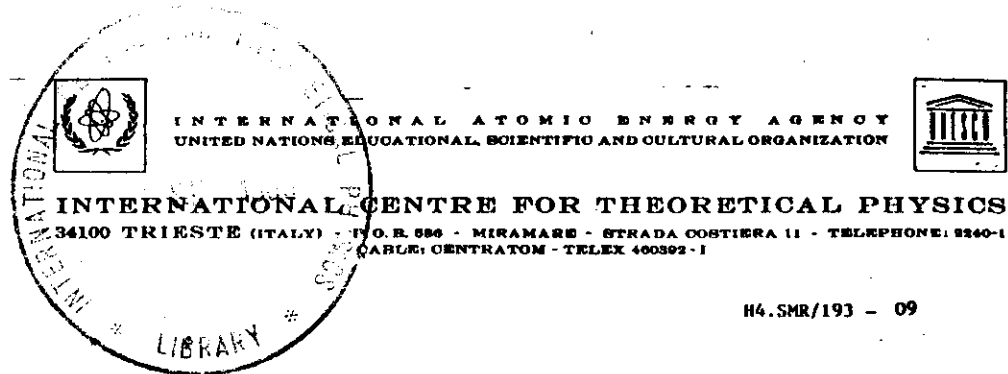




"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".  
(26 août - 11 septembre 1986).

ETUDE DE L'EFFET ELECTROCHROME PRESENTE  
PAR DES COUCHES MINCES DE WO<sub>3</sub> PREPAREES  
PAR CVD

D. DAVAZOGLU  
U.S.T.L. LAB. DE SPECTROSCOPIE II  
34060 Montpellier

...

Ces notes de recherche provisoires, sont destinées aux participants. Eventuellement, d'autres copies seront disponibles au bureau 231.

1

# ETUDE DE L'EFFET ELECTROCHROME PRESENTE PAR DES COUCHES MINCES DE WO<sub>3</sub> PREPAREES PAR CVD

D. DAVAZOGLU  
U.S.T.L. LAB. DE SPECTROSCOPIE II  
34060 MONTPELLIER

## RESUME

Dans cet article on présente la structure, les propriétés optiques et électriques des couches minces de WO<sub>3</sub> préparées par recuit, de différents modes, de couches de tungstène noir (WN) déposées sur quartz amorphe par CVD. Les couches sont polycristallines, cristallisées dans la forme monoclinique. Des configurations électrochromiques transparentes ont été formées en déposant une couche mince de cet oxyde sur un support déjà recouvert d'une couche de SnO<sub>2</sub>.

## INTRODUCTION

La découverte, vers les années 70 du phénomène d'électrochromisme au sein des couches amorphes de WO<sub>3</sub> [1], a soulevé un grand

intérêt dans l'étude de ce matériau sous la forme de couches minces plus ou moins désordonnées. En utilisant ce phénomène on peut altérer la transmission et la réflexion de vitrages de façon à réguler l'énergie lumineuse [2-4]. Une autre application possible est l'affichage [2,5-7].

Jusqu'à présent diverses méthodes ont été utilisées pour former des couches minces de  $WO_3$ . Dans ce travail nous présentons une méthode de préparation de couches polycristallines de  $WO_3$  par recuit, de différentes façons, de couches de "tungstène noir" (WN) préparées par CVD, ainsi que leurs structures et leurs propriétés optiques [8] et électriques. Ce genre de couches déposées sur un support de pyrex déjà recouvert d'une couche de  $SnO_2$  forme l'électrode de travail dans une cellule électrochimique contenant  $H_2SO_4$  comme électrolyte et présent un effet électrochromique réversible [9].

### PREPARATION

Les détails concernant la préparation des couches de WN par CVD sur support de quartz sont données dans la référence [10] et ceux sur les recuits de ces couches pour l'obtention des

couches de  $WO_3$ , dans les références [8,9]. On rappelle que après leur préparation les couches de WN peuvent subir trois traitements thermiques différents : recuits à  $600^\circ C$  ou à  $500^\circ C$  dans l'air, ou recuit à  $500^\circ C$  dans l'air enrichi en oxygène par un courant d'un mélange 90%  $Ar$  - 10%  $O_2$  dont le débit est 1,5 cc/min. De cette façon on obtient trois familles de couches différentes pour lesquelles le seul paramètre qui varie est l'épaisseur. Pendant le traitement l'épaisseur de la couche augmente et on définit le rapport des épaisseurs  $(d_{WO_3}/d_{WN})$  comme un coefficient de gonflement  $G$  dont la valeur dépend des conditions d'oxydation.

