôt à incidence rasante permet d'obtenir une grande variété d'indices de réfractions et que le bombardement ionique ajoute un second degré de contrôle, il serait intéressant de réaliser un filtre interférentiel impliquant plusieurs couches GLAD comportant des porosités différentes (et une différence d'indice potentielle de 0.5, voir 0.7 dans des cas extrêmes, assurerait une performance élevée. Bien entendu, une caractérisation précise des constantes optiques des couches utilisées serait requise afin que la performance du filtre approche la performance modélisée dans un logiciel de conception comme *OpenFilters*. Ce type de projet nécessiterait aussi de bien optimiser l'interface entre les deux couches puisque toute rugosité du substrat aura un impact sur la croissance des colonnes.

5.3.3 Substrats nanostructurés

Les résultats présentés à la section 4.3 ont souligné l'importance probable de l'espacement entre les nanocolonnes pour maximiser la sélectivité angulaire. Étant donné les considérations de nature géométrique contrôlant la croissance des colonnes par l'effet d'ombrage, l'utilisation d'un substrat avec une couche de nucléation (de l'anglais *seed layer*) semble être fort intéressante. Le LaRFIS a développé une certaine expertise dans ce domaine dans les dernières années, notamment en utilisant

l'évaporation contrôlée de nanosphères de polystyrène en solutions colloïdale sur des substrats de verre. Durant l'évaporation du solvant, la tension de surface permet d'assembler une monocouche de ces sphères qui s'organisent naturellement de manière hexagonale compacte [111]. Cette méthode a déjà fait ses preuves [112], [113] mais il serait pertinent de l'utiliser pour optimiser la sélectivité angulaire des couches GLAD d'oxyde métalliques absorbants. Il faut d'ailleurs souligner que la croissance de colonnes de WO_3 possédant le même diamètre (500 nm) que les billes ornant un substrat de verre a été démontré à l'été 2017.

5.4 Conclusion

La technique GLAD a démontré son intérêt pour les couches minces optiques en permettant de réaliser des films possédant une large plage d'indices de réfraction. La corrélation entre la microsctructure de ces couches et leurs constantes optiques ainsi qu'électrochimiques démontre que l'effet d'ombrage est un outil puissant pour ajuster et optimiser les propriétés du WO_3. Le recours à la densification par bombardement ionique a permis de compenser en bonne partie la perte de stabilité induite par la grande porosité des couches GLAD. Il s'agit aussi d'une bonne méthode pour contrôler plus finement les propriétés optiques de ce type de couche.

La sélectivité angulaire introduite par l'anisotropie structurelle de ce type de couche est une propriété fort intéressante émergeant de la modification de la morphologie d'un matériau à l'échelle nanométrique qui laisse présager d'économies d'énergie nécessaires pour combattre les changements climatiques. Au vu de l'intérêt croissant du monde académique pour les matériaux structurés aux échelles micro- et nanométriques, et ce au sein même du LaRFIS, il est à prévoir que le dépôt à incidence rasante sera utilisé de nouveau dans un futur rapproché possiblement avec des métaux, ou encore en conjugaison avec une autre méthode de dépôt comme l'ALD, puisque cette dernière permet de décorréler la chimie de surface et la microstructure [114], [115]. En plus d'être présentés dans ce mémoire, les résultats obtenus durant ce projet de maîtrise feront aussi l'objet d'un article dans une publication scientifique, ce qui permettra d'alimenter la discussion sur le sujet des couches GLAD électrochromiques, et dans le meilleur cas, mènera à des applications technologiques permettant d'augmenter la qualité de vie de leurs usagers.

BIBLIOGRAPHIE

[1] European Comission, « Paris Agreement », *Clim. Action*, 2017.

[2] P. D. Jones, M. New, D. E. Parker, S. Martin, et I. G. Rigor, « Surface air temperature and its changes over the past 150 years », *Rev. Geophys.*, vol. 37, n° 2, p. 173-199, mai 1999.

[3] EIA, « How much energy is consumed in residential and commercial buildings in the United States? - FAQ - U.S. Energy Information Administration (EIA) », 2015. [En ligne]. Disponible à: http://www.eia.gov/tools/faqs/faq.cfm?id=86&t=1.

[4] C. Schaefer et J. Szczyrbowski, « Low emissivity coatings on architectural glass », vol. 93, p. 37-45, 1997.

[5] C. Schaefer, G. Bräuer, et J. Szczyrbowski, « Low emissivity coatings on architectural glass », *Surf. Coatings Technol.*, vol. 93, n° 1, p. 37-45, août 1997.

[6] 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 », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, n° 2, p. 87-105, 2010.

[7] B. Baloukas, J. M. Lamarre, et L. Martinu, « Electrochromic interference filters fabricated from dense and porous tungsten oxide films », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 3, p. 807-815, mars 2011.

[8] B. Baloukas, « Thin Film-Based Optically Variable Security Devices : From Passive to Active », p. 220, 2012.

[9] N. G. Wakefield, J. B. Sorge, M. T. Taschuk, L. W. Bezuidenhout, M. J. Brett, et J. C. Sit, « Control of the principal refractive indices in biaxial metal oxide films », *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 28, n° 9, p. 1830-1840, sept. 2011.

