



HAL
open science

Matériaux et systèmes électroactifs dans l'infrarouge

Lionel Beluze

► **To cite this version:**

Lionel Beluze. Matériaux et systèmes électroactifs dans l'infrarouge. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2004. English. NNT: . pastel-00000911

HAL Id: pastel-00000911

<https://pastel.hal.science/pastel-00000911>

Submitted on 9 Feb 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT

de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI

Spécialité : Chimie Inorganique

Présentée par

Lionel Beluze

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI

Matériaux et dispositifs électroactifs dans l'infrarouge

Soutenance prévue le 08 novembre 2004 devant le jury composé de :

S. Jobic	Rapporteur
G. Campet	Rapporteur
J. Livage	Examineur
N. Baffier	Examineur
J-M. Tarascon	Examineur
J-C. Badot	Examineur
P. Sigaud	Examineur
V. Lucas	Examineur

Remerciements

Remerciements

Tout travail de thèse n'est pas le fruit d'une seule personne mais d'un groupe qui a interagi avec le doctorant. Ceci est encore plus vrai pour cette thèse. Le sujet, largement pluridisciplinaire, a nécessité des contacts avec de nombreux laboratoires publics et privés. Ce travail est la somme des collaborations avec de nombreuses personnes que j'ai l'honneur et le plaisir de remercier ici.

Deux laboratoires ont particulièrement participé à ce travail. Il s'agit du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide de l'ENSCP et du Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides de l'Université de Picardie – Jules Verne. Je remercie le Professeur Didier Gourier et le Professeur Jean-Marie Tarascon de m'avoir accueilli dans leur équipe. Je leur suis gré de la confiance qu'ils m'ont témoignée et de la liberté qu'ils m'ont laissée pour faire évoluer ce travail de recherche. Je remercie particulièrement le Professeur Jean-Marie Tarascon pour son dynamisme, ses précieux conseils et sa grande passion pour la recherche. Qu'il trouve ici le témoignage de mon profond respect.

Ce travail a fait l'objet d'un contrat DGA avec la participation d'EADS. Outre le soutien financier, j'ai toujours pu trouver dans les laboratoires de la DGA et d'EADS une aide précieuse et des conseils avisés pour mes recherches. Je voudrais remercier tous les membres de l'équipe de chimie et d'optique d'EADS et tout particulièrement Valérie, Bruno, Robert, Eric, Yohan, Guy et Jean-François. Merci aussi à Philippe, Laurent et Christian ainsi qu'aux membres du CTA d'Arcueil pour leur accueil chaleureux et leur disponibilité. Je remercie tout particulièrement Philippe Masclat pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Stéphane Jobic, Chargé de recherche à l'IMN, et à Monsieur Guy Campet, Directeur de recherche à l'ICMCB, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Jacques Livage, Valérie Lucas et Philippe Sigaud d'avoir bien voulu faire partie de ce jury. Qu'ils sachent que je suis très honoré par leur présence.

Je remercie vivement le Professeur Noël Baffier d'avoir bien voulu diriger ce travail de thèse. Je lui exprime ma très profonde reconnaissance pour sa gentillesse, son écoute attentive, son efficacité et sa grande disponibilité au cours de ces trois années.

J'ai eu la chance de bénéficier de l'aide de Bruno Viana, Jean-Claude Badot et Mathieu Morcrette en tant qu'encadrants. J'ai beaucoup profité de la disponibilité et du soutien de Bruno. Ses conseils tant scientifiques qu'humains m'ont été très utiles. Je remercie également Jean-Claude pour ses compétences en spectroscopie diélectrique d'impédance. Je le remercie de s'être toujours soumis au feu de mes questions sur le comportement des électrons dans les solides dans le bus menant au LGEP. Ce travail a été considérablement enrichi grâce à l'apport grâce à Mathieu. Ses qualités scientifiques et son esprit critique forcent encore mon admiration. Il m'a souvent encouragé à apporter plus de rigueur et de clarté à mon travail.

Remerciements

Je souhaite également remercier Aurélie Bessière de m'avoir guidé dans mes débuts et d'avoir su initier des collaborations qui se sont révélées fructueuses. Je la remercie particulièrement pour sa patience à mon égard. Elle constitue pour moi un modèle en ce qui concerne les relations humaines.

Je dois une fière chandelle à mes deux mentors en électrochimie des solides : Philippe Poizot (tu auras tes chocos) et Charles Delacourt. Je ne compte plus les moments où j'ai squatté leur bureau pour essayer de comprendre les courbes de PCGA, PITT, CV ... Ce travail serait moins complet sans vous !

Mes connaissances en optique doivent énormément aux discussions que j'ai pu avoir avec les membres du Laboratoire d'Optique des Solides de Jussieu. Aussi, je remercie chaleureusement Jean Marc Frigerio, Christine Andraud, Monsieur le Professeur Jacques Lafait, Serge Berthier, Aline Brunet Bruneau, Eric et Alexis pour m'avoir transmis une partie de leur connaissance. Je remercie également le Laboratoire de la Matière Condensée à Amiens et tout spécialement Andreas Zeinert qui m'a permis d'effectuer des mesures de PDS.

Dans la vie il faut avoir des amis bien choisis ! J'ai la chance de compter Fabrice Goubin parmi ceux-ci ! Je le remercie pour le rôle important qu'il a joué dans la compréhension des phénomènes de diffusion. Enfin, je ne peux oublier Cyrille Varona, que j'ai encadré pendant son stage de DEA, avec qui j'ai fait mes premiers pas dans la compréhension des propriétés optiques des métaux. Son indépendance et la qualité de son raisonnement scientifique ainsi que sa maîtrise de Mapple m'ont été extrêmement utiles. Cyrille restera mon stéphanois préféré et je lui souhaite bonne chance pour la suite.

J'exprime ma reconnaissance au Professeur Fourier-Lamer de m'avoir accueilli au sein de son équipe au LGEP. Merci également à Raphaël Weil et Olivier Dubrunfaut pour leur disponibilité.

Mes remerciements vont aussi à Aline Rougier, la grande spécialiste de l'électrochromisme en France, pour m'avoir fait partager sa culture. J'ai également grandement profité de l'expérience de Corinne Marcel même après son départ du LRCS. J'aurais aimé collaborer encore avec elle. Je la remercie d'avoir pensé à moi. Je remercie également Bernard Gérard, un ancien de la synthèse de $WO_3 \cdot H_2O$ qui m'a fait profiter de ses connaissances.

J'adresse tous mes remerciements à Andrée Kahn-Harari, Pascal Loiseau, Christian Masquelier et Calin Wurm pour m'avoir prodigué un peu de leur savoir en cristallographie et dans l'art d'utiliser Winplot. J'ai beaucoup apprécié la disponibilité dont chacun a fait preuve. J'en profite pour remercier Andrée pour la vie qu'elle insuffle au laboratoire !

J'exprime également mes remerciements les plus vifs à Philippe Vermaut et Loïc pour avoir réalisé et interprété les observations de microscopie à transmission. Je remercie une nouvelle fois Pascal Loiseau pour m'avoir appris à bidouiller le MEB et merci à Luc Robbiola pour avoir complété cette formation et pour l'entretien du MEB.

Remerciements

Ma science des polymères aura fait quelques progrès grâce à l'aide de Lucas Sannier qui m'a, entre autres, enseigné la différence entre un électrolyte gélifié et un électrolyte plastifié. Je le remercie également d'avoir mis au point le feuillet de PEO pour les batteries lithium-métal, ce qui a considérablement facilité mes expériences. Lucas restera pour moi un modèle de gentillesse et de dévouement envers autrui.

J'exprime également ma profonde gratitude envers les Professeurs Jean-Pierre Vairon et Bernadette Charleux ainsi que Patrice Castignolles qui m'ont ouvert les portes du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire pour me permettre de réaliser la synthèse du PHEMA. Ces travaux ne sont pas présentés dans cette thèse mais ils ont grandement contribué à ma compréhension de ce domaine des sciences.

Pour toutes les études sur les hydrures métalliques, je remercie Aline Rougier et Luc Aymard. Je remercie également Raphaël Janot et Xavier Darok pour les discussions scientifiques et pour les nombreuses manip qu'ils ont réalisées à ma place. Je tiens également à remercier Monsieur Daniel Michel du Centre d'Etude de Chimie Métallurgique (CECM) de Vitry sur Seine pour l'aide qu'il m'a apporté en mécanosynthèse.

Je remercie également Jacques Livage de m'avoir guidé dans la synthèse sol-gel de $WO_3 \cdot H_2O$ ainsi que Fayna Mammeri pour m'avoir enseigné la technique du spin-coating.

J'adresse un grand merci à Nathalie Durand du laboratoire de Chimie et Biochimie des Complexes Moléculaire pour le prêt de la centrifugeuse.

Ma recherche d'électrolyte m'a également conduit à fréquenter mes anciens professeurs, notamment Joël Lelièvre qui m'a permis de réaliser quelques manip au Laboratoire Energétique et Réactivité aux Interfaces, sous la direction de Mireille Turmine.

Après Joël, il est logique de remercier Jacques avec qui j'ai effectué les TPs les plus intéressants à l'école et qui m'a regardé avec désespoir consommer les litres d'eau désionisée que je venais chercher dans son laboratoire. Je remercie également Jeannine et Johnny.

Je tiens à remercier également un autre ami bien choisi, Nicolas Desroy, pour l'aide qu'il m'a apportée en synthèse organique. J'ai eu également un grand plaisir à travailler avec lui au sein de l'ATCP.

J'ai une pensée particulière pour Jean-François, Jean-Bernard, Robert, Eric et Christian dont la gentillesse est sans limite. Je les remercie pour leur travail qui est indispensable à la vie du Laboratoire. Je remercie aussi Isabelle Santacroce, Hélène Gervais et Michèle Nelson pour leur aide dans les problèmes administratifs.

Je n'oublierai évidemment pas de remercier toute les équipes du LCAES et du LRCS, qui ont participé directement ou indirectement à ce travail et qui ont permis qu'il se déroule dans les meilleures conditions. Je remercie notamment le plus chaleureusement du monde Andrée, Patrick (merci pour "a kind of blues" et les zappas), Daniel V., Daniel C., Gérard, OGN et Philippe et Monique (qui a accepté de partager un bureau avec

Remerciements

moi pour le LCAES ; Manu (par ce qu'il sait tout), Claude Guéry, Bernard Gérard, Dominique, Bernard pour le LRCS. Que tous les autres permanents de ces laboratoires soient également remerciés.

Je n'oublie pas les thésards des deux laboratoires. Je me suis beaucoup appuyé sur eux, aussi j'aimerais encore inclure dans ces remerciements Romain, Elisabeth, Cécile, Ludivine (ma conseillère en vie administrative), Pascal (pour ses multiples conseils), Virginie, Isabelle, Cyrille (pour services rendus), Audrey, Pauline, Johan, Géraldine, Olivier et Alban (pas thésard mais tout comme). Merci également à Calin (pour m'avoir initié à l'art subtil de la piraterie), Valérie, Sylvain, Christian (pour son sens pratique et pour la manip "pression"), Nicolas, Mickael, Lucas (merci pour les Friends), Seb, Isa, Fanny, Aurélie, Eric, Fred (qui a le droit à une mention spéciale pour son esprit curieux et critique et que j'ai essayé de pervertir avec les mesures de PDS), Charles (que j'ai également perverti), Vincent (pour la musique et le JDR), Manu G., Fredo, Fred C., Guislain, Alexandre, Laurent et Prakash J'en profite pour remercier spécialement tous les doctorants qui ont géré les boîtes à gants du LRCS ainsi que l'achat de produits chimiques et de matériel pendant ces trois années. Je leur souhaite à tous de réussir.

Enfin, j'ai la chance d'être entouré d'amis extraordinaires : les internés de Lamartin et tout particulièrement Fab et Aurélie (et Jolan the first), Seb des villes (vive le blanc allemand), Seb des champs, Riquet et Fifine, Aurèle, Thierry et les deux Maxime ; les promo 2001 : Igor (l'ambassadeur) et la douce Pascaline, Nico (qui a trouvé en Perrine une pétulante compagne), Seb et Gwéna (pacs power), Philoo (docteur es jeux) et Marielle, David et Clém, Clément (le warrior), Vincent et Delphine (mention spéciale rires et chansons) ; ainsi que les marmottes : Faber et Carine (merci d'avoir remis Faber dans le droit chemin), Nico (fantastique Arsène Lupin), Guillaume et Sophie, Odile (perdue au milieu des moutons gallois, merci pour ton accueil), Parion (polymer power), David et Nelly, Franck, Pierre, Arnaud, Delphine et Tchotcho et les apprentis marmottes Isabelle, Sandrine et Mike, compagnons inépuisables de nos randonnées.

Je remercie finalement ma maman qui a travaillé sans cesse pour me permettre de faire de longues études. Je remercie tendrement ma Tit'Anne qui a supporté mes déplacements incessants pendant ces trois années, pour ses conseils scientifiques et non scientifiques et pour tous ces moments qui mettent des petits nuages dans la tête ... Le dernier remerciement, mais non le moindre, est adressé à Jean Coiffier. Sans l'apport de ses multiples compétences et de son regard extérieur, ce document serait de maigre qualité. Qu'il trouve ici le témoignage de mon admiration.

A mon père.

J'aurais été fier de pouvoir lui donner ce document.

*"La science est un jeu dont la règle du jeu consiste
à trouver quelle est la règle du jeu."*

François Cavanna, Le saviez-vous

"Le préjugé est l'enfant de l'ignorance"

William Hazlitt, Sketches et essais

Sommaire

Introduction générale	7
Premier chapitre : Systèmes à émissivité variable : état de l'art et objectifs de l'étude	13
I- Contexte de l'étude	15
I-1. Le domaine des ondes thermiques	15
I-2. Domaines d'application	17
I-2.1. La protection thermique	17
I-2.2. Le camouflage optique	18
I-3. Conclusion.....	20
II- Matériaux et dispositifs électroactifs dans l'infrarouge.	21
II-1. Indicateur de performances	21
II-2. Etat de l'art des matériaux électroactifs dans l'IR	23
II-3. Etat de l'art des dispositifs électroactifs dans l'IR	26
II-3.1. Dispositifs transparents.....	26
II-3.2. Dispositifs non transparents	27
II-4. Conclusion.....	29
III- La technologie PLiON	30
III-1. Une technologie pour des batteries flexibles	30
III-2. Description de la batterie optique.....	32
III-3. Avantages	33
IV- Objectifs de l'étude	33
Deuxième chapitre : Rappels sur les propriétés électrochimiques et optiques des solides. Description des méthodes utilisées.	35
I-1. Présentation des composés d'insertion.....	37

I-1.1. Classification des composés d'insertion.....	37
I-1.2. Thermodynamique du processus d'intercalation.....	38
I-2. Méthodes et techniques électrochimiques utilisées.....	40
I-2.1. Méthodes à courant contrôlé.....	40
I-2.2. Méthode à potentiel contrôlé.....	41
I-2.3. Appareils et cellules de mesure utilisés.....	43
II- Propriétés optiques et électriques des solides.....	44
II-1. Interaction rayonnement – matière dans un milieu homogène.....	45
II-1.1. L'indice de réfraction complexe et la constante diélectrique.....	46
II-1.2. Réflexion et transmission à l'interface.....	48
II-1.3. Expression de la fonction diélectrique dans un milieu absorbant.....	49
II-1.4. Théorie de Drude.....	52
II-1.5. Modèle de Debye.....	54
II-2. Cas d'un système granulaire : théorie de Mie.....	56
II-2.1. Les différents régimes de diffusion.....	56
II-2.2. Diffraction de la lumière par une sphère.....	57
II-2.3. Modèle de diffusion à 2 flux.....	59
II-3. Mesure des propriétés optiques et électroniques.....	62
II-3.1. Mesure de la réflexion.....	62
II-3.2. Mesure de l'absorption.....	64
II-3.3. La spectroscopie diélectrique.....	65
Troisième chapitre : Etude du monohydrate de tungstène, WO₃.H₂O.....	67
I- Les différentes synthèses de WO₃.H₂O.....	69
I-1. Présentation structurale.....	70
I-2. Synthèse de Freedman.....	71
I-2.1. Protocole.....	71
I-2.2. Influence de la température du bain.....	71
I-2.3. Caractérisation structurale.....	73
I-3. Synthèse de Furusawa.....	74
I-3.1. Protocole.....	74
I-3.2. Influence du mûrissement.....	74
I-3.3. Caractérisations structurales.....	76

I-4. Conclusion.....	79
II- Mise en évidence et modélisation des propriétés optiques de WO₃.H₂O	79
II-1. Comportement optique de WO₃.H₂O dans son état initial	79
<i>II-1.1. Modélisation de la diffusion</i>	<i>80</i>
<i>II-1.2. Mise en évidence de la présence de bandes de Reststrahlen</i>	<i>82</i>
II-2. Comportement optique de WO₃.H₂O lithié	83
II-3. Conclusion.....	85
III- Insertion électrochimique de Li dans WO₃.H₂O.....	86
III-1. Les différentes phases Li_xWO₃.H₂O.....	86
<i>III-1.1. Mise en évidence.....</i>	<i>86</i>
<i>III-1.2. Evolution des propriétés d'insertion de lithium en fonction de la phase.....</i>	<i>87</i>
<i>III-1.3. Etude structurale</i>	<i>89</i>
<i>III-1.4. Réduction de l'eau structurale</i>	<i>92</i>
<i>III-1.5. Evolution du contraste dans les différentes phases.....</i>	<i>94</i>
<i>III-1.6. Conclusion.....</i>	<i>97</i>
III-2. Etude de la phase alpha	97
<i>III-2.1. Etude des comportements optique et électrochimique de la phase alpha en fonction de la morphologie.....</i>	<i>97</i>
<i>III-2.2. Etude par DRX de l'insertion de Li dans la phase alpha.....</i>	<i>102</i>
<i>III-2.3. Origine de la désinsertion incomplète de la phase α dans le cas des plaquettes....</i>	<i>104</i>
III-3. Conclusion.....	107
IV- Etude du comportement électronique	108
IV-1. Etude du matériau à l'état initial	108
IV-2. Etude du matériau à l'état lithié	111
IV-3. Conclusion.....	114
V- Bilan de l'étude de WO₃.H₂O	114
Quatrième chapitre : Nouveaux matériaux électroactifs dans l'infrarouge	117
I- Critères de choix pour les matériaux.....	119

II- Systèmes basés sur l'utilisation d'un métal	121
II-1. Etude préliminaire	122
<i>II-1.1. Exemple du couple Mg_2Ni/Mg_2NiH_4</i>	122
<i>II-1.2. Etude de la réflectivité de poudres métalliques</i>	125
II-2. Interprétation des résultats obtenus à l'aide d'un modèle à deux flux	128
II-3. Tests de nouveaux systèmes	131
<i>II-3.1. Le couple Cu/CuO</i>	131
<i>II-3.2. Système basé sur la formation d'un alliage lithium-métal</i>	132
<i>II-3.3. Conclusion</i>	134
 III- Système basé sur l'utilisation d'un semi-métal : le carbone graphite	 135
III-1. Présentation du carbone graphite	135
<i>III-1.1. Choix du carbone graphite</i>	135
<i>III-1.2. Présentation des carbones graphites utilisés</i>	136
III-2. Propriétés électro-optiques des graphites	138
III-3. Bilan	142
 IV- Systèmes basés sur l'utilisation d'un semi-conducteur	 143
IV-1. Deux exemples de semi-conducteurs : $m-WO_3$ et $LiCoO_2$	143
<i>IV-1.1. Le trioxyde de tungstène monoclinique : $m-WO_3$</i>	143
<i>IV-1.2. L'oxyde de cobalt et de lithium $LiCoO_2$</i>	146
IV-2. Réflexion diffuse par un matériau transparent	150
<i>IV-2.1. Mise en évidence de l'influence de la taille et de la morphologie sur la réflexion par le modèle à 2 flux</i>	150
<i>IV-2.2. Validation des résultats obtenus par le modèle</i>	153
IV-3. Nouveaux critères pour le choix de semi-conducteurs actifs	156
 V- Bilan et conclusion	 162