### STRUCTURE

Sur la fig. 1 sont représentés trois spectres de diffraction de rayons-X pris sur trois couches de  $WO_3$  d'épaisseur comparable suivant les trois modes d'oxydation. Les couches sont polycristallines cristallisées dans le système monoclinique [8,9]. Les grains ont une orientation préférentielle, le plan (001) étant parallèle au support. La taille des grains augmente avec l'épaisseur de la couche. La cristallinité augmente avec l'épaisseur. Un autre facteur qui influence la cristallinité est

le mode de recuit. Les couches préparées à 500°C dans l'air présentent une cristallinité plus faible que les deux autres familles de couches.

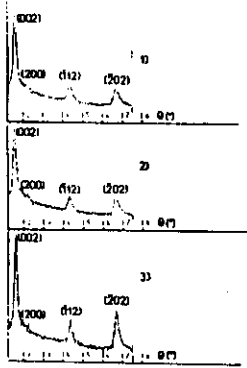


fig. 1 Spectres de DRX pris sur trois couches de  $\text{WO}_3$  d'épaisseur comparable préparées en oxydant couches de WN: 1) à 600°C dans l'air, 2) à 500°C dans l'air et 3) à 500°C dans l'oxygène.

### PROPRIETES OPTIQUES

Les constantes optiques des couches de  $\text{WO}_3$  ont été déterminées à partir de mesures de la réflexion et de la transmission. Les détails sur la détermination de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction sont données dans la référence [8].

La variation de l'indice de réfraction avec l'épaisseur est représentée sur la fig. 2 pour les 3 familles des couches ainsi que le coefficient d'extinction  $k$  dont on a tracé les variations pour trois couches de même épaisseur préparées différemment sur la fig. 3. On peut observer sur cette dernière figure que le coefficient  $k$  dans le proche IR a les valeurs les plus importantes pour

les couches préparées dans l'oxygène et les plus faibles pour celles préparées à 600°C dans l'air. Cet effet signifie que dans ce domaine les couches préparées à 600°C dans l'air sont les plus transparentes alors que celles préparées à 500°C dans l'oxygène présentent la moins bonne transmission.

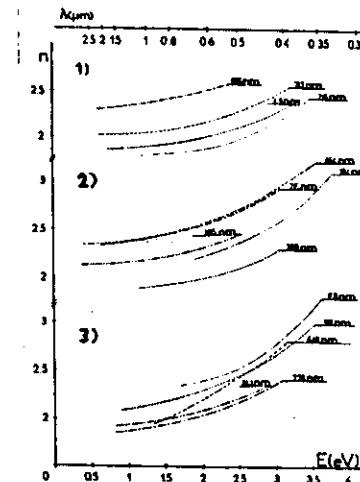


fig. 2 Variation de l'indice de réfraction avec l'épaisseur pour les trois familles de couches préparées: 1) à 600°C dans l'air, 2) à 500°C dans l'air et 3) à 500°C dans l'oxygène

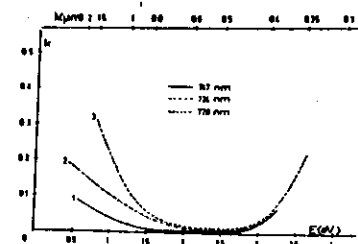


fig. 3 Variation du coefficient d'extinction pour trois couches d'épaisseur comparable préparées par les trois modes de recuit.

### PROPRIETES ELECTRIQUES

Les mesures de l'effet Hall et de l'effet thermo-

électrique ont montré que notre matériau  $WO_3$  est un semi-conducteur de type n, avec une concentration de porteurs libres de l'ordre de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui est très faible et qui explique la résistivité importante présentée par nos couches.

Sur la fig. 4 est représentée la variation de la résistivité, évaluée par la méthode des quatre points, en fonction de l'épaisseur. On voit que les couches les plus résistives sont celles préparées à sec dans l'air (1) et que la valeur de  $\rho$  augmente avec l'épaisseur. La même variation est observée pour les couches préparées à  $500^\circ\text{C}$  en l'air (2). Cette augmentation pourrait être liée à la cristallinité qui s'améliore avec l'épaisseur et avec l'augmentation de la température du recuit. Par contre dans la troisième famille des couches, recuites à  $500^\circ\text{C}$  dans l'oxygène (3), la résistivité diminue avec l'épaisseur, ce qui nous conduit à penser qu'il y a d'autres facteurs que la cristallinité qui doivent entrer en jeu par exemple: les défauts, les impuretés, etc...