[10] A. W. Wright, « On the Production Of Transparent Metallic Films by the Electrical Discharge in Exhausted Tubes », *Am. J. Sci. Arts*, vol. 3, n° 13, p. 49-55, 1877.

[11] M. J. . Hawkeye, Mathiew M.; Taschuk, Michael T.; Brett, *Wiley Series in Materials for Glancing Angle Deposition of Thin Films Engineering the Nanoscale*. Wiley & Sons.

[12] D. O. Smith, « Anisotropy in Permalloy Films », *J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° 4, p. S264-S265,

avr. 1959.

[13] V. Kamberský, Z. Málek, Z. Frait, et M. Ondris, « The dependence of the uniaxial magnetic anisotropy in evaporated films on the angle of incidence », *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 11, n° 3, p. 171-178, mars 1961.

[14] T. Hashimoto, « Magnetic Anisotropy in Nickel Films Evaporated at Oblique Incidence », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 41, n° 2, p. 454-458, août 1976.

[15] M. S. Cohen, « Anisotropy in Permalloy Films Evaporated at Grazing Incidence », *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n° 3, p. S87-S88, mars 1961.

[16] T. Hashimoto, K. Okamoto, K. Hara, M. Kamiya, et H. Fujiwara, « Columnar structure and texture of iron films evaporated at oblique incidence », *Thin Solid Films*, vol. 91, n° 2, p. 145-154, mai 1982.

[17] W. A. Crossland, J. H. Morrissy, et B. Needham, « Tilt angle measurements of nematic phases of cyano-biphenyls aligned by obliquely evaporated films », *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 9, n° 14, p. 2001-2014, oct. 1976.

[18] T. Motohiro et Y. Taga, « Thin film retardation plate by oblique deposition. », *Appl. Opt.*, vol. 28, n° 13, p. 2466-2482, 1989.

[19] S. A. Agnihotry, S. S. Bawa, A. M. Biradar, C. P. Sharma, et S. Chandra, « Effect Of Oblique Deposition On Electro-Optical Response Of Electrochromic Devices For Energy Efficient Windows », *Proc. SPIE*, vol. 428. p. 45-50, 1983.

[20] K. Robbie et M. J. Brett, « Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications », *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 15, n° 3, p. 1460-1465, 1997.

[21] K. Robbie, L. J. Friedrich, S. K. Dew, T. Smy, et M. J. Brett, « Fabrication of thin films with highly porous microstructures », *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 13, n° 3, p. 1032-1035, 1995.

[22] W. Trottier-Lapointe, O. Zabeida, J. Gagnon, B. Baloukas, T. Schmitt, et L. Martinu, « Optical Films with Enhanced Mechanical Performance Obtained by Hybrid Glancing Angle Deposition », *Opt. Interf. Coatings 2016*, vol. 55, n° 31, p. FB.4, 2016.

[23] H. G. Moon, Y. R. Choi, Y. S. Shim, K. Il Choi, J. H. Lee, J. S. Kim, S. J. Yoon, H. H. Park, C. Y. Kang, et H. W. Jang, « Extremely sensitive and selective NO probe based on villi-like WO 3 nanostructures for application to exhaled breath analyzers », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, n° 21, p. 10591-10596, 2013.

[24] D. Le Bellac, a. Azens, et C. G. Granqvist, « Angular selective transmittance through electrochromic tungsten oxide films made by oblique angle sputtering », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, n° 14, p. 1715, 1995.

[25] J. A. Thornton, « The microstructure of sputter-deposited coatings », *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 4, n° 6, p. 3059-3065, 1986.

[26] M. Ohring et M. Ohring, « Chapter 2 – Vacuum Science and Technology », dans *Materials Science of Thin Films*, 2002, p. 57-93.

[27] H. B. Nieuwenhuizen, J. M.; Haanstra, « Micro-fractography of thin films », *Philips Tech. Rev.*, vol. 27, n° 3, p. 87-91, 1966.

[28] R. N. Tait, T. Smy, et M. J. Brett, « Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films », *Thin Solid Films*, vol. 226, n° 2, p. 196-201, avr. 1993.

[29] I. Hodgkinson, Q. hong Wu, et J. Hazel, « Empirical equations for the principal refractive indices and column angle of obliquely deposited films of tantalum oxide, titanium oxide, and zirconium oxide. », *Appl. Opt.*, vol. 37, n° 13, p. 2653-9, mai 1998.

[30] S. Lichter et J. Chen, « Model for columnar microstructure of thin solid films », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, n° 13, p. 1396-1399, mars 1986.

[31] B. Tanto, G. Ten Eyck, et T. M. Lu, « A model for column angle evolution during oblique angle deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 2, p. 26107, juill. 2010.

[32] M. J. B. Matthew M. Hawkeye, Michael T. Taschuk, *Glancing Angle Deposition of Thin Films: Engineering the Nanoscale*. 2014.

[33] K. Robbie, « Advanced techniques for glancing angle deposition », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 16, n° 3, p. 1115, mai 1998.

[34] V. Marushka, « Contrôle des propriétés optiques par bombardement ionique », p. 104, 2014.