Cinquième chapitre : Optimisation de la batterie optique 165

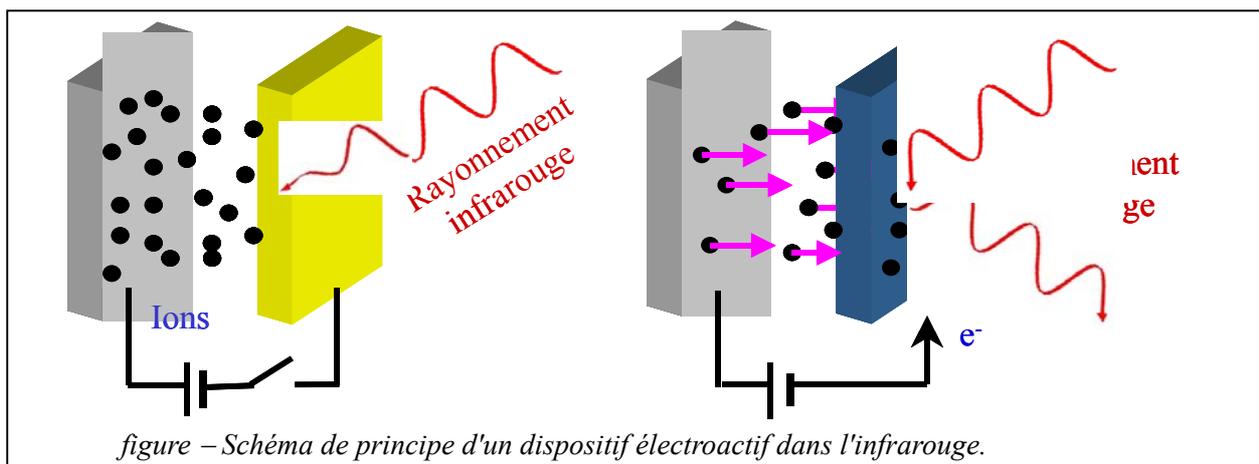
I- Etude des facteurs influençant les performances de la batterie optique.....	167
I-1. Rôle de l'électrolyte	169
<i>I-1.1. Absorption due à l'électrolyte</i>	169

<i>I-1.2. Influence sur le temps de commutation</i>	172
<i>I-1.3. Conclusion</i>	173
I-2. Rôle de la contre-électrode	174
I-3. Rôle de l'épaisseur de la couche active	176
I-4. Bilan	179
II- Réalisation d'une batterie aux protons	180
II-1. En milieu non aqueux : changement d'électrolyte liquide	181
<i>II-1.1. Mesure de la conductivité ionique</i>	<i>181</i>
<i>II-1.2. Réalisation de la batterie</i>	<i>182</i>
<i>II-1.3. Etude des propriétés optiques</i>	<i>182</i>
II-2. En milieu aqueux : changement de polymère	183
II-3. Conclusion	184
III- Bilan	184
Conclusion générale	187
Annexe	193
Liste des symboles et abréviations	195
Calcul du facteur de réflexion	199
Bibliographie	201

Introduction générale

Introduction générale

Certains matériaux ont la faculté de changer leur comportement optique vis-à-vis d'un rayonnement incident, en passant, sous l'effet d'une différence de potentiel ou d'un courant électrique, d'un état faiblement absorbant ou transparent à un état fortement absorbant ou réflecteur. Lorsque ce changement de comportement optique a lieu dans le visible, on parle d'électrochromisme. De façon plus générale, et notamment lorsque cette modulation de comportement concerne le domaine infrarouge, nous employons le terme "d'électroactivité optique" et le matériau responsable de ces changements sera qualifié d'actif. Le changement de propriétés du matériau est souvent lié à sa capacité d'insérer dans sa structure des ions et des électrons comme un matériau d'électrode d'une batterie. Les ions et les électrons sont apportés par une contre-électrode constituée par un autre matériau, qui peut éventuellement être optiquement actif. Un dispositif électroactif possède donc le même mode de fonctionnement qu'une batterie rechargeable qui comporterait au moins un matériau optiquement actif (figure ci-dessous).



Les dispositifs électroactifs font partie des dispositifs dits «chromogéniques» dont les propriétés optiques peuvent être contrôlées par application d'une contrainte extérieure : elles varient de façon continue et sont indépendantes de l'angle d'observation. Par-dessus tout, le fonctionnement des dispositifs électroactifs est très économique puisque la couleur persiste en l'absence d'apport d'énergie : c'est "l'effet mémoire".

Les dispositifs électroactifs dans le visible sont déjà en phase de commercialisation. Ils permettent de réaliser des vitrages pouvant s'obscurcir par application d'une contrainte électrique. Ainsi, une équipe suédoise d'Uppsala en collaboration avec l'entreprise Chromogenics Sweden a développé un revêtement électrochrome flexible intégré à la visière

Introduction générale

d'un casque de motocycliste^[1]ⁱ ; la visière peut ainsi passer d'un état transparent à un état absorbant (sombre) à l'aide d'une commande électriqueⁱⁱ. Par ailleurs, les véhicules Peugeot 307 ont été les premiers équipés d'un rétroviseur intérieur électrochrome^[2].

Actuellement, de nouvelles applications, telles que le vitrage intelligent, la protection thermique des satellites ou la furtivité, nécessitent de pouvoir contrôler le rayonnement infrarouge ; aussi les recherches actuelles se focalisent-elles sur l'extension des propriétés d'électroactivité à ce domaine de longueur d'onde.

Au niveau des applications, un des grands enjeux actuels est la réalisation de dispositifs flexibles (au sens souple) pouvant s'adapter à toutes les formes de support^[3]. Un autre avantage recherché est de pouvoir réaliser la production à grande échelle (sous forme de "rouleaux" par exemple) ce qui permettrait de réduire le coût de fabrication et de favoriser le développement des applications.

L'objectif de notre travail est d'étudier et de développer des matériaux et dispositifs flexibles électroactifs dans l'infrarouge. Cette étude a requis la mise en commun de compétences dans différents domaines de la science des matériaux (chimie des matériaux, électrochimie, étude du comportement optique des matériaux, étude des propriétés de conduction). Aussi de nombreuses collaborations fructueuses entre des laboratoires universitaires (LCAES, LRCS, LOS) et industriels (centre technique d'Arcueil de la DGA, EADS CCR) ont-elles été nécessaires pour faire progresser le sujet.

Ce rapport de thèse est divisé en cinq chapitres relativement indépendants les uns des autres.

Afin de familiariser le lecteur avec les systèmes électroactifs dans l'infrarouge, nous présenterons dans un premier chapitre leurs applications et les paramètres de l'étude. Puis nous préciserons les objectifs de cette étude, ce qui nous permettra de justifier le choix de la technologie PLiON utilisant des matériaux en poudre dispersés dans une matrice plastique.

Le lecteur trouvera dans le deuxième chapitre des rappels et des compléments concernant l'électrochimie des solides et les propriétés optiques des matériaux. Il ne s'agit nullement d'un cours exhaustif mais d'une introduction aux notions et techniques qui seront utilisées dans ce document.

ⁱ La bibliographie de tout le document se trouve à la fin du manuscrit.

ⁱⁱ La transmission passe de 20% à 42% en 6 secondes.

Dans le troisième chapitre, nous développerons l'étude du monohydrate de tungstène cristallisé $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en tant que matériau à propriété adaptative intégré dans une batterie optique flexible basée sur la technologie PLiON. Nous nous intéresserons principalement à l'évolution des propriétés d'insertion d'ions et des propriétés de réflexion en fonction du taux d'intercalation et de la morphologie des particules. Une étude des propriétés de conduction électronique de ce matériau par spectroscopie diélectrique à large bande permettra d'éclairer les résultats obtenus. A la fin de ce chapitre, deux voies d'amélioration seront proposées : la recherche de nouveaux matériaux électroactifs et l'amélioration de la batterie optique, qui feront chacun l'objet d'une étude particulière.

Le quatrième chapitre est dévolu à la recherche et à la compréhension des propriétés optiques des matériaux en poudre. Nous nous sommes attachés à effectuer une étude rationnelle en étudiant les matériaux par classes : métaux, semi-métaux et semi-conducteurs, les matériaux isolants présentant des caractéristiques optiques voisines des semi-conducteurs. Pour chacune des catégories citées, nous avons essayé de mettre en lumière le rôle de la nature chimique des éléments, de la structure cristallographique ainsi que de la morphologie de la poudre utilisée sur les propriétés de réflexion.

Enfin, le cinquième chapitre regroupe différentes études qui ont été réalisées pour améliorer les performances de la batterie optique, notamment en terme de temps de commutation qui reste le point faible de ces dispositifs. Nous verrons l'influence de différents paramètres sur le temps de commutation. Afin d'améliorer encore ce dernier, nous avons réalisé une batterie flexible utilisant les protons basée sur la technologie PLiON. En dernier lieu est présentée une étude montrant l'intérêt de l'électrodéposition de cuivre pour l'obtention d'un système flexible à fort contraste.

Premier chapitre : Systèmes à émissivité variable : état de l'art et objectifs de l'étude

I- Contexte de l'étude	15
I-1. Le domaine des ondes thermiques	15
I-2. Domaines d'application	17
<i>I-2.1. La protection thermique</i>	<i>17</i>
<i>I-2.2. Le camouflage optique</i>	<i>18</i>
I-3. Conclusion.....	20
II- Matériaux et dispositifs électroactifs dans l'infrarouge.	21
II-1. Indicateur de performances	21
II-2. Etat de l'art des matériaux électroactifs dans l'IR	23
II-3. Etat de l'art des dispositifs électroactifs dans l'IR	26
<i>II-3.1. Dispositifs transparents.....</i>	<i>26</i>
<i>II-3.2. Dispositifs non transparents</i>	<i>27</i>
II-4. Conclusion.....	29
III- La technologie PLiON	30
III-1. Une technologie pour des batteries flexibles	30
III-2. Description de la batterie optique.....	32
III-3. Avantages	33
IV- Objectifs de l'étude	33

Dans ce premier chapitre, nous présentons tout d'abord les applications envisagées et les contraintes de l'étude afin de délimiter les objectifs de notre recherche et résumons l'état de l'art des dispositifs électroactifs actuels dans le domaine de l'infrarouge : le choix de la technologie PLiON est ensuite abordé.

I- Contexte de l'étude

Les longueurs d'onde de l'infrarouge sont comprises entre 0,75 μm et 100 μm . Le spectre du rayonnement infrarouge est divisé en trois domaines suivant le type de détecteur utilisé pour le mesurer :

- le proche infrarouge (noté PIR),
- l'infrarouge moyen (MIR),
- l'infrarouge lointain.

Les limites de ces domaines en longueur d'onde, en nombre d'onde et en énergie sont présentées dans le tableau ci-dessous. Nous identifierons par la suite le rayonnement infrarouge exclusivement à l'aide de sa longueur d'onde qui sera toujours exprimée en microns dans ce document.

domaine	proche IR	IR moyen	IR lointain
longueur d'onde (μm)	0,75 – 2,5	2,5 – 25	25 – 100
nombre d'onde (cm^{-1})	4000 – 13300	500 – 4000	100 - 500
énergie (eV)	1,65 – 0,5	0,5 – 0,05	0,05 – 0,012

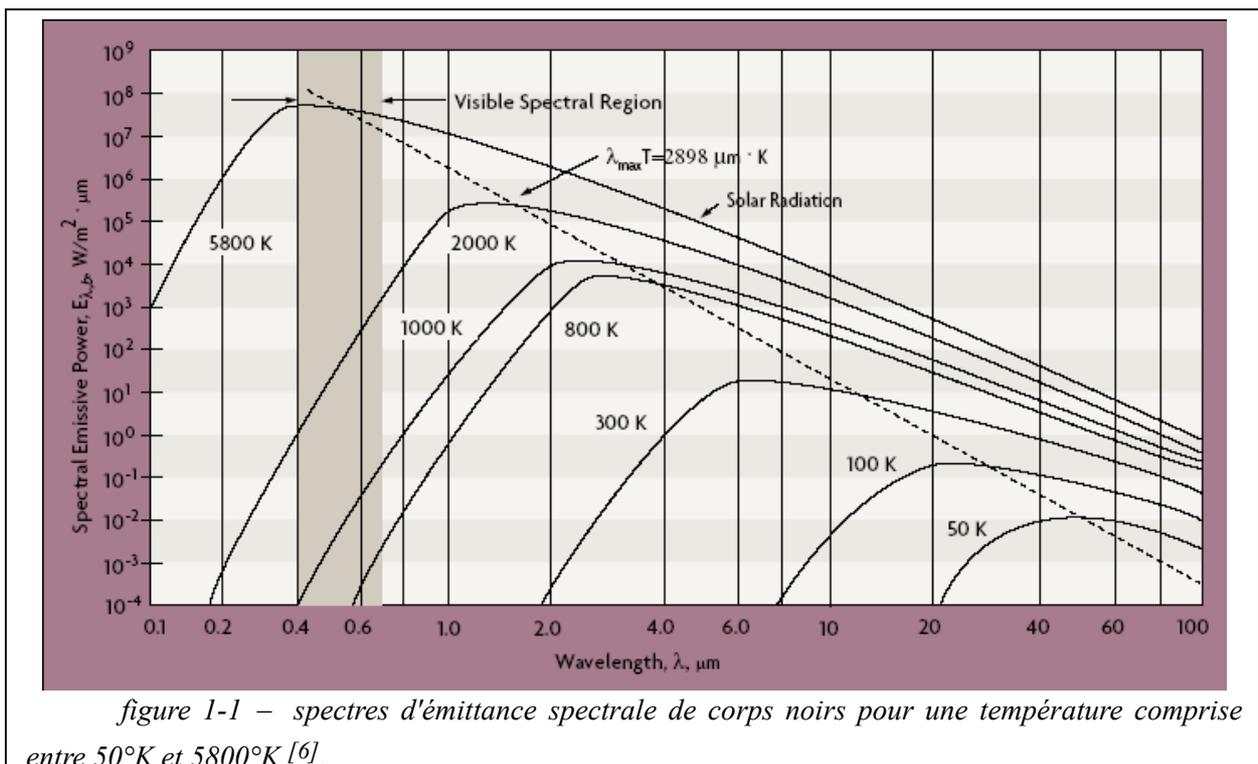
tableau 1-1 : Les différents domaines de l'infrarouge.

Le domaine IR est celui des ondes thermiques dont le contrôle peut être très intéressant pour de nombreuses applications.

I-1. Le domaine des ondes thermiques

Tout corps ayant une température non nulle émet un rayonnement électromagnétique^[4,5]. Pour un corps noir idéal, c'est-à-dire un corps purement radiatif, le spectre émis, connu sous le nom de spectre de Planck, est fonction uniquement de la température de ce corps. La figure 1-1 présente les spectres du corps noir pour différentes températures. L'axe vertical correspond à la puissance émise par unité de surface et par unité

de longueur d'onde. Les spectres présentent une forme en cloche caractéristique des spectres de Planck. Le domaine de longueur d'onde concerné pour des températures proches de la température ambiante est celui de l'infrarouge moyen. Cependant, le maximum de puissance émis se déplace vers les courtes longueurs d'onde lorsque la température augmente. Il faut atteindre de très hautes températures comme celle du soleil (~ 5800°K) pour avoir le maximum d'émission dans le visible. Mais même pour de telles températures, l'émission est importante dans l'IRⁱ. De même, des températures voisines de 800 K suffisent pour avoir une émission dans le visible (comme pour les allume-cigare ou les plaques électriques).



Pour un corps quelconque, le spectre du corps noir sera modulé par un facteur, appelé émissivité, qui dépend de la longueur d'onde et qui représente la part d'énergie que le corps est capable d'émettre par rapport au corps noir. L'émission d'un corps quelconque $M_{\lambda}(\lambda, T)$, définie comme le flux émis intégré sur toutes les directions d'un demi-espace, par un élément de surface, à une température T et pour une longueur d'onde λ , est égale àⁱⁱ :

$$M_{\lambda}(\lambda, T) = E_{\lambda}(\lambda, T) \cdot M_{\lambda}^0(\lambda, T) \quad (I.1)$$

ⁱ C'est grâce à cette propriété que le domaine IR a été découvert en 1800 par Friedrich William Hershel (1732-1822). A l'aide d'un prisme, il dispersa la lumière, et mesura à l'aide d'un thermomètre la "température" de chaque couleur. Il constata que la température augmentait en allant vers le rouge et au-delà alors qu'aucune radiation n'était visible^[6].

ⁱⁱ Cette expression n'est vérifiée que si le matériau est lambertien. Un matériau est dit lambertien si sa luminance (le flux émis par unité d'angle solide et par unité de surface apparente dans une direction donnée) ne dépend pas de la direction d'émission. Si le matériau n'est pas lambertien, c'est la luminance et non plus l'émission qui vérifie cette relation. Nous considérons par la suite que tous les corps que nous étudierons sont lambertiens.

où E_λ est l'émissivité et M_λ^0 la luminance du corps noir pour les mêmes longueurs d'onde λ et température T . La **loi de Kirchhoff** permet de relier l'émissivité d'un corps à son facteur d'absorption et donc à la réflexion. Pour un **corps opaque** en équilibre thermique, l'émissivité vaut :

$$E_\lambda(\lambda, T) = A_\lambda(\lambda, T) = 1 - R_\lambda(\lambda, T) \quad (I.2)$$

où A_λ et R_λ sont respectivement les facteurs d'absorption et de réflexion du corps considéré. Cela signifie qu'un corps parfaitement absorbant est donc également fortement émissif. L'énergie absorbée est ré-émise sous forme radiative. A l'inverse, un corps réflecteur ne pourra ni absorber de l'énergie ni par conséquent en émettre. Ainsi, les équations (I.1) et (I.2) montrent que le contrôle de la réflexion permet de commander le flux de rayonnement émis par le matériau ainsi que le flux absorbé puisque l'absorption et la réflexion sont liées pour les corps opaques. Le contrôle de la réflexion d'un corps permet donc de maîtriser le flux absorbé et émis. **Par la suite, nous considérerons, sauf mention contraire, que nous nous intéressons à des corps opaques.** Ainsi, des mesures de variation de réflexion nous permettront de juger de l'émissivité du matériau ou du dispositif. Nous présentons maintenant quelques applications pour lesquelles il peut être intéressant de maîtriser le flux thermique.

I-2. Domaines d'application

I-2.1. La protection thermique

Les économies d'énergie se trouvent au cœur des préoccupations de la société actuelle et le contrôle des flux thermiques reçus ou perdus par un système est très important^[5,7]. Dans le domaine de l'habitat par exemple, il serait avantageux de réduire l'apport d'énergie pour réguler la température de l'habitation. De tels systèmes sont appelés vitrages intelligents.

Par exemple, en été, il serait intéressant de réduire l'apport d'énergie extérieure tout en favorisant l'émission de l'énergie intérieure vers l'extérieur. Ceci peut être réalisé, par exemple lorsque la maison possède deux fenêtres, l'une exposée au soleil et l'autre à l'ombre. Sur la première fenêtre un revêtement réflecteur pourrait limiter l'apport d'énergie extérieur et sur la deuxième fenêtre, un revêtement fortement émissif permettrait de perdre l'énergie accumulée dans l'habitat.