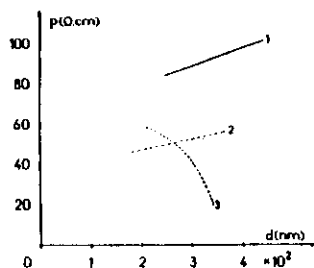
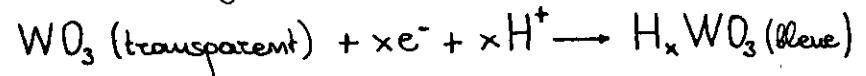


fig. 4 Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur, pour les trois familles de couches.

## ESSAIS ELECTROCHROMIQUES

Pour les mesures électrochromiques on a déposé des couches de  $WO_3$  sur supports de pyrex déjà recouverts d'une couche de  $SnO_2$  (conducteur transparent). L'ensemble forme l'électrode de travail dans une cellule électrochimique à deux électrodes, avec comme électrolyte une solution normale aqueuse de  $H_2SO_4$ . La deuxième électrode dite contre électrode était constituée par un disque de platine.

En appliquant une tension négative entre la contre électrode et la couche de  $SnO_2$  les protons existants dans l'électrolyte pénètrent dans la couche de  $WO_3$  et provoquent sa coloration selon la réaction globale suivante:



En inversant la polarisation de la tension appliquée la couche de  $WO_3$  se décolore en rééjectant les ions d'hydrogène dans l'électrolyte.

Sur les fig. 5 A, B et C sont tracées les courbes de transmission de trois couches de  $WO_3$ , préparées selon les trois modes, avant et après coloration. La tension de polarisation est appliquée en permanence pendant l'enregistrement. On observe que la transmission peut varier, entre des limites assez vastes, d'une façon réversible,

spécialement dans le proche IR. L'effet électrochromique est présente pour les trois familles de couches.

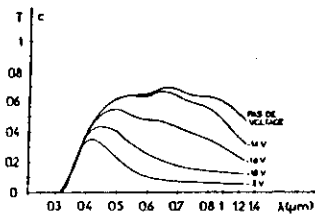
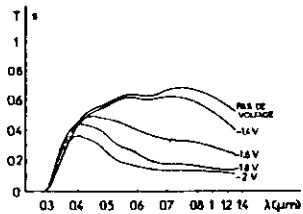
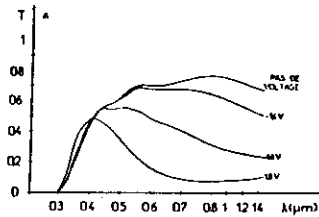


fig. 5. Spectres de transmission de configurations électrochromiques après et avant coloration. Les couches de  $WO_3$  sont préparées à 600°C dans l'air (A), à 500°C dans l'air (B) et à 500°C dans l'oxygène (C).

## CONCLUSION

Le résultat principal de notre travail est que nous avons obtenu un nouveau type des couches de  $WO_3$  dans lesquelles l'effet électrochromique se présente.

Une caractérisation optique et électrique de ce type de matériau a été faite. Cependant il faut envisager l'étude de l'effet électrochromique en fonction de

plusieurs paramètres de préparation (épaisseur, la température de recuit etc...). En particulier il faut étudier certaines grandeurs électrooptiques (temps de réponse, rendement de la couche, vitesse de coloration etc...)

Pour terminer nous espérons pouvoir appliquer ce type de matériau dans le domaine de transfert de l'énergie lumineuse.

## REFERENCES

- [1] S.K. Deb Philos. Mag. 27, 801, (1973)
- [2] C.M. Lampert Solar Energy Materials 11, (1984) p.1-27
- [3] F.J.E.M. Svenson et C.G. Granqvist, SPIE Meeting, San Diego August 1984.
- [4] A.P. Schuster, D. Nguyen et O. Caporaletti, Solar Energy Materials 13 (1986), p. 279-295
- [5] B.W. Foughman, R. Grandall et P.M. Heyman, RCA Rev. 36, 177 (1975)
- [6] W.S. Dainton - Smith, Displays 4, 3, (1982)
- [7] O. Bohnke Thèse Besançon Juin 1984.
- [8] D. Davazoglou A. Domadiou Thin Solid Films soumis pour publication.
- [9] A. Domadiou D. Davazoglou 3<sup>rd</sup> Symposium SPIE Innsbruck 14-18 Avril 1986
- [10] B. Yous Thèse Montpellier Juillet 1985