[35] A. Anders, « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 15, p. 4087-4090, mai 2010.

[36] L. Martinu et D. Poitras, « Plasma deposition of optical films and coatings: A review », *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 18, n° 6, p. 2619-2645, nov. 2000.

[37] K. H. Müller, « Model for ion-assisted thin-film densification », *J. Appl. Phys.*, vol. 59, n° 8, p. 2803-2807, avr. 1986.

[38] J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel, et H. R. Kaufman, *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, 1st éd. Park Ridge, NJ (USA): Noyes Publications, 1989.

[39] D. Gibson, D. Child, S. Song, C. Zhao, Y. Alajiani, et E. Waddell, « Control of ordered mesoporous titanium dioxide nanostructures formed using plasma enhanced glancing angle deposition », *Thin Solid Films*, vol. 592, p. 276-280, 2015.

[40] J. B. Sorge, M. T. Taschuk, N. G. Wakefield, J. C. Sit, et M. J. Brett, « Metal oxide morphology in argon-assisted glancing angle deposition », *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 30, n° 2, p. 21507, 2012.

[41] R. Swanepoel, « Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films », *J. Phys. E.*, vol. 17, n° 10, p. 896-903, oct. 1984.

[42] S. Sawada et G. C. Danielson, « Optical indices of refraction of WO3 », *Phys. Rev.*, vol. 113, n° 4, p. 1008-1013, févr. 1959.

[43] S. K. Deb, « Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide », *Philos. Mag.*, vol. 27, n° 4, p. 801-822, 1973.

[44] B. Baloukas, W. Trottier-Lapointe, et L. Martinu, « Fabry-Perot-like interference security image structures: From passive to active », dans *Thin Solid Films*, 2014, vol. 559, p. 9-13.

[45] C. G. Granqvist, *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier, 1995.

[46] H. Camirand, B. Baloukas, J. E. Klemberg-Sapieha, et L. Martinu, « In situ spectroscopic ellipsometry of electrochromic amorphous tungsten oxide films », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 140, p. 77-85, sept. 2015.

[47] H. Camirand, « Couches Minces Électrochromiques D ’ Oxyde De Tungstène Dense Et

Poreux Pour Des Applications De Contrôle Dense Et Poreux Pour Des Applications De Contrôle », 2015.

[48] B. W. Faughnan, R. S. Crandall, et M. A. Lampert, « Model for the bleaching of WO3 electrochromic films by an electric field », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 27, n° 5, p. 275-277, 1975.

[49] R. S. Crandall, P. J. Wojtowicz, et B. W. Faughnan, « Theory and measurement of the change in chemical potential of hydrogen in amorphous HxWO3 as a function of the stoichiometric parameter x », *Solid State Commun.*, vol. 18, n° 11-12, p. 1409-1411, mai 1976.

[50] M. Green, W. C. Smith, et J. A. Weiner, « A thin film electrochromic display based on the tungsten bronzes », *Thin Solid Films*, vol. 38, n° 1, p. 89-100, oct. 1976.

[51] M. D. Ingram, J. A. Duffy, et P. M. S. Monk, « Chronoamperometric response of the cell ITO|HxWO3|PEO-H3PO4(MeCN)|ITO », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 380, n° 1-2, p. 77-82, janv. 1995.

[52] B. Vuillemin et O. Bohnke, « Kinetics study and modelling of the electrochromic phenomenon in amorphous tungsten trioxide thin films in acid and lithium electrolytes », *Solid State Ionics*, vol. 68, n° 3-4, p. 257-267, mars 1994.

[53] P. M. S. Monk, « Charge Movement through Electrochromic Thin-Film Tungsten Trioxide », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 24, n° 3, p. 193-226, sept. 1999.

[54] V. Wittwer, O. F. Schirmer, et P. Schlotter, « Disorder dependence and optical detection of the Anderson transition in amorphous HxWO3 bronzes », *Solid State Commun.*, vol. 25, n° 12, p. 977-980, mars 1978.

[55] R. S. Crandall et B. W. Faughnan, « Measurement of the diffusion coefficient of electrons in WO_3 films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, n° 3, p. 120-121, févr. 1975.

[56] D. Kim et S. Pyun, « Hydrogen transport through rf-magnetron sputtered amorphous WO3 film with three kinds of hydrogen injection sites », *Solid State Ionics*, vol. 99, n° 3-4, p. 185-192, 1997.

[57] R. T. Wen, M. A. Arvizu, G. A. Niklasson, et C. G. Granqvist, « Electrochromics for energy efficient buildings: Towards long-term durability and materials rejuvenation », *Surf.*

Coatings Technol., vol. 278, p. 121-125, 2015.

[58] C. G. Granqvist, « Electrochromic oxides : A unified view », *Solid State Ionics*, vol. 70-71, p. 678-685, mai 1994.

[59] S. K. Deb, « Opportunities and challenges in science and technology of WO3 for electrochromic and related applications », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, n° 2, p. 245-258, 2008.

[60] L. Berggren, « Optical Absorption and Electrical Conductivity in Lithium Intercalated Amorphous Tungsten Oxide Films », *Acta Univ. Ups.*, 2004.