Au contraire, en hiver, la fenêtre au soleil devra adopter un comportement absorbant (donc émissif ou peu réflecteur), et la fenêtre à l'ombre devra être réfléchissante pour ne pas perdre de l'énergie.

Dans les deux cas, l'utilisation de vitrages aux propriétés d'émissivité et de réflectivité adaptative permet d'économiser de l'énergie en s'ajustant aux conditions extérieures.

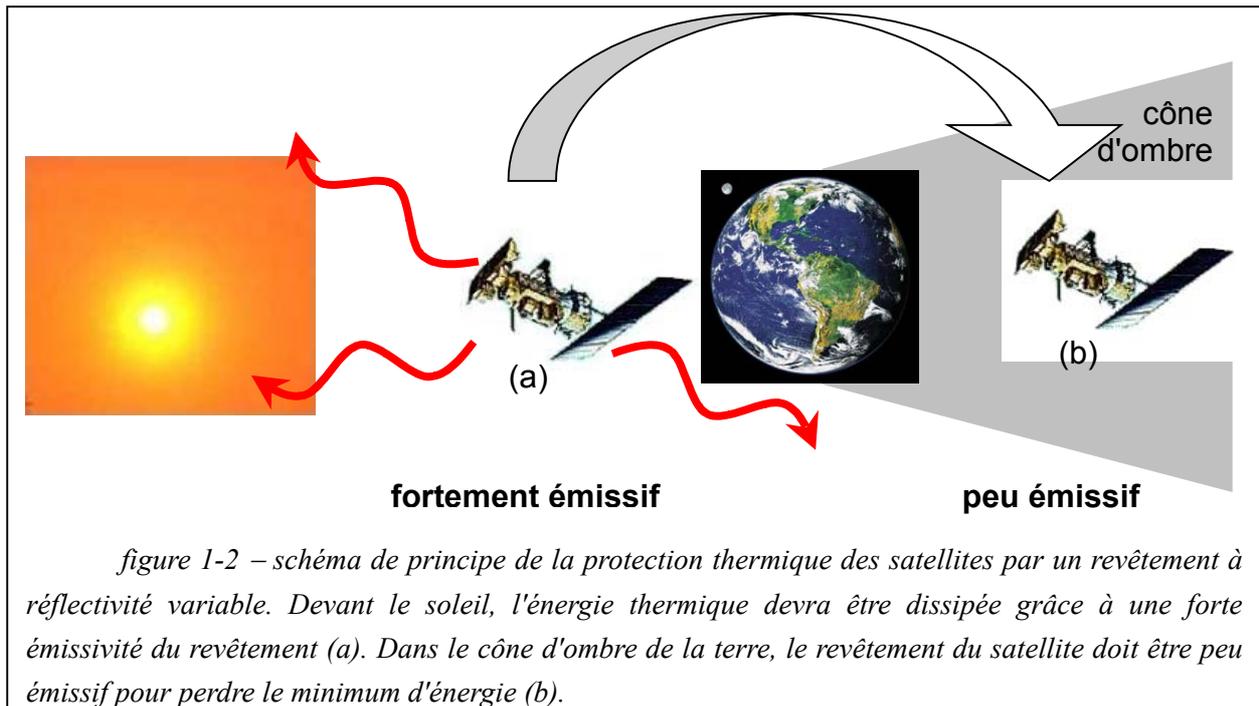


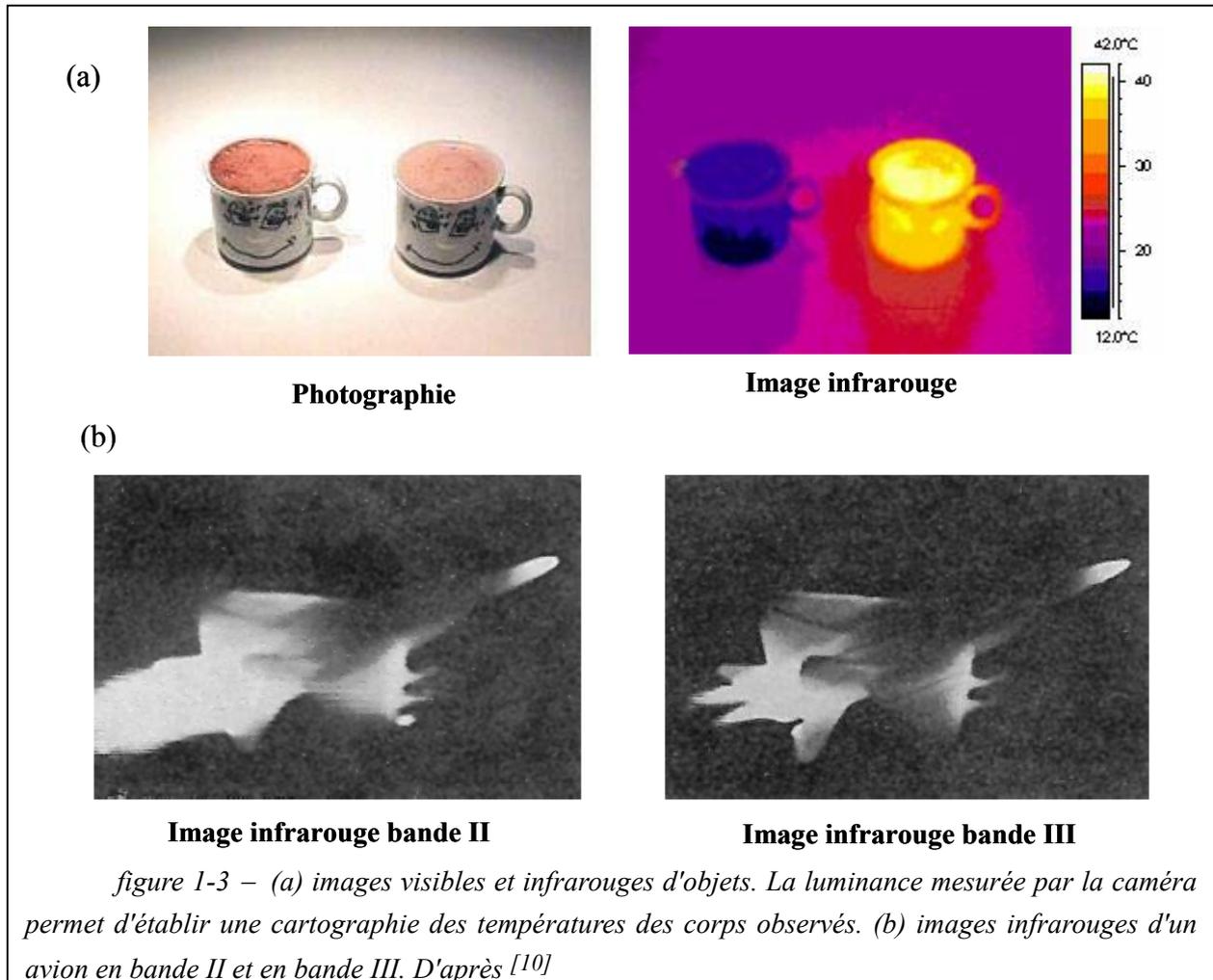
figure 1-2 – schéma de principe de la protection thermique des satellites par un revêtement à réflectivité variable. Devant le soleil, l'énergie thermique devra être dissipée grâce à une forte émissivité du revêtement (a). Dans le cône d'ombre de la terre, le revêtement du satellite doit être peu émissif pour perdre le minimum d'énergie (b).

Le contrôle du flux émis est utilisé afin d'assurer la protection thermique des satellites artificiels par l'utilisation de volets vénitiens dont les deux faces possèdent des émissivités différentes^[8,9]. Sinon, lorsqu'ils sont face au soleil, ils recevraient une telle quantité d'énergie que leurs composants électroniques seraient endommagés. Ils doivent donc évacuer cette énergie en étant fortement émissifs. A l'inverse, dans le cône d'ombre de la terre, la température extérieure est proche de celle du froid stellaire (2,7 °K). Une faible émissivité leur permet de perdre un minimum d'énergie.

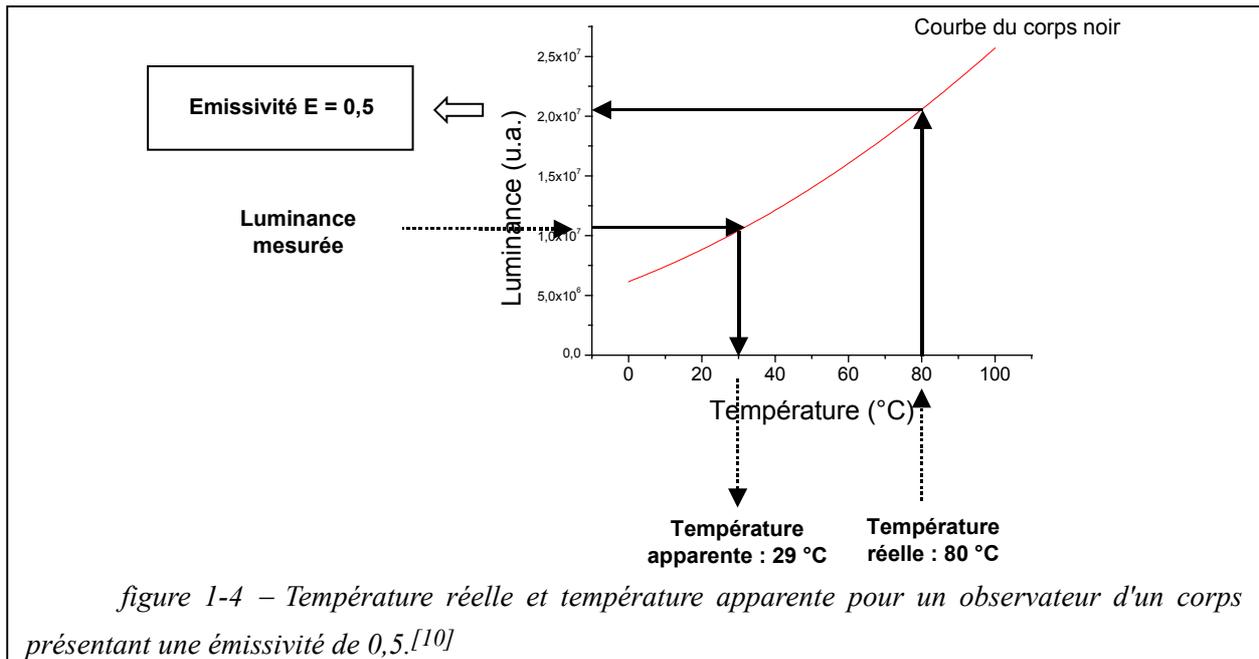
L'application sur les parois des satellites d'un revêtement passant d'un état peu émissif à un état fortement émissif, permettrait ainsi de contrôler aisément l'apport d'énergie, comme cela est présenté sur la figure 1-2. Un tel dispositif serait avantageux à la fois en terme de masse à transporter dans l'espace, et en terme d'adaptabilité en longueur d'onde.

1-2.2. Le camouflage optique

Comme cela a déjà été mentionné, tout corps ayant une température différente de zéro émet un rayonnement dans l'infrarouge (et le visible pour les corps les plus chauds) qui est fonction à la fois de son émissivité et de sa température. De la même façon que notre oeil, une caméra infrarouge mesure l'intensité du rayonnement provenant d'un objet. Un corps chaud se distinguera d'un corps froid par une luminance plus élevée conformément à la loi du corps noir (figure 1-1). Il est même possible de faire correspondre le signal reçu à une température "apparente" (celle d'un corps noir qui émettrait le même flux détecté) et ainsi de dresser une cartographie des températures (figure 1-3a). L'intensité est également fonction de la longueur d'onde du domaine de longueur d'onde de la caméra comme le montre la figure 1-3b.



Cependant, comme la luminance est fonction à la fois de la température et de l'émissivité, la température "apparente" n'est pas forcément égale à la température réelle de l'objet. Ainsi un corps ayant une température réelle de 80°C et une émissivité de 0,5 apparaîtra comme ayant une température "apparente" de 29°C (figure 1-4). Il est donc possible de falsifier la température d'un corps en changeant son émissivité. Ce procédé est utilisé pour rendre des avions «furtifs» en rendant leur température apparente proche de celle de l'environnement extérieur, ou du moins en la changeant suffisamment de façon à brouiller les appareils de détection. Cela peut être réalisé en recouvrant l'appareil d'un revêtement capable de moduler son émissivité (donc sa réflexion ou son absorption)^[10-12]. Pour que le camouflage soit efficace, il faut que chaque partie de l'avion, ou chaque élément de sa surface, puisse être adressé électriquement de façon indépendante.



I-3. Conclusion

Plusieurs applications (vitrages intelligents, protection thermique, camouflage optique) nécessitent de pouvoir contrôler le flux absorbé ou le flux émis par un corps. Cela peut être réalisé par l'application d'un revêtement actif à la surface des objets, dont la réflectivité est contrôlée. Différentes technologies (thermochrome, dispositif électrostatique ...) permettent de moduler la réflexion d'un objet. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux systèmes électroactifs. D'une part, parce que l'application d'une contrainte électrique est facile à mettre en œuvre et d'autre part, parce que ces systèmes présentent l'avantage de posséder un effet de mémoire : c'est-à-dire qu'une fois la réflectivité désirée obtenue, il n'est plus nécessaire de maintenir la contrainte électrique.

L'idée d'utiliser les systèmes électroactifs sous forme de revêtements sous-entend de développer des **systèmes flexibles** capables de s'adapter à toutes les formes de surface.

Nous nous intéresserons principalement au domaine de l'infrarouge moyen et notamment aux deux bandes de transparence de l'eau dans l'air à savoir les **bandes II (entre 3 et 5 μm) et III (entre 8 et 12 μm)** sans négliger le PIR et le visible.

Nous présentons maintenant une étude bibliographique des différentes études réalisées sur les matériaux et les systèmes électroactifs dans l'infrarouge.

II- Matériaux et dispositifs électroactifs dans l'infrarouge.

Dans le domaine du visible, le premier matériau électroactif trouvé fut le bleu de Prusse par Diesbach vers 1700^[13]. Puis de nombreuses années après, Satyen K. Deb en 1969 remarqua le même type de comportement dans le trioxyde de tungstène WO_3 ^[14]. Les travaux de recherche dans le domaine de l'électrochromisme se divisent en deux catégories selon qu'ils portent sur des matériaux organiques ou inorganiques. Parmi ces derniers, il est possible de citer par exemple outre le trioxyde de tungstène, les oxydes de titane, de vanadium, de molybdène, de cobalt, de cérium, de nickel, de fer ... De nombreuses références peuvent être trouvées dans les articles de revue de Granqvist^[7] et de Livage^[15]. Le polypyrrole, le polythiophène, la polyaniline (PANI) sont des représentants des matériaux organiques. Les matériaux sont généralement utilisés sous forme de couches minces préparées par voie sol-gel ou déposées par des méthodes de dépôt physique de type évaporation, pulvérisation ou encore ablation laser de façon à pouvoir être intégrés à un dispositif transparent. Cette couche est le plus souvent déposée sur du verre recouvert d'ITO (Indium Tin Oxide) qui est un conducteur électronique transparent dans le visible ou un polymère type PET (polyéthylène téréphtalate) également recouvert d'ITO^[16,17] pour obtenir un dispositif souple.

La littérature concernant le domaine infrarouge est beaucoup plus restreinte. Nous nous intéresserons aux différents matériaux électroactifs dans le PIR ou le MIR. Nous verrons qu'en plus du trioxyde de tungstène WO_3 , il existe des composés métalliques ou intermétalliques ainsi que des polymères qui présentent des propriétés d'électroactivité. Nous introduirons ensuite les différents types de dispositifs mis au point jusqu'ici pour le contrôle de la réflexion dans l'infrarouge.

II-1. Indicateur de performances

Il est utile de présenter tout d'abord les différents paramètres qui vont nous permettre de juger les performances des différents matériaux et juger de l'intérêt des dispositifs électroactifs.

- Le **contraste** : c'est la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale de la réponse obtenue par le dispositif. Le contraste peut être d'absorption, de transmission, de réflexion ou d'émissivité. Rappelons que pour un dispositif opaque (transmission nulle), l'émission, l'absorption et la réflexion sont liées (équation (I.2)). Nous présenterons essentiellement dans notre étude des contrastes de réflexion, notés ΔR , qui seront exprimés en pourcentage de lumière incidente. Un matériau ou un dispositif élaboré sera d'autant plus intéressant que son contraste sera important.
- Le **facteur de modulation** : c'est le rapport entre la valeur maximale et la valeur minimale de la réflexion. Il sera noté ρ_R dans la suite de ce travail. Soient par exemple,

deux matériaux ayant un contraste ΔR de 20 %, le premier avec une modulation entre 40 % et 60 % de réflexion et le second entre 10 % et 30 %, le dernier sera plus intéressant car ρ_R est alors égal à 3 contre 1,5 pour le premier.

- **L'effet mémoire** : lorsque le dispositif a atteint la réflectivité désirée, aucune différence de potentiel n'est imposée. L'effet mémoire est la capacité de la cellule à rester à une valeur de réflectivité constante. Ce paramètre a été très peu exploré dans notre étude.

- **La tenue en cyclage** : comme nous l'avons présenté dans l'introduction de cette partie, un dispositif électroactif est constitué de façon similaire à une batterie. Ainsi certains paramètres importants pour une batterie constituent également des facteurs essentiels pour les dispositifs électro-optiques. Le premier de ces paramètres est la tenue en cyclage. C'est le nombre d'insertions et de désinsertions que peut subir le matériau en conservant un nombre d'ions et d'électrons échangés constant. Cette tenue en cyclage est fonction à la fois de la vitesse de cyclage et de la différence de composition entre les deux états. Dans ce travail nous effectuerons au contraire quelques tests de cyclage en imposant une variation de composition la plus importante possible.

- **L'efficacité optique** : ce cinquième paramètre correspond à la quantité de charges qu'il faut apporter au système pour commuter (ou passer de l'état minimal à l'état maximal ou inversement). Cela correspond au rendement de la transformation de comportement optique par la quantité de charges injectée. Ce rendement est appelé efficacité optique et sera noté η dans la suite de ce document. Malheureusement, il n'existe pas de définition unanimement utilisée de ce paramètre pour des systèmes travaillant en réflexion. Nous avons donc défini η de telle manière qu'il reflète la capacité de modulation du matériau.

Il s'écrit :

$$\eta = \frac{\log(\rho_R)}{x} \quad (I.3)$$

ρ_R étant le rapport de réflexion défini auparavant et x le taux d'insertionⁱ.

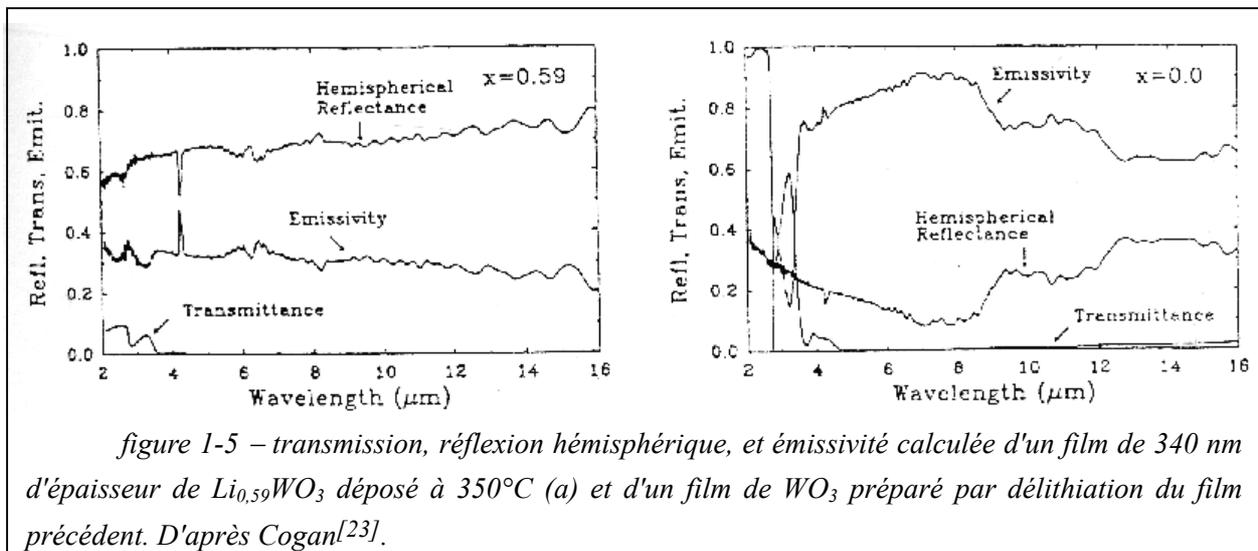
- **Le temps de commutation** : ce dernier critère de performance des dispositifs électroactifs est noté τ . Il est défini comme le temps nécessaire au matériau pour passer d'un état à l'autre. Il existe un certain flou sur ce critère d'évaluation. En effet, la façon

ⁱ Nous avons défini l'efficacité optique de cette façon par analogie avec le visible où l'efficacité électrochrome est définie par le logarithme du rapport T_{\max}/T_{\min} sur la quantité de charge insérée par unité de surface. Nous avons préféré remplacer la quantité de charge par le taux d'insertion car nos films sont épais, donc deux films d'épaisseur différentes intercalés jusqu'à un même taux x auront le même comportement optique alors que la quantité de charge introduite sera différente.

de l'évaluer diffère selon les auteurs. Pour notre part, nous considérerons le temps de commutation comme le temps nécessaire à la cellule pour parvenir à 95 % de son contraste maximum ΔR . Dans la majorité des dispositifs construits, il est de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes^[15,18-20].

II-2. Etat de l'art des matériaux électroactifs dans l'IR

Le nombre de matériaux étudiés dans le domaine de l'infrarouge proche ou moyen est très réduit. Ces matériaux sont déposés uniquement par des techniques de couches minces. Les matériaux d'insertion électroactifs possédant un comportement fortement réflecteur de type métallique sont particulièrement intéressants pour obtenir un bon contraste dans un large domaine spectral dans l'infrarouge car la réflectivité est alors constante en fonction de la longueur d'onde. Or de tels matériaux sont rares. La PANI est représentative d'un tel comportement pour les matériaux organiques. Un film de 1,2 μm d'épaisseur de PANI dopée par l'acide camphrosulfonique (CSA) a une réflectivité d'environ 60 % entre 5 et 25 μm ^[21]. Le PProDOT présente quant à lui, une commutation entre un état transparent et un état absorbant^[22]. Un dépôt de PProDOT sur une surface d'or permet d'obtenir un contraste voisin de 60 % pour une longueur d'onde de 4 μm .



Pour les matériaux inorganiques, récemment encore, seuls les bronzes d'oxyde de tungstène étaient connus. Leur découverte remonte à 1824 lorsque Wölher observa que la réduction d'un tungstate de sodium par l'hydrogène donnait des corps fortement colorés et d'aspect métallique^[24]. Les travaux de S. K. Deb ont montré que l'insertion était réversible et pouvait être contrôlée électriquement^[14]. L'oxyde de tungstène de configuration électronique d^0 est un semi-conducteur. Lors de l'insertion d'un cation tel que H^+ , Li^+ ou Na^+ accompagné de son électron, il change de couleur et sa réflectivité augmente s'il est cristallisé. L'équipe de R.B. Goldner aux Etats-Unis a montré, sur des films de trioxyde de tungstène monoclinique

(m-WO₃) polycristallins que la réflectivité augmentait avec la cristallinité^[25-27]. L'amélioration des conditions de dépôt du film inséré a permis de passer d'une réflectivité de 60 % en 1983 à 80 % en 1992. Cette équipe de recherche a également montré que le comportement optique de m-WO₃ pouvait être modélisé par la théorie du gaz d'électrons libres de Drude.

Les premiers contrastes mesurés par Cogan et al^[28] sur des films, préparés par pulvérisation sur un substrat en verre ITO à 466°C, atteignent 50 % ($\rho_R=6$) pour une longueur d'onde de 2,5 μm en insérant 0,5 Li/W. La même équipe a réalisé les premières mesures dans l'infrarouge moyen sur des films déposés sur un support en verre, recouvert d'une grille en or. Le contraste obtenu est de 40% ($\rho_R=2,6$) pour la bande II (3-5 μm) et de 50 % ($\rho_R=3,5$) pour la bande III^[23] (8-12 μm). Le film est inséré jusqu'à 0,59 Li/W (figure 1-5).

En outre, de nombreuses équipes se sont attachées à décrire le comportement des électrons dans le matériau. Kopp^[29] et Bullet^[30] ont montré que la bande de conduction dans l'oxyde inséré est très similaire à celle de l'oxyde pur ce qui permet de les décrire avec le modèle de bande rigideⁱ.

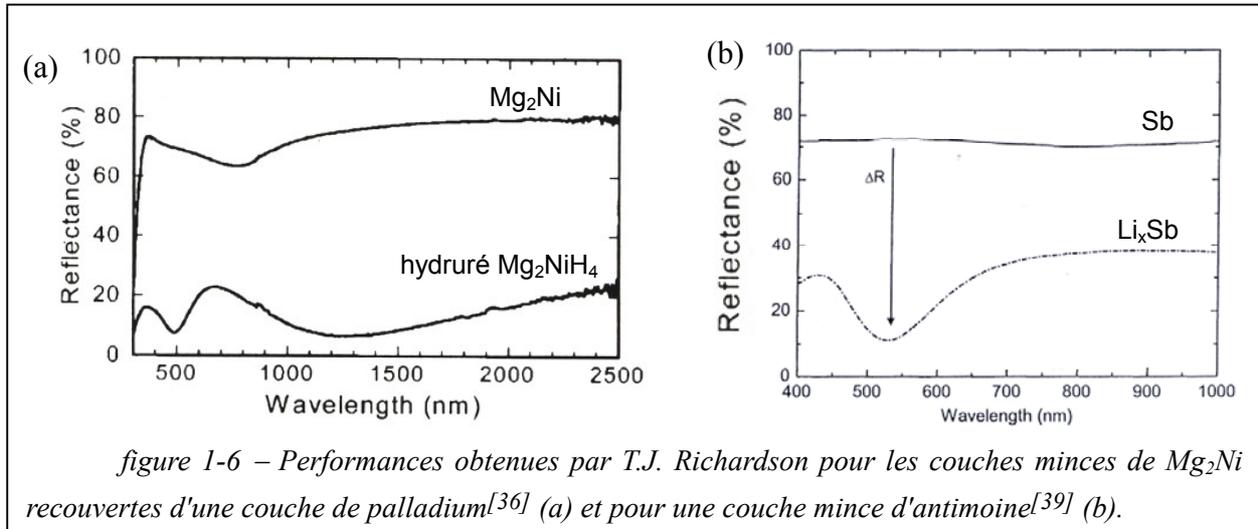
L'équipe de Woolam et Hale a réalisé des mesures d'ellipsométrieⁱⁱ sur WO₃ amorphe et cristallisé ainsi que sur NiO^[11]. Il apparaît que seul WO₃ cristallin, à l'état inséré, possède des valeurs d'indices de réfraction complexe similaires à celles d'un métal. L'équipe de Larsson a également montré la présence de grand polaron dans des films polycristallin intercalé avec du lithium^[31]. Cogan et al se sont également intéressés à V₂O₅ mais ce matériau n'a fait preuve d'aucune variation de sa réflectivité entre 2 et 16 μm jusqu'à la composition Li_{0,4}V₂O₅. Malheureusement peu de mesures de réflexion sont disponibles sur ce type de matériau. Le trioxyde de tungstène reste donc l'oxyde de métal de transition le plus intéressant.

Une remarquable découverte de Huiberts et al^[32] sur les propriétés optiques des hydrures métalliques a permis de mettre en lumière une nouvelle famille de matériaux potentiellement intéressants pour la modulation de la réflectivité. Ils ont montré que certains composés métalliques ou intermétalliques possèdent une forte diminution de leur réflectivité dans le PIR lorsqu'ils sont hydrurés. L'hydruration s'accompagne, en effet, d'une perte du caractère métallique. Parmi ces différents composés, l'yttrium^[33], les alliages de magnésium et de gadolinium^[34], de nickel^[35,36], de manganèse, de fer ou de cobalt^[37,38] ont été étudiés. Le changement de réflectivité peut être obtenu soit par exposition du matériau à une pression d'hydrogène élevée, ou par insertion électrochimique. La couche mince métallique, déposée

ⁱ Le modèle de bande rigide suppose que l'apport d'électrons accompagnant l'insertion d'ions contribue à peupler la bande de conduction sans la modifier.

ⁱⁱ L'ellipsométrie est une technique permettant de mesurer l'indice de réfraction complexe.

par ablation ou évaporation sur un substrat non flexible, est fortement réactive. Elle est donc protégée de l'oxydation par une fine couche de palladium, servant également de catalyseur pour l'introduction d'hydrogène. Cette couche de palladium réduit toutefois quelque peu le contraste. Ces systèmes ont l'avantage de présenter une forte variation de la réflexion ($\Delta R=60\%$ et $\rho_R=4$ pour une longueur d'onde de $2,5 \mu\text{m}$ pour les systèmes Mg-Ni et Mg-Fe) grâce à une forte réflectivité du film métallique (80 % soit autant que le film le plus réflecteur de $A_x\text{WO}_3$). Aucune mesure n'a été réalisée dans l'infrarouge moyen ; toutefois il est possible de supposer que ces propriétés de modulation sont conservées au moins en bande II.



T.J. Richardson, qui a beaucoup travaillé sur les hydrures métalliques, a proposé l'utilisation d'autres couples d'oxydoréduction faisant intervenir un métal et un non-métal. Par exemple, le contraste obtenu pour le système Cu/CuO, capable de cycloser dans un milieu de 0,1 M de soude, est de $\Delta R=45\%$ et $\rho_R=12$ à $1 \mu\text{m}$ ^[40]. Il a également publié des travaux sur l'insertion de lithium dans l'antimoine et le bismuth^[39,40]. Les films d'antimoine affichent un contraste d'environ 30 % à $1 \mu\text{m}$. Le cycle insertion et extraction de lithium est réalisé en 40 minutes. Notons qu'aucune mesure sur ces composés n'a été effectuée dans l'infrarouge.

En conclusion, le trioxyde de tungstène reste un des matériaux les plus intéressants à en juger par les études réalisées par Cogan et al sur des couches minces qui ont montré la possibilité d'obtenir des contrastes élevés. Il était même l'unique matériau électroactif dans l'infrarouge avant que R. Griessen et T.J. Richardson n'ouvrent la voie des couples d'oxydoréduction faisant intervenir un métal et leur hydrure, leur oxyde ou leur alliage avec le lithium. Toutes ces études n'ont été réalisées que sur des couches minces et le plus souvent dans le proche infrarouge. Nous allons maintenant voir comment ces matériaux peuvent être incorporés dans un dispositif complet.

II-3. Etat de l'art des dispositifs électroactifs dans l'IR

Les résultats présentés dans le paragraphe précédent sont généralement obtenus avec des demi-cellules, c'est-à-dire des dispositifs incomplets ne comportant que le matériau à étudier sur son substrat et éventuellement son collecteur de courant.

Construire un dispositif dans l'infrarouge nécessite de lever beaucoup de verrous technologiques tels que la transparence du collecteur de courant et de la fenêtre permettant d'observer le matériau actif et de le protéger de la présence d'oxygène ou d'eau dans l'air. Le dispositif doit donc être rendu étanche. Il doit également comporter une fenêtre transparente dans l'infrarouge.

Selon l'application envisagée, il existe deux types de dispositifs. Dans le cas des vitrages intelligents, les dispositifs développés sont transparents. Pour les applications de type camouflage ou protection thermique des satellites, les dispositifs sont opaques.

II-3.1. Dispositifs transparents

Comme ces systèmes sont destinés à être employés pour les vitrages intelligents, la commutation d'un état transparent à un état réflecteur doit concerner les longueurs d'onde de l'infrarouge et du visible.

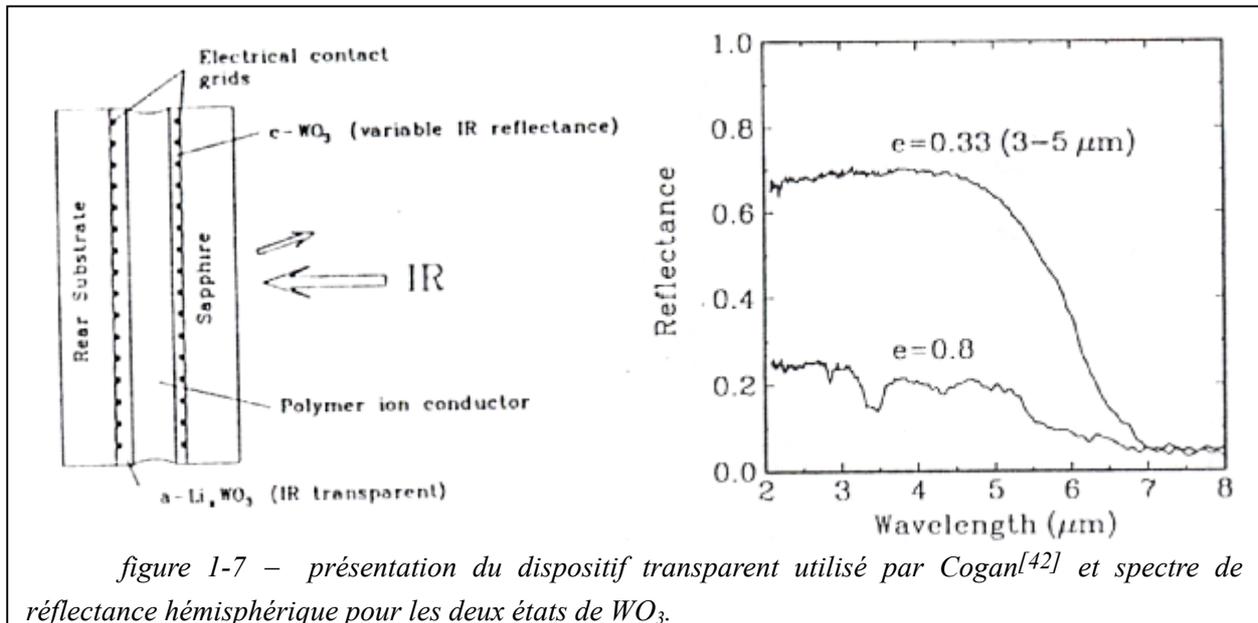
Après avoir optimisé le dépôt de WO_3 , le groupe de R.B. Goldner a proposé un des premiers dispositifs capables d'avoir une modulation dans le PIR. La modulation de la transmission est de 60 % jusqu'à une longueur d'onde de $2,5 \mu\text{m}$ ^[27]. Le dispositif présente un agencement de couches similaire aux systèmes électrochromes et aux batteries :

matériau actif 1 / électrolyte / matériau actif 2.

L'électrolyte a pour but d'autoriser le passage d'ions d'un matériau à l'autre mais d'empêcher le passage d'électrons. L'ensemble est pris en sandwich entre deux collecteurs de courant. Le premier matériau électrochrome est WO_3 . Le second peut être In_2O_3 , Nb_2O_5 ou LiCoO_2 avec une préférence pour ce dernier bien qu'il soit un peu absorbant dans le domaine du visible. LiNbO_3 constitue l'électrolyte solide. Les deux collecteurs de courant sont des verres ITO qui sont transparents jusqu'à $2,5 \mu\text{m}$. A l'état déchargé, tous les matériaux sont transparents et lorsque le lithium provenant de LiCoO_2 est inséré dans WO_3 au cours de la charge, celui-ci va devenir réflecteur, diminuant ainsi la transmission du dispositif. En optimisant son dispositif, Goldner est arrivé à faire une cellule capable de tenir pendant 18000 cycles pour des temps de cyclage inférieurs à 20 s^[41].

S.F. Cogan présenta le premier dispositif réellement actif dans l'infrarouge en 1995^[42]. Le problème majeur était de remplacer le verre ITO qui servait à la fois de substrat et de collecteur de courant. Il eut l'idée, d'utiliser le saphir, en tant que substrat transparent dans

l'infrarouge jusqu'à 7 μm , et une grille métallique (en chrome) comme collecteur de courantⁱ. $\alpha\text{-WO}_3$, qui, s'il est suffisamment fin, reste toujours transparent quel que soit son taux d'insertion, sert de contre-électrode. L'électrolyte est constitué par un polymère conducteur ionique. Le dispositif présente un contraste en réflectivité de 40 % en bande II (figure 1-7).



Comme nous l'avons souligné, les deux principaux obstacles à la réalisation d'un dispositif électroactif dans l'infrarouge sont de trouver une fenêtre adaptée et d'apporter les électrons aux matériaux. Ce dernier problème peut être résolu par l'utilisation d'une grille métallique.

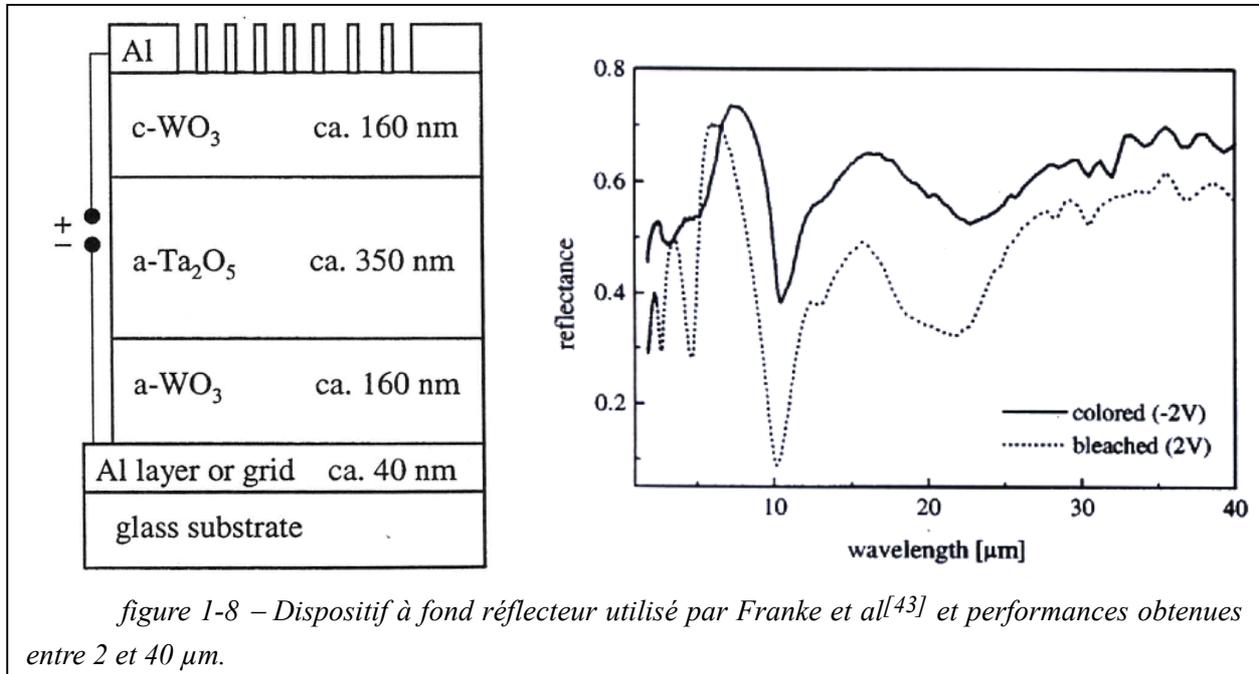
II-3.2. Dispositifs non transparents

Dans le cas où il n'est pas nécessaire d'avoir un dispositif transparent, comme dans le cas de la protection thermique des satellites ou de la furtivité, il est possible d'utiliser les propriétés du substrat de façon à avoir un contraste entre un état réflecteur et un état absorbant, le plus élevé possible.