[61] B. W. Faughnan, R. S. Crandall, et P. M. Heyman, « Electrochromism in Wo//3 Amorphous Films. », *R.C.A. Rev.*, vol. 36, n° 1, p. 177-197, 1975.

[62] A. Subrahmanyam, C. Suresh Kumar, et K. Muthu Karuppasamy, « A note on fast protonic solid state electrochromic device: NiOx/Ta2O5/WO3-x », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, n° 1, p. 62-66, janv. 2007.

[63] J. S. E. M. Svensson et C. G. Granqvist, « Electrochromic hydrated nickel oxide coatings for energy efficient windows: Optical properties and coloration mechanism », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, n° 23, p. 1566-1568, déc. 1986.

[64] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Amsterdam: Elsevier B.V., Netherlands, 1995.

[65] N. Tukude, « Electrochromic display device », 4,702,566, 1987.

[66] V. Augustyn, P. Simon, et B. Dunn, « Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 5, p. 1597, avr. 2014.

[67] T.-C. Liu, « Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 6, p. 1882, juin 1998.

[68] R. Giannuzzi, R. Scarfiello, T. Sibillano, C. Nobile, V. Grillo, C. Giannini, P. D. Cozzoli, et M. Manca, « From capacitance-controlled to diffusion-controlled electrochromism in one-dimensional shape-tailored tungsten oxide nanocrystals », *Nano Energy*, vol. 41, p. 634-645, oct. 2017.

[69] P. Yang, P. Sun, L. Du, Z. Liang, W. Xie, X. Cai, L. Huang, S. Tan, et W. Mai, « Quantitative Analysis of Charge Storage Process of Tungsten Oxide that Combines Pseudocapacitive and Electrochromic Properties », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 29, p. 16483-16489, juill. 2015.

[70] R. Figueroa, T. G. S. Cruz, et A. Gorenstein, « WO3 pillar-type and helical-type thin film structures to be used in microbatteries », *J. Power Sources*, vol. 172, n° 1, p. 422-427, 2007.

[71] W. Smith et Y. Zhao, « Enhanced Photocatalytic Activity by Aligned WO 3 /TiO 2 Two-Layer Nanorod Arrays », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 49, p. 19635-19641, déc. 2008.

[72] C. Wongchoosuk, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, M. Horprathum, A. Tuantranont, et T. Kerdcharoen, « Carbon doped tungsten oxide nanorods NO2 sensor prepared by glancing angle RF sputtering », *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 181, p. 388-394, mai 2013.

[73] A. Doucet, G. Beydaghyan, P. V. Ashrit, et J.-F. Bisson, « Compact linearly polarized ceramic laser made with anisotropic nanostructured thin films », *Appl. Opt.*, vol. 54, n° 28, p. 8326, oct. 2015.

[74] C. Charles, N. Martin, M. Devel, J. Ollitrault, et A. Billard, « Correlation between structural and optical properties of WO3 thin films sputter deposited by glancing angle deposition », *Thin Solid Films*, vol. 534, p. 275-281, mai 2013.

[75] 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, n° 15, p. 4095-4099, 2010.

[76] L. Xiao, Y. Lv, W. Dong, N. Zhang, et X. Liu, « Dual-Functional WO3 Nanocolumns with Broadband Antireflective and High-Performance Flexible Electrochromic Properties », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 40, p. 27107-27114, 2016.

[77] G. Beydaghyan, G. Bader, et P. V. Ashrit, « Electrochromic and morphological investigation of dry-lithiated nanostructured tungsten trioxide thin films », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 8, p. 1646-1650, 2008.

[78] G. Beydaghyan, J.-L. M. Renaud, G. Bader, et P. V. Ashrit, « Enhanced electrochromic properties of heat treated nanostructured tungsten trioxide thin films », *J. Mater. Res.*, vol. 23, n° 1, p. 274-280, janv. 2008.

[79] D. Le Bellac, A. Azens, et C. G. Granqvist, « Angular selective transmittance through electrochromic tungsten oxide films made by oblique angle sputtering », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, n° 14, p. 1715, avr. 1995.

[80] G. B. Smith, « Theory of angular selective transmittance in oblique columnar thin films containing metal and voids. », *Appl. Opt.*, vol. 29, n° 25, p. 3685-93, 1990.

[81] H. R. Kaufman, R. S. Robinson, et R. I. Seddon, « End-Hall ion source », *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 5, n° 4, p. 2081-2084, juill. 1987.

[82] V. Marushka, « Contrôle Des Propriétés Des Couches Optiques Par », 2014.

[83] « What is Ellipsometry? - J.A. Woollam Co. » [En ligne]. Disponible à: https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/what-is-ellipsometry. [Consulté le: 31-août-2017].

[84] G. E. J. Jr, F. A. Modine, G. E. Jellison, et F. A. Modine, « Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region (vol 69, pg 371, 1996) », *Appl. Phys. Lett*, vol. 69, n° 3, p. 2137, 1996.

[85] J. E. B. Randles, « A cathode ray polarograph. Part II.—The current-voltage curves », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 44, n° 0, p. 327-338, janv. 1948.