Les premiers dispositifs sont réalisés simplement en plaçant un fond réflecteur sous les dispositifs transparents. L'état réflecteur de Li_xWO_3 est alors l'état de réflectivité minimale. Le dispositif proposé par Franke et al^[43] comporte un substrat en verre sur lequel sont déposées une couche d'aluminium fortement réfléchissante, une couche de WO_3 amorphe, Ta_2O_5 jouant le rôle d'électrolyte, puis une couche de WO_3 cristallin surmontée d'une grille d'aluminium qui complète l'empilement (figure 1-8). Cependant, le contraste obtenu est beaucoup plus faible que prévu, d'abord à cause des effets d'interférences dus à la couche de Ta_2O_5 , et du fait de la

ⁱ Tout les matériaux conducteurs sont réflecteurs dans l'infrarouge car la conductivité et la réflectivité des composés métalliques sont liés. L'utilisation d'un conducteur plein n'est donc pas possible. Il masquerait tout le reste du dispositif.

présence de bandes d'absorption des oxydes de tungstène, et enfin surtout à cause de la mauvaise réversibilité de la couche supérieure de WO₃. Le maximum de modulation n'est que de 25 % vers $\lambda=10 \mu\text{m}$, mais est nul pour $\lambda=5 \mu\text{m}$.



Un dispositif plus performant est proposé par M.G. Hutchins^[44]. Peu d'informations sont disponibles sur le dispositif, mais WO₃, qui semble être déposé juste au-dessous de la fenêtre de CaF₂, transparent jusqu'à 9 μm , semble assurer l'essentiel des performances optiques. Le contraste obtenu est d'environ 40 % avec un ρ_R égal à 3. La même équipe obtient un contraste d'environ 30 % mais avec des valeurs de réflectivité plus élevées en remplaçant le fond émissif par un fond réflecteur comme Franke et al.

L'influence du fond, et de l'épaisseur des couches est bien résumée par A.L. Larsson^[45]. Ce travail reprend les études menées par Hale, Woolam et Franke. Il prend l'exemple de deux dispositifs, dont le premier aurait une couche relativement épaisse de WO₃ et le deuxième une couche plutôt fine. Dans le premier cas, l'état absorbant et l'état réflecteur du dispositif sont imposés par la seule couche de WO₃. Toutefois WO₃ n'est plus assez absorbant au-dessus de 10 μm pour avoir un contraste intéressant. Dans le second cas, lorsque WO₃ est désintercalé, les différentes couches sont transparentes. Il est donc intéressant de mettre un substrat fortement réfléchissant pour avoir une réflexion élevée comme le propose Franke^[43]. Cependant WO₃ lithié est également réflecteur et le contraste ne sera pas important. Dans ce type de dispositif, il peut être intéressant d'utiliser WO₃ amorphe et non pas cristallin car ce premier est plus absorbant notamment vers 10 μm .

A.L. Larsson propose enfin un système où l'électrolyte est constitué par un polymère fortement absorbant. Ainsi, lorsque WO_3 n'est pas inséré, le rayonnement est absorbé par l'électrolyte, et lorsque des ions lui sont insérés, il réfléchit le rayonnement¹.

Enfin, un nouveau type de dispositif, utilisant la technologie PLiON, a été proposé par A. Bessière^[47], inspiré des travaux de C. Marcel^[48] dans le visible. Ce dispositif diffère en deux points de ceux présentés jusqu'ici : il est flexible et utilise des matériaux en poudre. Le matériau choisi, $WO_3.H_2O$, est inclus dans un film plastique. Le dispositif, que nous détaillerons plus loin, se comporte très bien en cyclage. En 2002, le maximum de réflectivité est de 32 % mais les résultats semblent pouvoir être améliorés en jouant sur la morphologie de la poudre. Cette étude constitue la base du travail présenté dans ce document.

D'autres dispositifs ont été réalisés avec les matériaux polymères. P. Topart^[21] présente un dispositif où la PANI joue le même rôle que WO_3 dans les travaux de Hutchins^[44]. Un dispositif utilisant comme fond réflecteur un polymère dérivé du poly(3,4-ethylenedioxythiophène) (PEDOT) est présenté par I. Schwendeman^[22]. Dans les deux cas, le contraste est important (50 % pour Topart, et 65 % pour Schwendeman) mais limité à un domaine de longueur d'onde restreint du fait des bandes d'absorption des polymères.

II-4. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que la recherche d'un matériau et d'un système électroactif dans l'infrarouge est à la fois récente et d'un intérêt croissant. Nous avons souligné le rôle d'une fenêtre adaptée et l'avantage de l'utilisation de grille métallique. L'étude de A.L. Larsson montre que différentes voies peuvent être empruntées pour réaliser une commutation dans l'infrarouge. Les meilleurs dispositifs présentent un contraste de 40 % jusqu'à 9 μm . Beaucoup d'études sont encore à réaliser. De nouveaux matériaux tels que les hydrures métalliques sont encore à tester dans le domaine infrarouge. Seules des techniques de dépôt de couches minces ont été utilisées. Aucun des dispositifs n'est flexible. Ainsi les travaux d'A. Bessiere^[47] précédant cette thèse sont doublement novateurs puisqu'ils utilisent à la fois un matériau en poudre : $WO_3.H_2O$ et une technologie différente : la technologie PLiON qui permet de réaliser un dispositif flexible. Nous allons maintenant détailler les raisons qui ont motivé le choix de cette technologie avant de présenter les objectifs de notre étude.

¹ L'idée d'utiliser les propriétés optiques du séparateur a été récemment présentée par D. Corr^[46] pour un dispositif dans le visible dans lequel le séparateur aurait une couleur blanche.

III- La technologie PLiON

Cette courte étude bibliographique montre que le domaine des dispositifs électroactifs dans l'infrarouge est encore peu exploré. Il y a peu de dispositifs non transparents et encore moins qui soient flexibles. Les travaux d'A. Bessière^[47] ont abouti à la conception d'un tel dispositif grâce à la technologie Plastic Lithium Ion (PLiON) qui permet de préparer des batteries flexibles à partir de matériaux en poudres. La technologie PLiON est détaillée dans le paragraphe suivant.

III-1. Une technologie pour des batteries flexibles

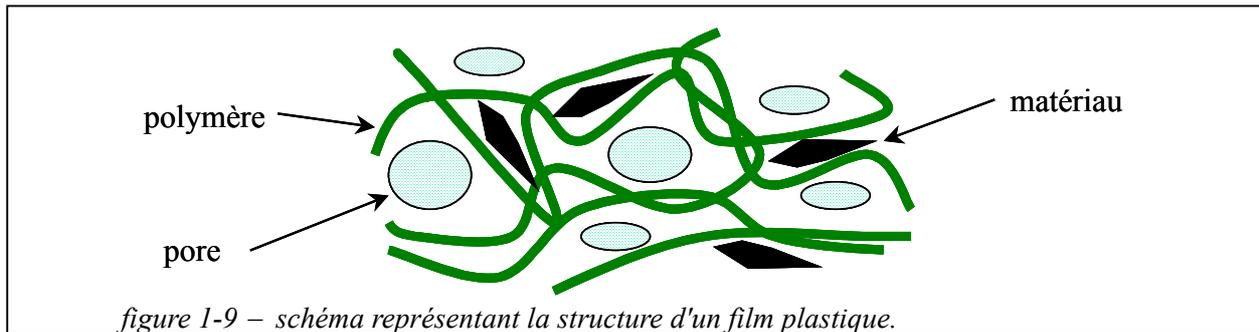
La technologie PLiON permet de réaliser des batteries entièrement flexibles grâce à l'utilisation de polymère. La batterie est formée par mise en contact puis laminage des films des différents éléments constituant la batterie (électrode, séparateur) permettant un très bon contact entre ceux-ci. Chacun des films est un mélange de plastique assurant une bonne tenue mécanique, d'un plastifiant permettant après extraction de créer des pores dans le film afin d'augmenter l'absorption d'électrolyte et éventuellement d'un matériau d'électrode (figure 1-9).

Les batteries réalisées par Bellcore présentent l'empilement suivant (figure 1-10 et 11a):

collecteur de courant / matériau d'insertion 1 / électrolyte / matériau d'insertion 2 /
collecteur de courant.

Chacun des éléments est incorporé dans un film plastifié de façon à rendre la cellule flexible (les collecteurs de courant sont des grilles de métal recouvertes de polymère donc ils sont aussi flexibles). Le laminage permet de faire diffuser les chaînes de polymère des différentes couches de façon à former une structure monobloc.

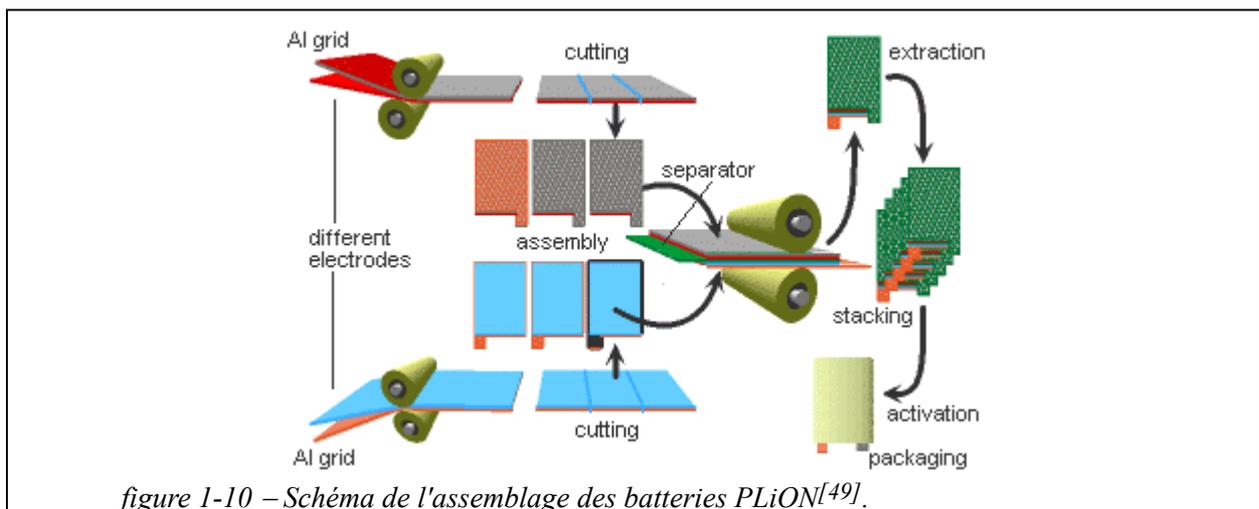
Les films plastiques des matériaux d'électrode sont réalisés à partir d'un mélange de poudre de ces matériaux, de carbone, de plastifiant et bien sûr de polymère. Le carbone utilisé est de type sp (MMM SA Carbon, Bruxelles) et permet d'améliorer la conductivité entre les grains. Le plastifiant est du DBP (dibutylphtalate, Aldrich). Celui-ci présente l'avantage de pouvoir être extrait dans l'éther laissant des pores susceptibles d'être remplis d'électrolyte. Le liant plastique est un copolymère PVdF-HFP (Polyvinylidène difluoride-co-hexafluoropropylène) connu sous le nom de Kynar 2801 commercialisé par Atofina. Il comprend 12 % de motif HFP, réparti aléatoirement, chargé de briser la symétrie de l'enchaînement des groupes de PVdF. Après absorption d'électrolyte dans les pores laissés par le DBP, le film est donc un mélange intime de poudre de matériau, de polymère et de pores remplis d'électrolyte (figure 1-9).



L'électrolyte est réalisé à partir d'un mélange de polymère, de plastifiant et de charge de silice permettant d'augmenter l'absorption en électrolyte et donc la conductivité du film.

Les films comportant les matériaux d'insertion sont d'abord laminés avec leur grille à une pression de 1,37 bar et une température de 135°Cⁱ. La grille peut être en aluminium ou en cuivre en fonction de la nature des potentiels appliqués. L'aluminium sera utilisé lorsque l'on désirera atteindre des potentiels compris entre 1 V et 5 V par rapport au lithium, et le cuivre pour des potentiels compris entre 0 V et 3 V par rapport au lithium. Les deux demi-cellules sont ensuite laminées avec le séparateur à 130°C et à une pression de 1 bar. La batterie ainsi formée est plongée dans un bain d'éther afin d'extraire le DBP. Au bout de trois immersions de 10 min, la batterie est séchée pendant une demi-heure dans une étuve à 60 °C. La cellule n'est immergée dans l'électrolyte qu'une fois rentrée en boîte sèche. Elle est ensuite placée dans un sachet hermétique scellé en boîte à gants. L'électrolyte utilisé communément appelé LP30 est une solution de 1M de LiPF₆ dissous dans un mélange équimassique d'éthylcarbonate (EC) et de diméthylcarbonate (DMC).

L'ensemble des différentes étapes est résumé sur la figure 1-10.



ⁱ Notons que ces laminoirs sont également utilisés pour plastifier des permis de conduire.

III-2. Description de la batterie optique

Le transfert de la technologie PLiON pour la réalisation d'une batterie optique a été réalisé par Aurélie Bessière en collaboration avec le LRCS^[50]. L'empilement diffère de celui des batteries Li-ion en deux points. Premièrement, afin de pouvoir observer les propriétés optiques du matériau actif, celui-ci a été placé au sommet (donc à l'extérieur) de l'empilement et non pas derrière la grille de métal comme dans les dispositifs réalisés par Cogan^[42]. Deuxièmement, le carbone sp étant fortement absorbant, il ne peut être incorporé dans le film plastique. A. Bessière a montré que de bonnes propriétés optiques et électrochimiques pouvaient être conservées par rapport au montage classique si un film plastique de carbone de type MCMB 2528 et sp (à raison de 10% en masse) était introduit entre la grille métallique et la couche optiquement active. L'ensemble grille et film de carbone joue le rôle de collecteur de courant flexible, permettant le passage des ions et assurant une aussi bonne répartition des charges qu'un conducteur plein. **De façon à conserver une homogénéité dans les mesures, les différents tests optiques ou électrochimiques seront toujours effectués sur des films plastiques du matériau étudié sans avoir ajouté de carbone dans le film sauf mention contraire, toutefois un film de carbone sera toujours accolé par laminage au film du matériau étudié afin de conserver un bon contact électrique.**

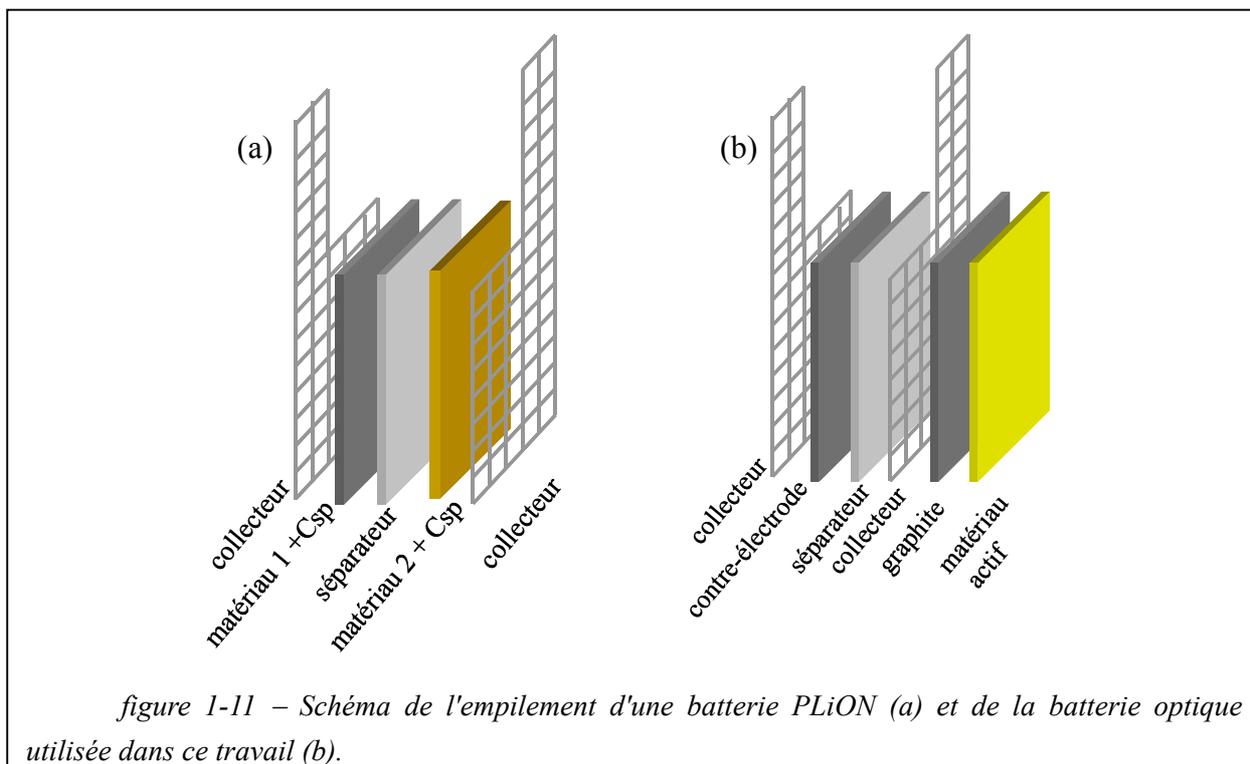


figure 1-11 – Schéma de l'empilement d'une batterie PLiON (a) et de la batterie optique utilisée dans ce travail (b).

L'observation du comportement optique du matériau actif nécessite de percer une fenêtre dans le sachet scellé protégeant la batterie de l'air. Une lame de verre, de ZnS, de GASI (Germanium, Arsenic, Sélénium, Iode) ou un film de polypropylène peuvent être scellés au sachet hermétique ou collés par une colle araldite (bostik). Au cours de ce travail, le

verre a été utilisé afin d'effectuer les mesures pour les longueurs d'onde comprises entre 0,25 et 2,5 μm , et le GASI ou le polypropylène pour des longueurs d'ondes plus élevées.

III-3. Avantages

Cette technologie présente de nombreux avantages. Tout d'abord, l'assemblage des différents composants de la batterie est facile, rapide, ne nécessite aucun équipement lourd. Ces avantages permettent de tester rapidement différents matériaux dans des conditions proches de l'utilisation. Une unité de prototypage a d'ailleurs été mise en place à Amiens pour que différents laboratoires puissent tester les performances de leur matériau à l'aide de la technologie PLiON. Ainsi par rapport aux dispositifs utilisant des techniques de dépôt de couche mince, le matériau peut être préparé à l'avance par les techniques de synthèse de chimie classique sans avoir besoin de se préoccuper du comportement thermique ou chimique du substrat. Nous disposons ainsi d'un choix plus large de composés.

De plus, la possibilité de réaliser des cellules de taille et de forme variées a permis de réaliser de nombreux systèmes innovants tel que le dispositif électrochrome de C. Marcel^[48], mais aussi un dispositif pour faire de la diffraction de rayons X in situ^[51]. Si les cellules réalisées au cours de ce travail de thèse ont une taille d'environ $2 \times 2 \text{ cm}^2$, des cellules beaucoup plus grandes peuvent être aisément réalisées.

Enfin, l'utilisation de la technologie PLiON permet de respecter le cahier des charges, à savoir la réalisation d'un dispositif flexible dans l'infrarouge. En effet, tous les éléments (sauf la fenêtre dans certains cas) sont flexibles et la configuration de la batterie optique nous permettra d'observer le comportement optique du matériau placé au sommet de l'empilement. Nos films sont suffisamment épais pour ne pas être transparents. Nous avons donc une cellule où l'essentiel des propriétés optiques est assuré par la couche supérieure, comme le premier type de dispositif d'A.L. Larsson^[45]. Nos mesures seront donc révélatrices du comportement du matériau.

Toutefois, la grande différence, par rapport à tous les dispositifs précédents, hormis les travaux d'A. Bessière, est l'utilisation de matériaux en poudre. Il est difficile de prévoir quelles sont les conséquences de l'utilisation de ce type de matériau sur les performances électro-optiques. Ce problème sera traité dans le quatrième chapitre du manuscrit.

IV- Objectifs de l'étude

Le but de cette étude est de réaliser un dispositif flexible électroactif dans l'infrarouge. Les premiers travaux d'A. Bessière ont permis de mettre en évidence l'intérêt de la

technologie PLiON pour la réalisation d'un dispositif électroactif flexible. Une réflexion de 35 % a été obtenue avec de la poudre de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nous essayerons dans cette étude d'atteindre des performances équivalentes à ceux des meilleurs dispositifs dans l'infrarouge, notamment celui de Hutchins^[44], c'est-à-dire un contraste ΔR égal à 40 % avec un ρ_R de 3 en employant une technologie totalement originale. Le temps de vie en cyclage ne sera exploré que sur les 100 premiers cycles. Enfin, nous chercherons à obtenir des temps de commutation inférieurs à la minute.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous commencerons par compléter les travaux déjà réalisés sur $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nous étudierons l'influence de la taille et du taux d'insertion sur les propriétés optiques. Afin de mieux comprendre ces propriétés, nous utiliserons différentes techniques d'électrochimie, des mesures de diffraction des rayons X in situ et des mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance complexe.

Nous chercherons ensuite à améliorer les performances obtenues.

Ainsi, dans la deuxième partie, nous procéderons à une étude raisonnée du comportement électroactif de différents matériaux, des métaux aux semi-conducteurs. Nous tenterons de dégager des critères de sélection de matériau selon leur nature, leur taille, leur forme et leur structure cristallographique. Nous nous appuierons pour cela sur des calculs de réflexion diffuse par un modèle à deux flux.

Enfin, l'influence de différents facteurs, de la concentration en solvant, de la nature de la contre-électrode ou de l'épaisseur des couches, sera également précisée. Puis nous essaierons d'améliorer la cinétique d'échange des ions en développant des batteries aux protons.

Cette présentation montre à quel point le sujet est à l'interface entre la chimie et l'électrochimie des matériaux d'une part et le comportement optique des matériaux d'autre part. Avant d'aborder la première partie de ce travail consacrée aux propriétés électroactives de l'hydrate de tungstène $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous ferons d'abord quelques rappels sur les concepts et les techniques auxquels nous avons fait appel pour la compréhension des propriétés électrochimiques et optiques des solides.

Deuxième chapitre : Rappels sur les propriétés électrochimiques et optiques des solides. Description des méthodes utilisées.

I- Généralités sur les propriétés d'insertion électrochimique des solides	37
I-1. Présentation des composés d'insertion.....	37
<i>I-1.1. Classification des composés d'insertion.....</i>	<i>37</i>
<i>I-1.2. Thermodynamique du processus d'intercalation.....</i>	<i>38</i>
I-2. Méthodes et techniques électrochimiques utilisées	40
<i>I-2.1. Méthodes à courant contrôlé.....</i>	<i>40</i>
<i>I-2.2. Méthode à potentiel contrôlé.....</i>	<i>41</i>
<i>I-2.3. Appareils et cellules de mesure utilisés</i>	<i>43</i>
II- Propriétés optiques et électriques des solides	44
II-1. Interaction rayonnement – matière dans un milieu homogène.....	45
<i>II-1.1. L'indice de réfraction complexe et la constante diélectrique</i>	<i>46</i>
<i>II-1.2. Réflexion et transmission à l'interface.....</i>	<i>48</i>
<i>II-1.3. Expression de la fonction diélectrique dans un milieu absorbant</i>	<i>49</i>
<i>II-1.4. Théorie de Drude</i>	<i>52</i>
<i>II-1.5. Modèle de Debye</i>	<i>54</i>
II-2. Cas d'un système granulaire : théorie de Mie	56
<i>II-2.1. Les différents régimes de diffusion.....</i>	<i>56</i>
<i>II-2.2. Diffraction de la lumière par une sphère</i>	<i>57</i>
<i>II-2.3. Modèle de diffusion à 2 flux.....</i>	<i>59</i>

II-3. Mesure des propriétés optiques et électroniques.....	62
<i>II-3.1. Mesure de la réflexion</i>	<i>62</i>
<i>II-3.2. Mesure de l'absorption.....</i>	<i>64</i>
<i>II-3.3. La spectroscopie diélectrique.....</i>	<i>65</i>

I- Généralités sur les propriétés d'insertion électrochimique des solides

I-1. Présentation des composés d'insertion

Un composé électrochimiquement actif est capable d'insérer¹ (et/ou de désinsérer) une autre espèce, ionique. L'équilibre des charges est assuré par l'apport d'électrons. La réaction d'insertion s'écrit :



où x est le taux d'insertion, c'est-à-dire le nombre de moles de A insérées par mole de H [52,53].

La caractéristique fondamentale du comportement électrochimique d'un composé d'insertion est donnée par la courbe donnant le potentiel chimique en fonction de la composition. A l'équilibre, le potentiel E est en effet relié au potentiel chimique μ par :

$$E = -\frac{\mu}{F} + cste \quad (II.2)$$

F étant la constante de Faraday. L'étude du potentiel en fonction de la composition permet donc de comprendre le comportement du matériau lors de l'insertion. M. Armand^[52,54] a distingué, au cours de sa thèse, plusieurs comportements distincts. Après les avoir résumés, nous expliciterons les relations entre le potentiel et le taux d'insertion pour chacun de ces trois cas limites. Dans la seconde partie de ce chapitre nous présenterons les différentes techniques utilisées au cours de ce travail.

I-1.1. Classification des composés d'insertion

L'équation (II.1) suppose que le matériau d'insertion possède des sites cristallographiques susceptibles d'accueillir l'ion intercalé. Il doit également posséder des niveaux électroniques vides pour recevoir les électrons. Selon les propriétés de conduction et les interactions entre l'élément d'insertion et le matériau hôte, deux cas principaux peuvent être distingués.

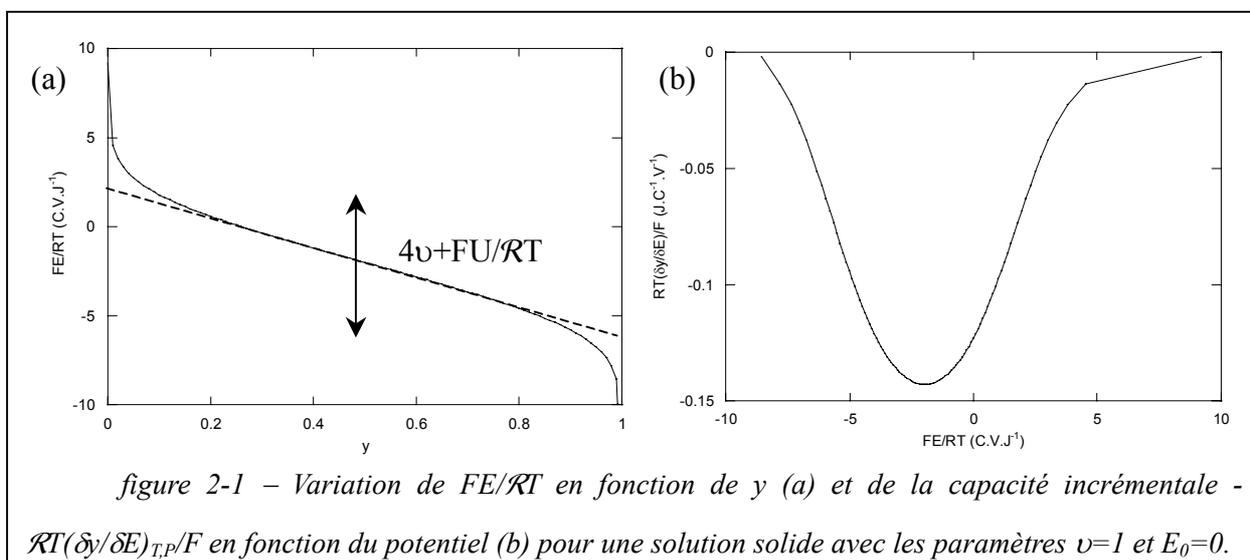
¹ Le terme "intercalation" est réservé aux composés bidimensionnels.

- Soit le matériau peut adopter une composition A_xH non stœchiométrique tout au long de l'insertion. La structure de l'hôte est conservée au cours de la réaction. Dans ce cas, la réaction d'insertion peut être vue comme une "dilution" de l'ion A dans le matériau hôte formant une solution solide. Ce type de matériau est nécessairement à la fois conducteur ionique et électronique afin d'assurer le transport des charges au cœur du composé, le transport de charge étant toujours assuré et ces matériaux n'ayant pas de modification de structure.

- Soit l'intégralité du réseau n'est pas maintenue au cours de l'insertion : ils ne présentent alors pas de continuum de composition de A dans $\langle H \rangle$ mais des domaines de non-stœchiométrie autour de compositions correspondant à un ordre du sous-réseau. Dans ce cas, le grain présente une hétérogénéité de composition. Ces différents domaines de composition seront appelés des phases. L'existence de plusieurs domaines de composition impose la présence d'un front de composition entre les différentes phases (front de phase). La migration de ce front de phase peut limiter la cinétique d'insertion.

I-1.2. Thermodynamique du processus d'intercalation

Comme nous l'avons dit plus haut, la connaissance de la courbe de $\mu(x)$ ou de $E(x)$ est caractéristique du comportement électrochimique du matériau. Il est donc nécessaire de prévoir la forme d'une telle courbe pour les différents types de composés d'insertion.



Dans le cas d'une solution solide pour $0 < x < x_{max}$, son potentiel chimique est la somme d'un terme ionique et d'un terme électronique. L'insertion peut être limitée soit par le nombre de sites cristallographiques disponibles, soit par le nombre de niveaux électroniques libres, soit par les deux. En explicitant le rapport entre le nombre de sites (ou niveaux) occupés sur le nombre de sites (ou niveaux) vides, et en posant $y=x/x_{max}$, il vient :

$$E(y) = E_0 - U \cdot y - \nu \frac{\mathcal{R}T}{F} \ln \left(\frac{y}{1-y} \right) \quad (II.3)$$

E_0 est le potentiel standard du couple H/A_xH , \mathcal{R} la constante des gaz parfaits, T la température et F la constante de Faraday. On retrouve une expression de type Nernst à laquelle s'ajoute un terme $U \cdot y$ représentant l'interaction ion-ion à l'intérieur du matériauⁱ. Lorsque l'insertion n'est limitée que par la disponibilité des sites vacants ou des niveaux électroniques, ν vaut 1 ; dans le cas où l'insertion est limitée par les deux simultanément, ν vaut 2. L'évolution de E en fonction de y , pour $x_{max} = 1$, est présentée sur la figure 2-1a. Elle a une forme logarithmique avec un domaine quasi linéaire pour y entre 0,2 et 0,8. La pente de ce domaine linéaire est égale à $4\nu + FU/\mathcal{R}T$. Plus U est grand, plus la pente est élevée. Notons que dans le cas des composés bidimensionnels, le potentiel peut faire intervenir un terme énergétique dû au travail d'écartement des plans en $1/y$ conduisant à une expression plus complexe. Si les ions se placent préférentiellement sur les mêmes plans, cela donne lieu à l'apparition de stades comme dans le cas du graphite, la courbe ressemble alors à une succession de domaines biphasés. Si U est très grand devant le terme de type Nernst, le matériau peut présenter un comportement pseudo-capacitifⁱⁱ, U peut alors être vu comme une composante capacitive. La courbe de la capacité incrémentale $(\delta y/\delta E)_{T,P}$ en fonction du potentiel (cf. figure 2-1b) présente une forme de raie large signalant une réaction avec transfert de charge.

Lorsque le composé présente des domaines disjoints, il existe un domaine de composition interdit, par exemple entre H et Ax_0H . La présence de ces deux pseudo-phases, séparées par un front de phase, conduit à la formation d'un plateau à E constant (figure 2-2). La variance est en effet égale à 1 lorsque la température est fixée.

ⁱ Introduit par M. Armand, ce terme prend en compte les interactions répulsives entre ions lorsque x approche x_{max} . Il peut aussi être vu comme un terme capacitif dans les composés lamellaires par exemple. Ce terme n'est pas forcément linéaire.

ⁱⁱ La forme de la courbe $E(I)$ est caractéristique d'un comportement capacitif, mais il y a transfert de charge et non pas juste une absorption d'ions à la surface.

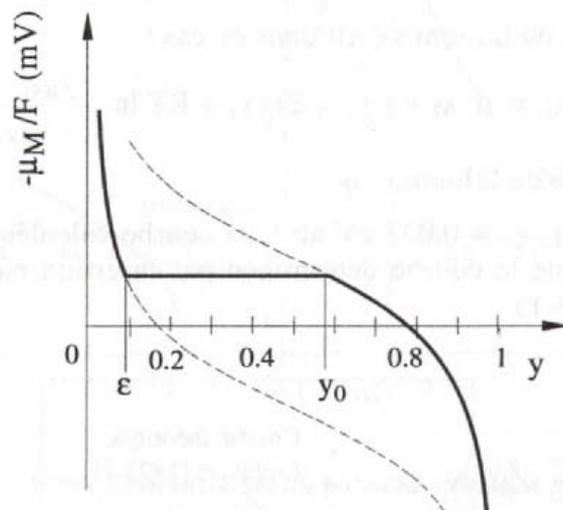


figure 2-2 – Variation théorique du potentiel chimique dans le cas d'un matériau d'insertion présentant une transition de phase. D'après [53]

I-2. Méthodes et techniques électrochimiques utilisées

Le déplacement de l'équilibre électrochimique peut être réalisé en imposant au système un courant non nul ou un potentiel différent du potentiel d'équilibre. La mesure de la réponse en courant en fonction du potentiel permet d'avoir le spectre des états d'oxydoréduction du système. A l'inverse, lorsqu'un courant est imposé, un certain régime est imposé au système qui n'est plus libre. Différentes méthodes ont été utilisées au cours de ce travail. Nous présenterons le principe de chacune d'elles, ainsi que le type d'information susceptible d'être obtenu^[55-57].

I-2.1. Méthodes à courant contrôlé

La façon la plus simple d'obtenir la courbe $E(x)$ est d'imposer un courant constant, et d'observer l'évolution du potentiel en fonction du temps (mode galvanostatique). Le courant et le taux d'insertion sont en effet liés par la relation :

$$Q = \int_0^t I dt = x.n_H.F \quad (II.4)$$

avec n_H le nombre de moles du matériau hôte. Comme le courant imposé est constant, l'intégrale devient égale à $I \times t$. La relation entre le temps d'insertion et x est alors linéaire. Pour des valeurs de courant suffisamment faibles, le système sera proche de l'équilibre thermodynamique et les domaines de solutions solides et les plateaux à E constant correspondant aux domaines biphasiques pourront être distingués. L'écart à la courbe d'équilibre, ou surtension, est dû à la résistance du matériau (terme en $r \times I$), au transport de matière et au transfert de charge.

Par convention, le courant est choisi comme négatif lorsque le matériau à l'électrode de travail est réduit. Un régime C/n correspondra au courant nécessaire pour obtenir l'insertion de 1 mole de A dans le réseau hôte en n heures.

Le mode GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) a été développé par Weppner en 1978. Cette méthode consiste à imposer un courant constant pendant un temps fixé puis de laisser le système revenir à son potentiel d'équilibre. Un nouveau pas de courant sera appliqué lorsque la variation du potentiel en fonction du temps est inférieure à une consigne dV/dt fixée par l'utilisateur¹. Si cette consigne est bien choisie, de l'ordre de 0,5 mV/h par exemple, la courbe $E(x)$ sera très proche de la courbe d'équilibre. Il est possible d'obtenir une valeur du coefficient de diffusion à partir de la courbe de relaxation du potentiel en fonction du temps. Mais cette méthode est limitée du fait du manque de précision des pentes initiales de $E(t)$ et de $E(x)$. En effet, la variation de potentiel est en général très faible, de l'ordre de quelques dizaines de millivolts.

1-2.2. Méthode à potentiel contrôlé

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le balayage du potentiel (grandeur intensive) et la mesure de la réponse du courant permettent de caractériser les états d'oxydoréduction du système. C'est le principe de la voltampérométrie cyclique. Cependant, elle n'est utilisée qu'en électrolyte liquide. En effet, dans les électrolytes solides ou plastifiés (comme dans notre cas) les ions ont des coefficients de diffusion de 2 à 9 ordres de grandeur inférieurs à ceux dans des liquides. L'utilisation de la voltampérométrie cyclique nécessiterait alors des vitesses de balayage trop faibles.

La PCGA ou (Potential Cycling with Galvanostatic Acceleration) est une méthode proposée par Y. Chabre^[58,59]. Un saut de tension est imposé, ce qui provoque une variation de composition en surface du grain. Pour étudier le retour à l'équilibre, on mesure la réponse en intensité à l'échelon de tension. Ce régime transitoire est caractérisé par une décroissance du courant en fonction du temps. Un second saut de potentiel est imposé si le temps dépasse une valeur fixée par l'utilisateur ou si le courant atteint une valeur de consigne. Celle-ci est en général fixée à un régime C/n.

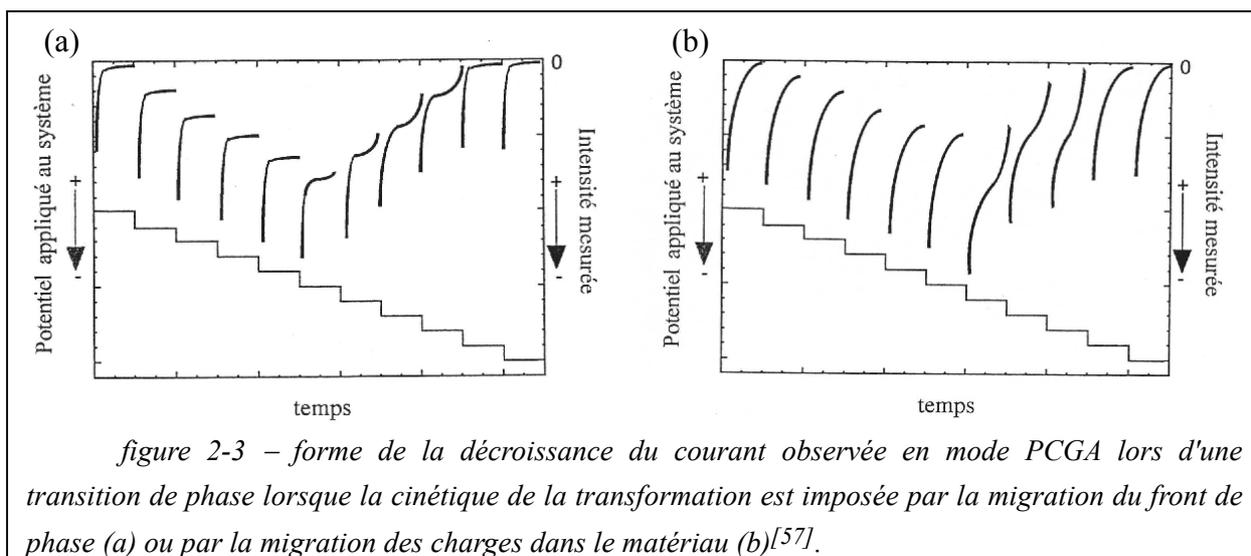
Deux cas peuvent être distingués lorsque la fréquence des nouveaux sauts est fixée par la consigne en courant ou par la coupure en temps. Dans le premier cas, la courbe $E(x)$ obtenue est équivalente à une courbe en régime galvanostatique à C/n mais la mesure prend moins de temps car le courant n'est pas toujours égal à C/n. De plus, si le courant de consigne est suffisamment faible, des valeurs du coefficient de diffusion peuvent être obtenues. L'évolution du courant d'un matériau dans un domaine de solution solide soumis à un saut de potentiel est donnée par la loi de Cottrell^[60] qui s'exprime par la relation :

¹ Il est également possible de fixer une consigne en temps.

$$I(t) = F.S_a.\Delta x.\sqrt{\frac{D}{\pi}}.\frac{1}{\sqrt{t}} \quad (II.5)$$

où S représente la surface active pour l'insertion, Δx^i la variation de concentration associée au saut de potentiel et D le coefficient de diffusion. L'affinement du courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps permet de trouver DS^2 . La surface active du matériau est en effet difficile à appréhender pour un matériau en poudre.