[86] J. B. Sorge et M. J. Brett, « Film morphology modification in ion-assisted glancing angle deposition », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 4, p. 1356-1360, déc. 2010.

[87] W. Trottier-Lapointe, O. Zabeida, T. Schmitt, et L. Martinu, « Ultralow refractive index optical films with enhanced mechanical performance obtained by hybrid glancing angle deposition », *Appl. Opt.*, vol. 55, n° 31, p. 8796, nov. 2016.

[88] M. T. Taschuk, M. M. Hawkeye, et M. J. Brett, « Glancing Angle Deposition », dans *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, 2010, p. 621-678.

[89] C. G. Granqvist, D. Le Bellac, et G. A. Niklasson, « Angular selective window coatings: Effective medium theory and experimental data on sputter-deposited films », *Renew. Energy*, vol. 8, n° 1-4, p. 530-539, mai 1996.

[90] I. J. Hodgkinson, N. Zealand, F. Horowitz, H. A. Macleod, et M. Sikkens, « Measurement of the principal refractive indices of thin films deposited at oblique incidence », *October*,

vol. 2, n° 10, p. 10-14, oct. 1985.

[91] D. Schmidt, B. Booso, T. Hofmann, E. Schubert, A. Sarangan, et M. Schubert, « Generalized ellipsometry for monoclinic absorbing materials: determination of optical constants of Cr columnar thin films », *Opt. Lett.*, vol. 34, n° 7, p. 992, avr. 2009.

[92] R. Giannuzzi, R. Scarfiello, T. Sibillano, C. Nobile, V. Grillo, C. Giannini, P. D. Cozzoli, M. Manca, F. C. Diffusion-, R. Giannuzzi, R. Scarfiello, C. Nobile, V. Grillo, P. D. Cozzoli, et M. Manca, « From Capacitance-controlled to Diffusion-controlled Electrochromism in One-Dimensional Shape-Tailored Tungsten Oxide Nanocrystals », *Nano Energy*, vol. 41, p. 634-645, oct. 2017.

[93] O. Bohnke, C. Bohnke, A. Donnadieu, et D. Davazoglou, « Electrochromic properties of polycrystalline thin films of tungsten trioxide prepared by chemical vapour deposition », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 18, n° 3, p. 447-453, mai 1988.

[94] T. C. Arnoldussen, « A Model for Electrochromic Tungstic Oxide Microstructure and Degradation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, n° 1, p. 117-123, janv. 1981.

[95] M. T. Taschuk, J. B. Sorge, J. J. Steele, et M. J. Brett, « Ion-Beam Assisted Glancing Angle Deposition for Relative Humidity Sensors », *IEEE Sens. J.*, vol. 8, n° 9, p. 1521-1522, sept. 2008.

[96] R. Figueroa, M. Kleinke, T. G. S. Cruz, et A. Gorenstein, « Influence of the microstructure on the electrochemical performance of thin film WO3 cathode », *J. Power Sources*, vol. 162, n° 2 SPEC. ISS., p. 1351-1356, 2006.

[97] « Kurt J. Lesker Company | Material Deposition Chart | Vacuum Science Is Our Business ». [En ligne]. Disponible à: http://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/materialdepositionchart.cfm?pgid=0#. [Consulté le: 09-nov-2017].

[98] S.-H. Lee, H. M. Cheong, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, A. W. Czanderna, et S. K. Deb, « Electrochromic coloration efficiency of a-WO3−y thin films as a function of oxygen deficiency », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 11, p. 1541-1543, sept. 1999.

[99] R. T. Kivaisi, « Optical properties of obliquely evaporated aluminium films », *Thin Solid*

Films, vol. 97, n° 2, p. 153-163, nov. 1982.

[100] L. L. Fernandes, E. S. Lee, A. McNeil, J. C. Jonsson, T. Nouidui, X. Pang, et S. Hoffmann, « Angular selective window systems: Assessment of technical potential for energy savings », *Energy Build.*, vol. 90, p. 188-206, 2015.

[101] G. B. Smith, S. Dligatch, R. Sullivan, et M. G. Hutchins, « Thin film angular selective glazing », *Sol. Energy*, vol. 62, n° 3, p. 229-244, mars 1998.

[102] G. W. Mbise, G. A. Niklasson, et C. G. Granqvist, « Obliquely evaporated Cr films with large angular selectivity », *J. Appl. Phys.*, vol. 77, n° 6, p. 2816-2818, mars 1995.

[103] N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, et C. G. Granqvist, « Thermochromic VO 2-based multilayer films with enhanced luminous transmittance and solar modulation », *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 206, n° 9, p. 2155-2160, sept. 2009.

[104] G. W. Mbise, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, et S. Palmer, « Angular-selective optical transmittance through obliquely evaporated Cr films: Experiments and theory », *J. Appl. Phys.*, vol. 80, n° 9, p. 5361-5364, août 1996.

[105] Z. Zhong, S. Patskovskyy, P. Bouvrette, J. H. T. Luong, et A. Gedanken, « The Surface Chemistry of Au Colloids and Their Interactions with Functional Amino Acids », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 13, p. 4046-4052, 2004.