Dans le deuxième cas, la mesure se rapprochera d'une voltampérométrie cyclique. En effet, il est possible d'intégrer l'intensité sur un pas de potentiel pour calculer la capacité incrémentale $\delta x/\delta E$, qui est proportionnelle à $(\delta x/\delta \mu)_{T,P}$. Elle traduit donc l'influence du saut de potentiel sur le système. Le tracé de la capacité incrémentale en fonction du potentiel permet d'obtenir une courbe de même forme qu'en voltampérométrie cyclique. Toutefois, il est également possible de tracer la capacité incrémentale en fonction du potentiel lorsque le temps de coupure est long (la fréquence des sauts en courant est alors donnée par la consigne en courant), la courbe obtenue se rapprochera d'un voltampérogramme réalisé à très faible vitesse.



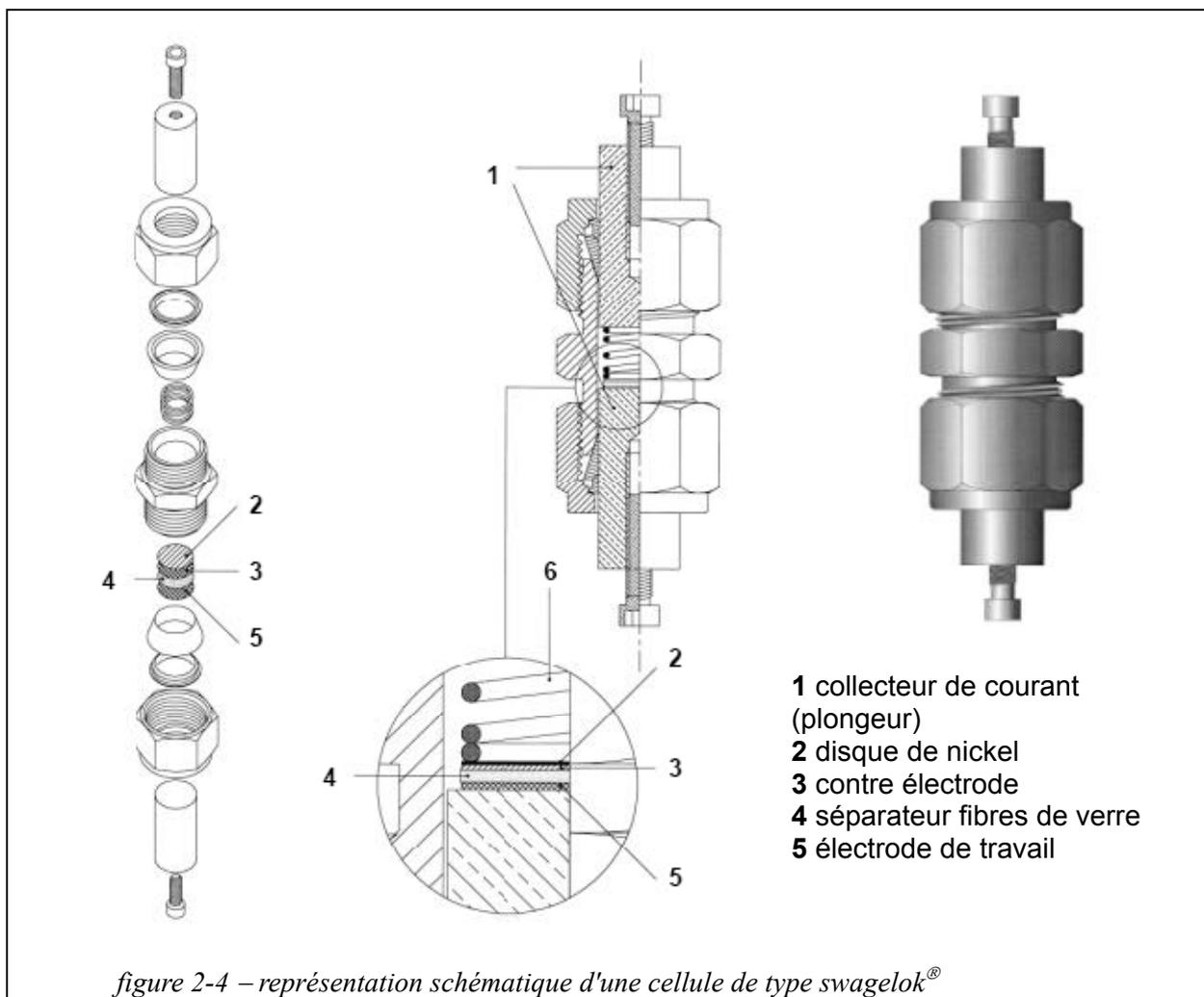
Un domaine de solution solide sera donc mis en évidence par une évolution monotone croissante ou décroissante de $E(x)$, un pic de capacité incrémentale large, typiquement de 90 mV, et une évolution de la relaxation du courant en fonction de $t^{-1/2}$ ⁱⁱ. Au contraire, la courbe de $E(x)$ sera constante pour une transformation biphasée, le pic de capacité incrémentale sera fin et l'évolution de la réponse en courant en fonction du temps dépendra de la cinétique de la transition de phase, comme le montre la figure 2-3. Elle présente un palier lorsque la cinétique

ⁱ Δx est ici en mol.m⁻³. Il faut donc évaluer le volume du matériau.

ⁱⁱ Dans l'approximation où le système repart à l'équilibre à chaque pas de potentiel, et que les interactions ion-ion sont négligées.

est limitée par la migration du front de phase et n'en présente pas, si la cinétique est imposée par la migration des charges dans le matériau.

I-2.3. Appareils et cellules de mesure utilisés

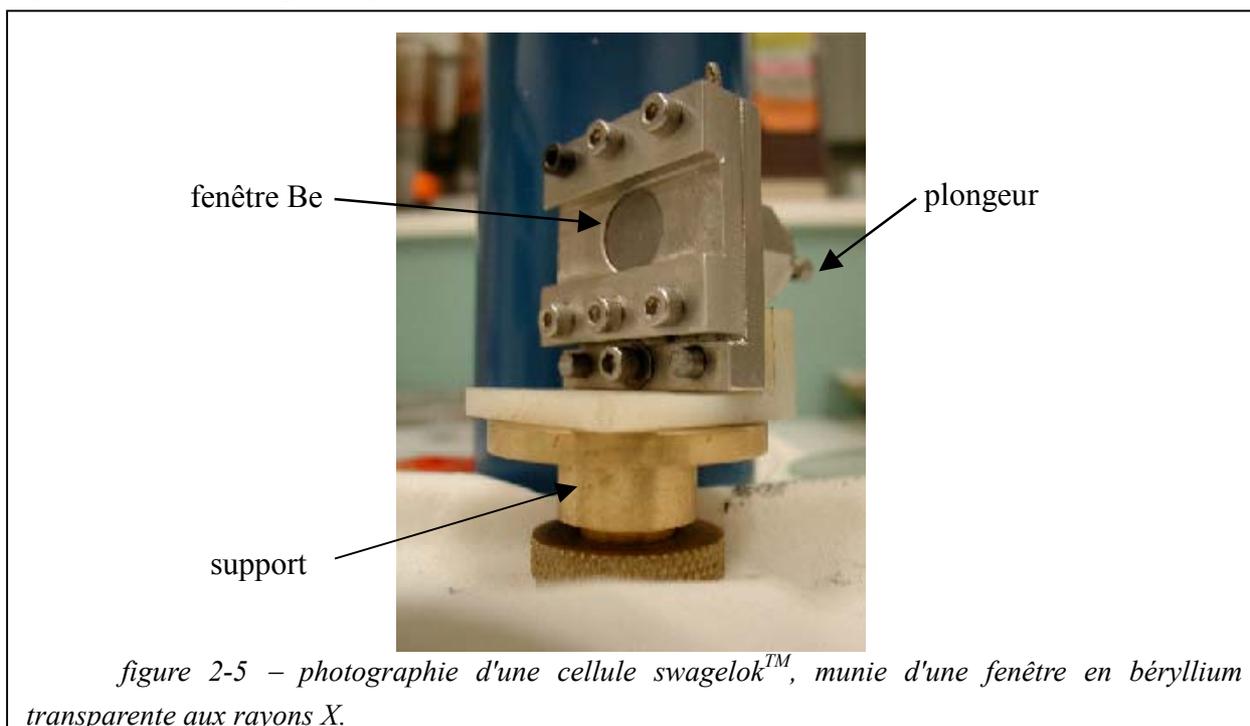


La plupart des études du comportement électrochimique des matériaux étudiés au cours de ce travail de thèse ont été réalisées grâce à des cellules de type swagelok. Le montage de ces cellules se fait en boîte sèche. Le lithium sert à la fois de contre-électrode et d'électrode de référence. Le séparateur en fibre de verre (Whatman) est imprégné d'une solution 1M de LiPF_6 dissous dans un mélange équimassique d'EC-DMC. Les plongeurs sont soit en acier inoxydable adapté au bas potentiel, soit en aluminium pour les hauts potentiels ($>3,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). Par ailleurs, les expériences de diffraction des rayons X ont pu être réalisées grâce à une cellule swagelok modifiée comportant une fenêtre de béryllium. Ce matériau conducteur sert de collecteur de courant et est transparent aux RX (figure 2-5).

Les piles bouton présentent le même agencement que les swageloks mais sont plus compactes et plus hermétiques. Elles sont destinées aux cyclages longs.

Les matériaux d'électrode sont constitués soit du matériau en poudre, éventuellement mélangé avec du carbone sp, soit d'un film plastique sans carbone laminé avec un film contenant du carbone afin d'assurer un meilleur contact électrique.

Les cellules swagelok et les piles bouton sont pilotées à partir d'un multi-potentiostat/galvanostat "Macpile" ou "VMP" (Biologic S.A., Claix, France). Les mesures de réflexion in situ ont été réalisées grâce à une batterie optique couplée à un Autolab PGstat 30 (EcoChemie BV, Pays-Bas).



II- Propriétés optiques et électriques des solidesⁱ

Le comportement d'un matériau vis-à-vis d'une onde électromagnétique est complexe. Il dépend à la fois de la nature du matériau (métal, semi-conducteur ou isolant) et de la forme sous laquelle il se présente (film mince, poudre ou forme massive) ainsi que de son état de surface. La plupart des dispositifs électroactifs sont construits à partir de couches minces. L'utilisation de poudre soulève de nombreuses questions quant à l'évolution des propriétés optiques lors du passage du matériau massif à l'état pulvérulent.

ⁱ Toutes les équations seront présentées dans le système d'unité S.I. même si ce n'est pas toujours le système d'unité le plus utilisé.

Nous considérerons toujours une onde électromagnétique en interaction avec un milieu linéaire et isotrope mais pas forcément homogène. Précisons ces notions :

- linéaire signifie que la réponse du milieu est proportionnelle au champ électrique excitant,
- un milieu est isotrope si sa structure est équivalente dans toutes les directions,
- lorsque l'on s'intéresse à la diffusion, le milieu n'est plus homogène, i.e. équivalent en tout point, puisque qu'il contient des corps étrangers.

Enfin la surface du milieu sera toujours considérée parfaitement plane. Une surface non parfaitement lisse produit une diffusion de la lumière dite diffusion de surfaceⁱ. Ce type de diffusion est parfaitement distinct de la diffusion de volume, due à la présence d'un milieu inhomogène, que l'on traitera par la suite. Les films plastiques utilisés au cours de ce travail présentent évidemment une rugosité de surface, mais celle-ci sera négligée devant la diffusion de volumeⁱⁱ.

Nous ferons l'approximation que les milieux considérés sont non magnétiques. La perméabilité magnétique sera donc toujours égale à celle du vide.

Afin de comprendre les interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière nous commencerons par nous intéresser au cas d'un matériau homogène. Nous étudierons ensuite les propriétés d'un système granulaire. Nous décrirons enfin les principaux moyens de mesures utilisés au cours de ce travail.

II-1. Interaction rayonnement – matière dans un milieu homogène

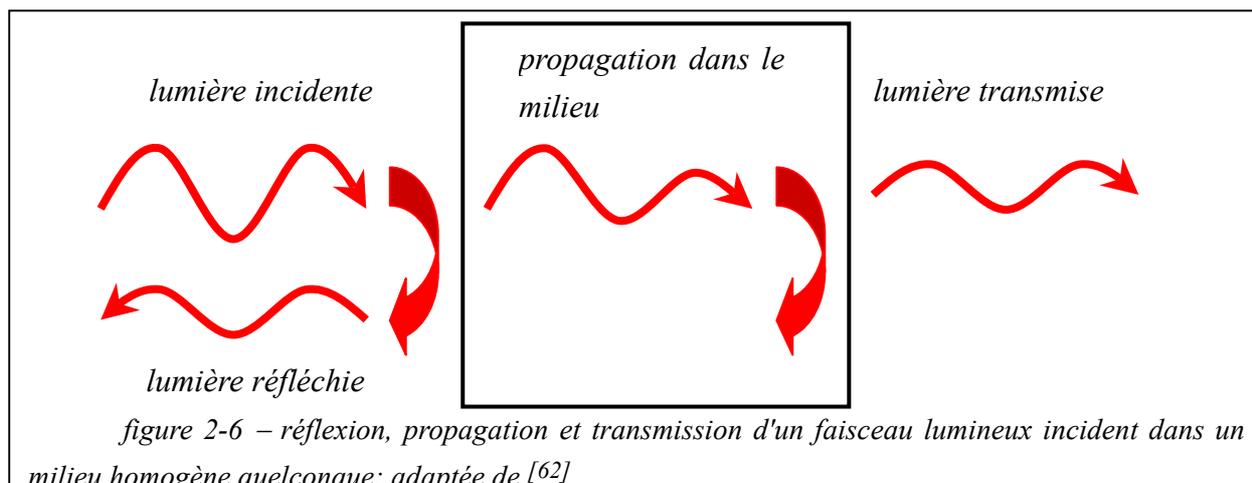
La figure 2-6 présente les différentes étapes de propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu homogène (donc non diffusant). Il illustre le fait que la réflexion est un phénomène de surface d'une part et que réflexion, absorption et transmission dépendent de la propagation dans le milieu d'autre part.

La réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique " ϵ " (ou permittivité). Nous donnerons d'abord une définition de la fonction diélectrique ainsi que de l'indice de réfraction complexe. Nous examinerons le comportement d'une onde électromagnétique lorsque celle-ci arrive sur une interface. Enfin, le calcul de cette fonction

ⁱ Une surface sera considérée plane si la rugosité est inférieure à $\lambda/10$. Le polissage devra donc être plus soigneux pour des systèmes destinés à être utilisés dans le visible que dans l'infrarouge.

ⁱⁱ Les références utilisées pour les mesures de réflexion diffuse dans l'infrarouge sont des échantillons d'aluminium recouvert d'or qui présente une très forte rugosité de surface. Dans le visible et le proche infrarouge au contraire la référence utilisée présente une diffusion de volume.

diélectrique sera développé dans le cas de l'oscillateur de Lorentz et du modèle de Drude^[61-64].



II-1.1. L'indice de réfraction complexe et la constante diélectrique

Comment une onde électromagnétique "voit" la matière ? Le champ électrique composant l'onde électromagnétique interagit avec les charges du milieu. Electrons, atomes, ions et moment dipolaire subissent l'effet de ce champ. Le champ électrique déplace les barycentres des charges positives et négatives, créant une polarisation électrique $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ ⁱ, ϵ_0 étant la permittivité du vide, et χ la susceptibilité électrique. χ représente la capacité du milieu à se déformer, donc la capacité du matériau à se polariser sous l'influence du champ électrique. L'induction électrique dans le solide est égale à :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (II.1)$$

où ϵ_r est la permittivité électrique relative ou la fonction diélectrique du matériau. Même si rigoureusement $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, nous utilisons la notation habituelle en omettant l'indice r , et le terme fonction diélectrique ou permittivité est employé pour spécifier la fonction diélectrique relative ou permittivité relative. Ce paramètre s'écrit en notation complexe :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (II.2)$$

de façon à pouvoir rendre compte du comportement du matériau soumis à un champ sinusoïdal. La permittivité est la fonction la plus importante de l'optique non géométrique. Connaître sa valeur en fonction de la longueur d'onde permet, comme nous le verrons, de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau et de calculer notamment le coefficient de réflexion.

ⁱ Le vecteur polarisation est proportionnel au champ électrique car le matériau est linéaire. Il peut également être un tenseur si le système n'est pas isotrope

L'indice de réfraction complexe n est aussi largement utilisé. n est directement relié à ε par la relation :

$$\varepsilon = n^2 \quad (II.3)$$

ε étant complexe, n l'est également.

$$n = \nu + i\kappa \quad (II.4)$$

Les valeurs de l'indice de réfraction complexe en fonction de la longueur d'onde mesurés par ellipsométrie pour différents matériaux sont compilées dans des ouvrages, par exemple^[65]. Les parties réelle et imaginaire de n sont reliées à la permittivité par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \nu^2 - \kappa^2 \\ \varepsilon_2 &= 2\nu\kappa \end{aligned} \quad (II.5)$$

Considérons une onde électromagnétique se propageant dans le milieu le long d'un axe z . A l'aide de la notation complexe, le champ électrique s'écrit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (II.6)$$

où \underline{k} est le vecteur d'onde et ω est la pulsation. E_0 est l'amplitude à $z=0$. Les équations de Maxwell permettent de relier \underline{k} et ω selon la relation de dispersion suivante :

$$\underline{k} = \frac{\sqrt{\varepsilon}\omega}{c} = \frac{n\omega}{c} = (\nu + i\kappa) \frac{\omega}{c} \quad (II.7)$$

où c représente la vitesse de la lumière dans le vide. L'équation (II.6) est alors équivalente à :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\kappa\omega z/c} e^{i(\nu\omega z/c - \omega t)} \quad (II.8)$$

\vec{E} est donc le produit d'un terme d'amortissement et d'un terme de propagation. L'importance de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction apparaît alors clairement : ils déterminent les conditions de propagation de l'onde dans le milieu. Par exemple, si ε est réelle et positive, κ est nulle et l'onde se propage sans amortissement. Si ε est réelle et négative, ν est nulle : l'onde est évanescente. Nous montrerons alors que l'onde est réfléchie. Si enfin ε est complexe, l'onde se propage mais est absorbée. L'intensité de l'absorption et de la réflexion dépend alors des valeurs de ε_1 et ε_2 ou ν et κ .