[106] M. O. Jensen et M. J. Brett, « Periodically structured glancing angle deposition thin films », *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 4, n° 2, p. 269-276, mars 2005.

[107] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « ADSORPTION OF GASES IN MULTIMOLECULAR LAYERS », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309-319, 1938.

[108] K. M. Krause, M. T. Taschuk, K. D. Harris, D. A. Rider, N. G. Wakefield, J. C. Sit, J. M. Buriak, M. Thommes, et M. J. Brett, « Surface area characterization of obliquely deposited metal oxide nanostructured thin films », *Langmuir*, vol. 26, n° 6, p. 4368-4376, mars 2010.

[109] J. E. B. Randles, « Kinetics of rapid electrode reactions », *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 1, p. 11, janv. 1947.

[110] E. Pehlivan, G. A. Niklasson, C.-G. Granqvist, et P. Georén, « Ageing of electrochromic

WO3 coatings characterized by electrochemical impedance spectroscopy », *Phys. status solidi*, vol. 207, n° 7, p. 1772-1776, mai 2010.

[111] P. Colson, C. Henrist, et R. Cloots, « Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials », *J. Nanomater.*, vol. 2013, p. 1-19, oct. 2013.

[112] M. O. Jensen et M. J. Brett, « Periodically structured glancing angle deposition thin films », *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 4, n° 2, p. 269-276, 2005.

[113] W.-H. Cho, C.-T. Lee, C.-C. Kei, B.-H. Liao, D. Chiang, et C.-C. Lee, « Head-up display using an inclined Al2O3 column array. », *Appl. Opt.*, vol. 53, n° 4, p. A121-4, 2014.

[114] S. R. Jim, A. Foroughi-Abari, K. M. Krause, P. Li, M. Kupsta, M. T. Taschuk, K. C. Cadien, et M. J. Brett, « Ultrathin-layer chromatography nanostructures modified by atomic layer deposition », *J. Chromatogr. A*, vol. 1299, p. 118-125, juill. 2013.

[115] M. T. Taschuk, K. D. Harris, D. P. Smetaniuk, et M. J. Brett, « Decoupling sensor morphology and material: Atomic layer deposition onto nanocolumn scaffolds », *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 162, n° 1, p. 1-6, févr. 2012.

[116] M. Qiu, P. Sun, L. Shen, K. Wang, S. Song, X. Yu, S. Tan, C. Zhao, et W. Mai, « WO 3 nanoflowers with excellent pseudo-capacitive performance and the capacitance contribution analysis », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 19, p. 7266-7273, 2016.

[117] C. G. Granqvist et C. G. Granqvist, « Chapter 6 – Tungsten Oxide Films: Ion Intercalation/Deintercalation Studied by Electrochemical Techniques », dans *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, 1995, p. 79-110.

[118] B.-Y. Chang et S.-M. Park, « Electrochemical Impedance Spectroscopy », *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 3, n° 1, p. 207-229, juin 2010.

ANNEXE A - PSEUDOCAPACITANCE

Pseudocapacitance

Dans le cadre des caractérisations électrochimiques effectuées sur les échantillons de WO_3 GLAD, il est intéressant d'utiliser la méthode d'analyse par pseudocapacitance. Cette méthode de mesure peut être vue comme une alternative plus simple à une mesure de l'impédance des couches électrochromiques, puisque le taux de balayage plus ou moins rapide est analogue à une fréquence plus ou moins grande dans un signal électrique. Les échantillons analysés possèdent une porosité différente et l'objectif de ces expériences était donc de voir si cette approche permet de détecter des différences dans la microstructure des couches. Afin de se conformer le plus possible à la méthode décrite dans la littérature [66], les mesures ont été effectuées par l'insertion d'ions Li^+ en utilisant du perchlorate de lithium à une concentration de 1M en solution dans du carbonate de propylène. Les cycles aux taux de balayage étudiés (de 300 mV/s à 1 m/s) sont précédés par10 cycles d'activation à 100 mV/s afin de s'assurer que les données mesurées sont dans un régime plus continu. Les voltammogrammes obtenus (Figure 5.2) méritent d'être bien compris puisqu'ils sont quelque peu contre-intuitifs. En effet, bien que le courant maximal i_{peak} enregistré soit plus important pour un balayage plus rapide, la charge insérée est en fait plus importante pour les taux plus lents puisque la charge est calculée par l'intégrale du courant par rapport au temps. Ainsi, c'est pour 1mV/s que la charge est la plus grande.

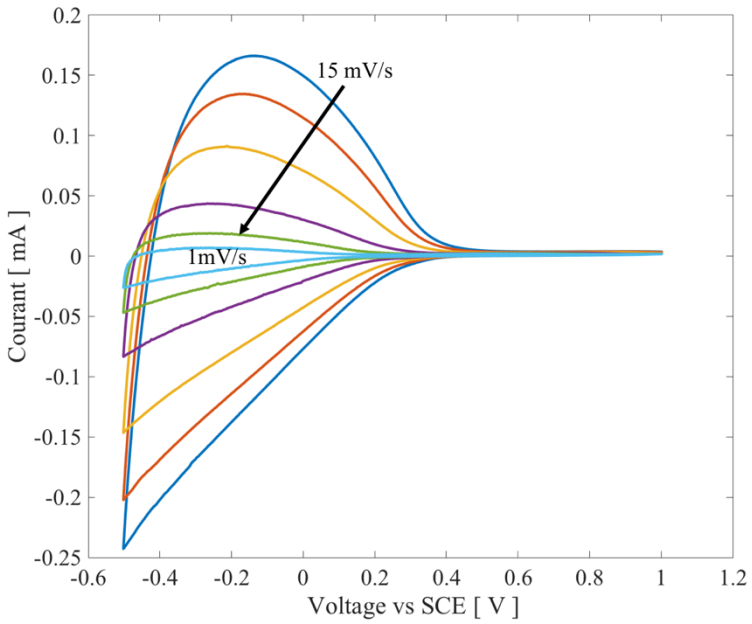

Figure 5.2 Voltammogrammes obtenus pour l'étude de pseudo-capacitance d'une couche GLAD (67°) pour les taux d'intérêt.

Lorsque la charge insérée normalisée sur la charge insérée à v=1mV/s (i.e. la plus grande charge théorique) est tracée en fonction du taux de balayage (voir Figure 5.3) allant de 300 mV/s à 1 mV/s, il apparait une différence marquée entre la charge insérée pour l'échantillon dense déposé à incidence normale (n≈2.15) et pour celui déposé à incident rasante (n≈1.60). Celle-ci s'accroit lorsque le taux de balayage v augmente, indiquant donc que l'insertion de charge est plus efficace pour la couche possédant une grande surface efficace. Cela coïncide avec la théorie, qui prévoit que l'insertion de charge est dominée par des processus capacitifs pour des taux de balayage élevés. Le troisième échantillon présenté a été réalisé à incidence normale dans un système à pulvérisation magnétron de type HiPIMS (*High-Power Impulse Magnetron Sputtering*, ou pulvérisation magnétron pulsée haute puissance) en utilisant un plasma à haut voltage (~600V) par Francis Blanchard, un collègue du laboratoire qui étudie ce type de couche dans le cadre de son mémoire. En effet, les dispositifs électrochromiques déposés sous un régime HiPIMS ont démontré une très grande stabilité électrochimique.

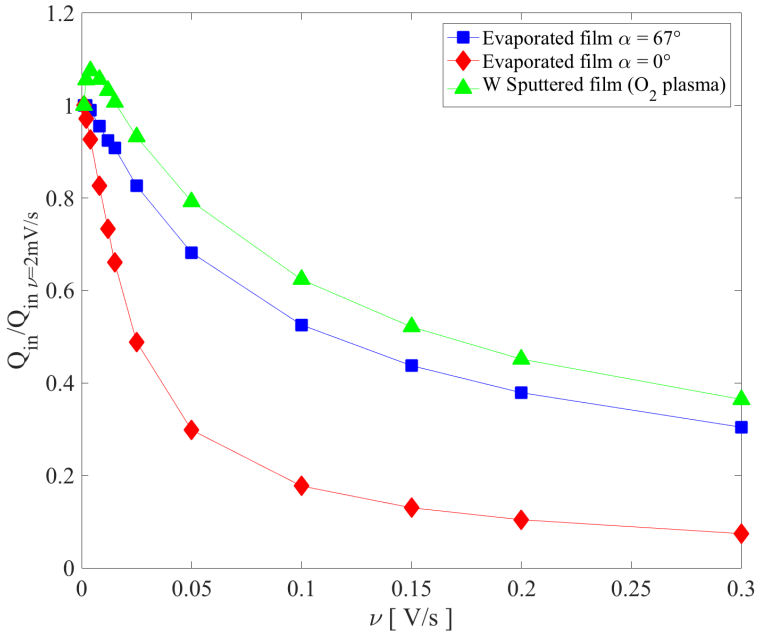

Figure 5.3 : Q_{in} normalisée pour des taux de balayages de 300mV/s à 1mV/s pour 3 couches minces de WO_3.

Si on se fie à cette mesure, il semblerait que leur surface efficace est grande malgré sa densité plutôt élevée (n=2.05). Cette mesure est présentée afin de souligner l'intérêt que représente l'approche pseudo-capacitive comme étant un moyen additionnel de comprendre la microstructure d'une couche mince électrochromique.

La différence entre les échantillons évaporés à incidence rasante et normale demeure toutefois la plus intéressante pour le présent projet puisqu'elle permet de comparer l'effet de la surface de contact pour deux couches déposées dans des conditions similaires dans le même système. Ainsi, la charge normalisée de la couche GLAD est 3 fois plus grande que celle de l'échantillon dense pour v=100 mV/s, et 4 fois plus grande à pour v=300 mV/s. Ceci est un très bon indicateur que le transfert d'ions entre la couche mince et l'électrolyte est plus efficace à de grands taux de balayage lorsque la surface efficace (i.e. la porosité) de la couche est grande.

En ayant en main le courant à chaque voltage pour chaque taux de balayage, on peut maintenant tenter d'estimer les paramètres k_1 et k_2 (voir l éq. 2.7). Pour ce faire, l'équation d'une droite passant ajustée pour chaque voltage est calculée dans *Matlab*. On peut ensuite prendre la proportion $k_1/(k_1+k_2)$ à chaque voltage d'un voltammogramme pour estimer le courant dû à un procédé

d'insertion surfacique, et le ratio complémentaire pour estimer la proportion en diffusion. Figure 5.4a présente ainsi la droite ajustée aux données obtenues lors d'un test sur une couche déposée à 67°, et ce pour un voltage de -0.45 V, soit une région avec un grand courant d'insertion de charge.

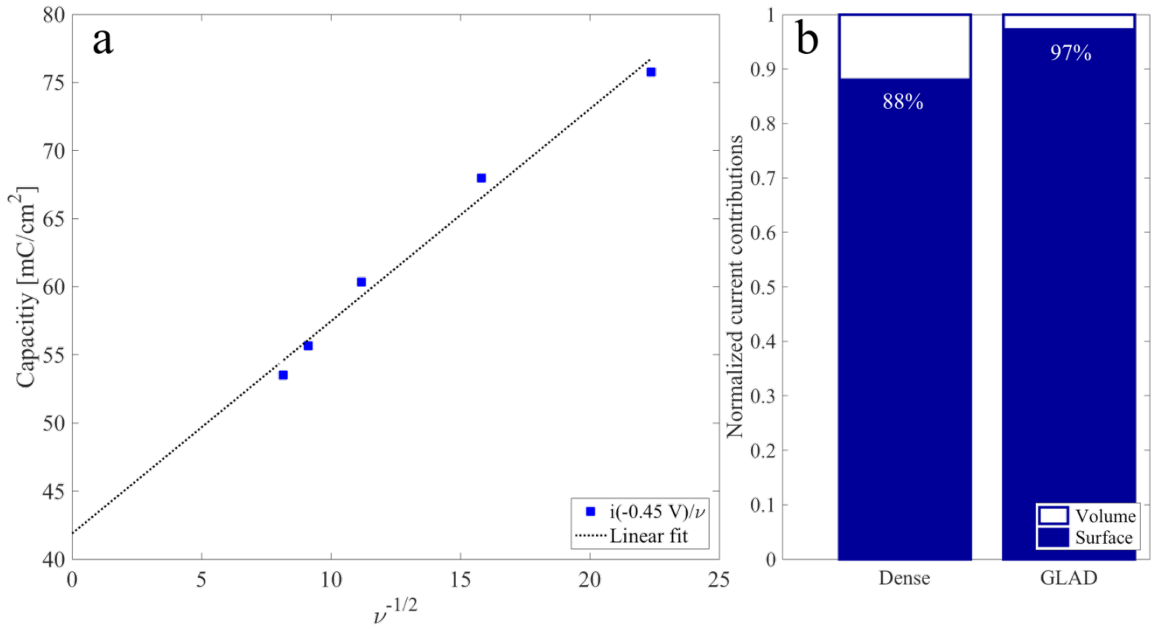

Figure 5.4 Évaluation des paramètres de pseudo-capacitance d'une couche de WO_3 GLAD.(a) Évaluation de k_1 et k_2 (b) Contribution relative du courant surfacique pour une couche dense et une couche GLAD.

Les valeurs ainsi obtenues sont k_1=42 mC/cm^2 et k_2=1.6 mC·s$^{0.5}$·cm^{-2}·V$^{-0.5}$ pour l'échantillon GLAD, et k_1=65 mC/cm^2 et k_2=1.7 mC·s$^{0.5}$·cm^{-2}·V$^{-0.5}$ pour l'échantillon dense. Au premier abord, ce résultat est contre-intuitif puisque l'échantillon dense devrait avoir une capacité plus petite. Cependant, comme la surface interne de l'échantillon GLAD est plus grande, la contribution au courant par un processus surfacique est effectivement est plus grande pour ce dernier (Figure 5.4b). Les valeurs ainsi obtenues semblent par contre exagérées puisque Qiu *et al*. ont obtenu des valeurs de 88% pour leurs structures en nanofleurs possédant une grande surface efficace et possédant une pseudo-capacitance aussi élevées que 188 mC/cm^2 [116].

Conclusion

De manière qualitative, la proportion des charges insérées dans la couche mince par un procédé de surface est tout de même plus grande pour une couche GLAD que pour une couche dense, ce qui

est en accord avec les résultats présentés dans la littérature. Étant donné que nos mesures ont été réalisées sans le recours à une boîte à gants, et pour des couches ayant vu plusieurs utilisations, il est fort possible que des ions Li^+ et H^+ présents dans la couche et l'électrolyte aient faussé les résultats. Il est tout de même possible d'affirmer que la surface efficace affecte beaucoup le résultat pour les mesures de pseudo-capacitance. Il faut noter que la capacitance induite par la double barrière de Helmholtz à l'interface WO_3-électrolyte a aussi un effet important sur les mécanismes de transfert d'ions. Pour sonder cette contribution, il serait approprié de modéliser la couche par un circuit équivalent de Randles et de faire une étude de spectroscopie par impédance électrochimique (*EIS* en anglais) [117][118].