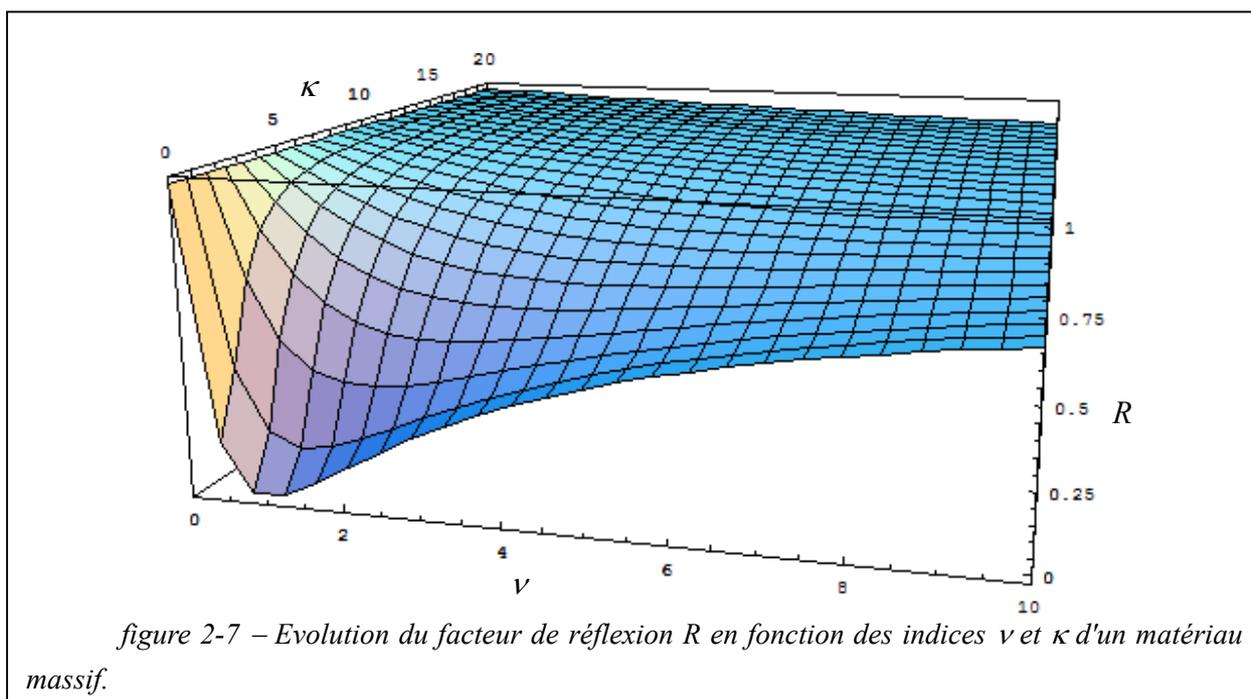
Nous allons maintenant montrer que la réflexion est uniquement un phénomène de surface relié à la permittivité en nous intéressant au comportement d'une onde arrivant sur une interface avec un milieu linéaire, homogène et isotrope.

II-1.2. Réflexion et transmission à l'interface

Lorsqu'une onde électromagnétique se propageant dans l'air arrive sur la surface d'un milieu diélectrique, elle n'a d'autre choix que d'être réfléchi ou transmise. Les facteurs de réflexion et de transmission, R et T_r , peuvent être calculés en tenant compte de la continuité du courant électrique et de l'induction magnétique de part et d'autre de la surface. Ils correspondent au rapport entre les flux réfléchis ou transmis sur le flux incident. Pour une incidence normale et pour une interface air ($n=1$) / matériau diélectrique d'indice $n=\nu+i\kappa$, nous avons :

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 = \frac{(\nu-1)^2 + \kappa^2}{(\nu+1)^2 + \kappa^2} \quad (II.9)$$

$$T_r = \left(\frac{2}{n+1} \right)^2 = \frac{4\nu}{(\nu+1)^2 + \kappa^2}$$



Les expressions de R et T_r peuvent être écrites avec les parties réelle et imaginaire de la permittivité mais l'expression est moins simple. La figure 2-7 présente l'évolution du facteur de réflexion en fonction de ν et κ . Tout d'abord, le facteur de réflexion est maximal lorsque ν est nulle, c'est-à-dire lorsque ϵ est réelle et négative conformément à ce que nous avons vu dans le paragraphe précédent. Nous remarquons que la réflectivité augmente lorsque ν croît. Cependant, l'augmentation de R est beaucoup plus importante lorsque κ , représentant

l'absorption, augmente et cela d'autant plus que la différence entre ν et κ est élevée. Nous retiendrons que la réflexion est élevée lorsque la partie réelle de la permittivité est négative (ν faible), et lorsque la partie imaginaire est élevée (κ élevé, fortement absorbant).

Même si la réflexion est un phénomène de surface, elle dépend de l'indice n (ou de la permittivité) du matériau. Et afin d'avoir la dépendance de celle-ci en fonction de la longueur d'onde, il est nécessaire de connaître l'expression de la fonction diélectrique dans le milieu de propagation que nous établirons dans le prochain paragraphe.

II-1.3. Expression de la fonction diélectrique dans un milieu absorbant.

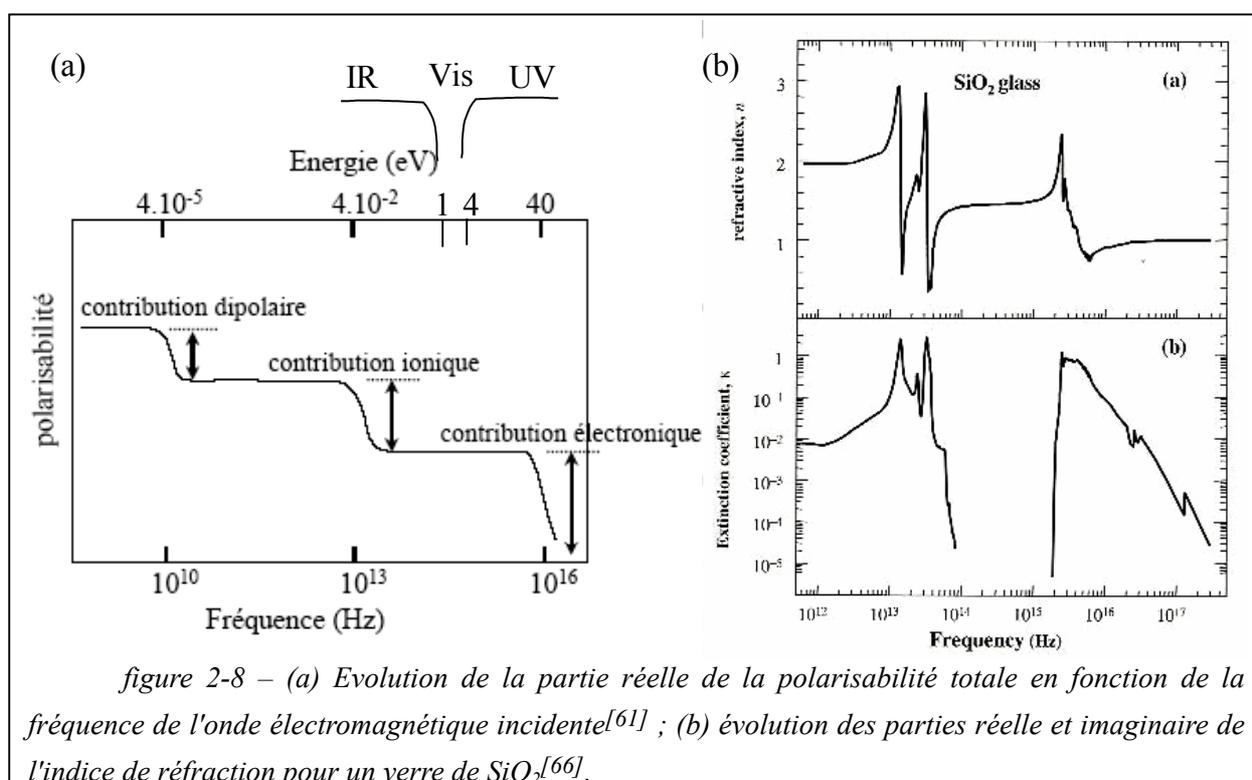
L'effet d'une onde électromagnétique sur la matière peut être traité de différentes façons selon la description de manière quantique ou classique de la matière¹. Lorsque le milieu est représenté de manière classique, il est décrit par un ensemble de charges positives et négatives liées par des "ressorts" qui peuvent être déformés par le champ électrique extérieur. Du point de vue quantique, le milieu est figuré par des niveaux énergétiques. L'onde électromagnétique permet alors le passage à un état énergiquement plus élevé. Le point de vue classique est le plus couramment utilisé en optique ondulatoire et c'est celui que nous utiliserons. Toutefois, les spectroscopistes utilisent plus volontiers l'approche quantique.

Dans le cas d'un matériau diélectrique, trois parties de la polarisation peuvent être distinguées :

- la polarisation électronique est due à une oscillation du barycentre du nuage électronique par rapport au noyau sous l'influence du champ électrique. Du fait de la faible masse des électrons, ces oscillations ont lieu pour des fréquences très élevées, supérieures à 10^{15} - 10^{16} Hz (correspondant à des longueurs d'onde comprise entre 0,3 et 0,03 000 μm). Cependant, pour certains des semi-conducteurs étudiés, des fréquences de $3 \cdot 10^{14}$ Hz (1 μm) ont été mesurées. Ce type d'absorption est responsable du gap optique dans les isolants et les semi-conducteurs.
- les polarisations atomique et ionique sont créées lorsque les noyaux se déplacent les uns par rapport aux autres. Il en résulte que l'inertie correspondante se manifestera pour des fréquences bien inférieures aux fréquences optiques. Typiquement, cette polarisabilité sera effective pour des fréquences de l'ordre de 10^{13} Hz (30 μm) donc dans le domaine de l'infrarouge. C'est ce qui est décrit du point de vue quantique par la spectroscopie vibrationnelle.

¹ La lumière sera par contre considérée comme une onde électromagnétique classique.

- la polarisation d'orientation concernera les matériaux possédant des entités ayant un moment dipolaire permanent. Les temps de réponse seront très divers, selon la force des interactions entre les molécules devant se réorienter. Ce type de polarisation s'observera dans le domaine des ondes radio. Il obéit à la loi de Debye. Des matériaux hétérogènes peuvent présenter une polarisation aux interfaces. Dans ces matériaux les charges peuvent s'accumuler sur les frontières entre les phases (comme les joints de grain : interface matériau – air) et les polariser sous l'influence d'un champ électrique. Le domaine de longueur d'onde concerné est aussi celui des radiofréquences (MHz). Cette interaction nous permettra de mesurer la conductivité du matériau comme nous le verrons plus loin.



Les trois principales contributions à la polarisabilité sont résumées sous la figure 2-8a ci-dessus. Les différentes contributions sont additives. De même, si plusieurs oscillateurs dipolaires, ioniques ou électroniques sont présents, leurs contributions s'ajoutent également. La fonction diélectrique totale est donc la somme de toutes les contributions des différents oscillateurs.

Les oscillateurs dus à la polarisation électronique et atomique (ou ionique) sont parfaitement décrits par le modèle de Lorentz ou modèle du ressort oscillant. Le système est représenté par un ressort de force \mathbf{K} entre les barycentres des charges positives et des charges négatives de masse μ et de charge q . L'oscillateur est soumis au champ électrique ainsi qu'à

des forces de frottement f . La résolution de l'équation de mouvement permet de trouver l'expression de la fonction diélectrique pour N oscillateurs :

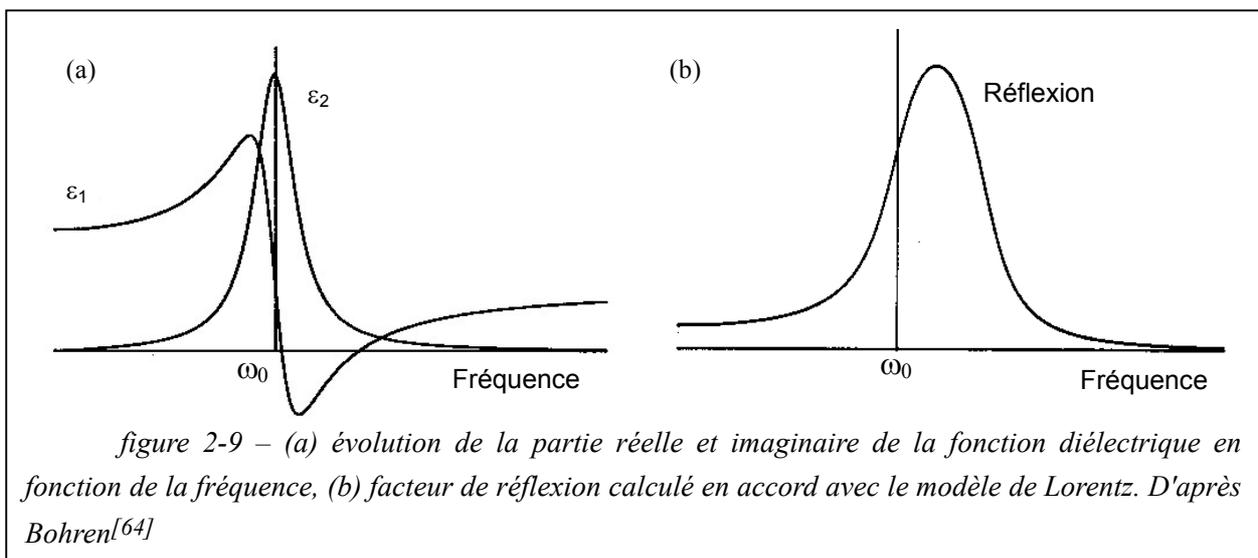
$$\varepsilon = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (II.10)$$

où $\omega_p = Nq^2/m\varepsilon_0$ est la fréquence de plasma ; $\omega_0 = \mathbf{K}/m$ est la fréquence de résonance à laquelle a lieu le maximum d'absorption ; enfin γ correspondant au rapport f/m qui modélise la dissipation d'énergie.

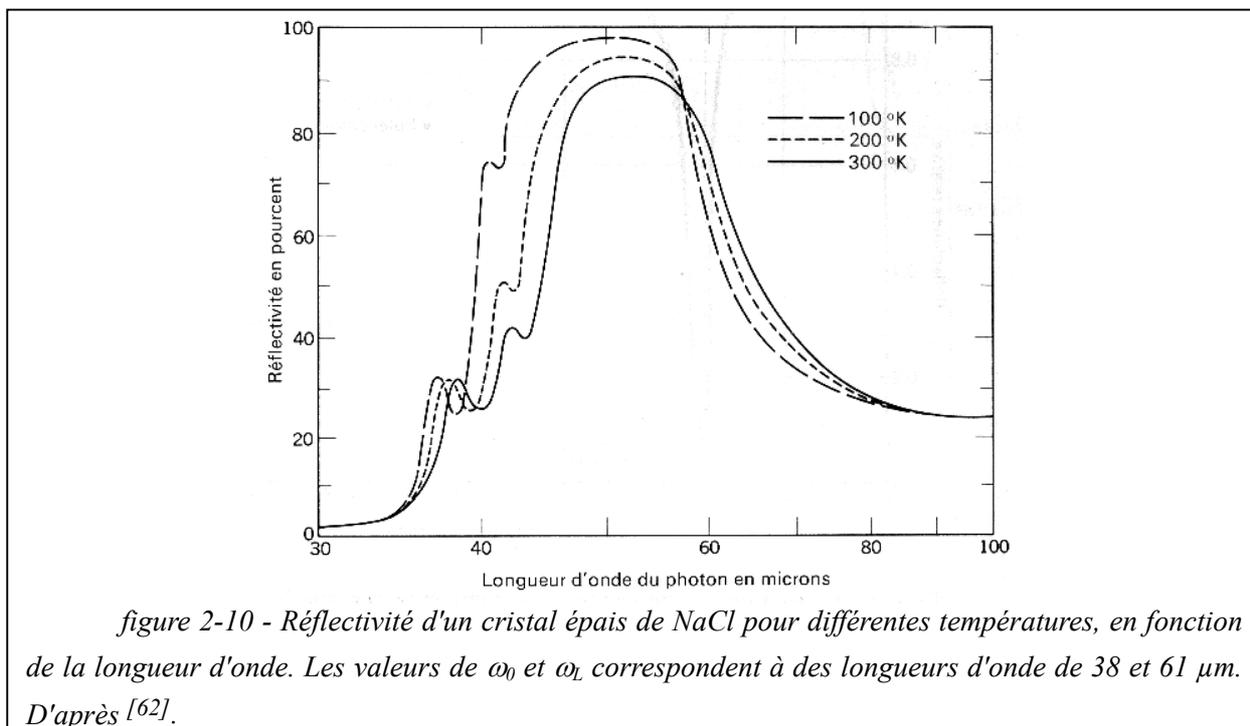
Comme nous l'avons vu, la fonction diélectrique est la somme de nombreux termes, ainsi la permittivité n'est généralement pas égale à 1 lorsque la pulsation tend vers l'infini. Une expression plus exacte de la permittivité est :

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (II.11)$$

où ε_∞ représente l'ensemble des contributions situées à plus haute fréquence qui ne sont pas modélisées. Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique suivent l'allure présentée sur la figure 2-9a. L'oscillation de ε_1 peut éventuellement prendre des valeurs négatives si la résonance est forte. Remarquons que la valeur de la permittivité aux hautes fréquences est différente de celle pour les basses fréquences. Ainsi pour chaque oscillateur la valeur de ε_∞ est différente. La lorentzienne de ε_2 est centrée sur la fréquence de résonance ω_0 . L'évolution de la permittivité réelle et imaginaire est similaire à celle de ν et κ (qui sont presque proportionnels à ε_1 et ε_2 dans ce modèle), comme nous pouvons l'observer par exemple dans le cas de SiO_2 figure 2-8b. Le modèle de Lorentz est donc en accord avec la réalité. Le facteur de réflexion en fonction de la fréquence est présenté sur la figure 2-9b. Nous pouvons constater que la réflexion est élevée lorsque ε_1 est négative et ε_2 élevée.



A-t-on réflexion à chaque fois que l'on a résonance ? C'est ce que semblent indiquer ces formules. Cela dépend en fait de l'intensité de la résonance. Par exemple, dans le cas d'une évolution de la permittivité comme celle de SiO₂, il n'y aura pas réflexion même s'il y a résonance mais uniquement absorption de la lumière. Si la résonance est très forte, il y aura alors réflexion. Par exemple, il peut exister, dans certains matériaux, un couplage particulièrement fort entre les vibrations de réseau et l'onde électromagnétique. Alors il est possible d'observer des bandes de réflexion. Ces bandes portent le nom de **bandes de Reststrahlen**. Leur intensité dépend du facteur de dispersion γ . Plus celui-ci va être grand, plus la réflexion maximum va être faible. La figure 2-10 présente la bande de **Reststrahlen**ⁱ pour NaCl. D'autres composés tel que InSb, GaAs, ... présentent aussi de telles bandes.



II-1.4. Théorie de Drude

La théorie de Drude considère que les électrons dans les métaux se comportent comme des molécules de gaz, c'est-à-dire sans interactions fortes. Les électrons ne sont plus soumis à une force de rappel comme dans le cas des électrons décrits précédemment. Les équations du paragraphe II-1.3 peuvent donc être reprises en remplaçant ω_0 par 0. De plus, afin de tenir compte des forces exercées par le potentiel des ions du réseau, on considère que les électrons libres de masse m_0 se comportent sous l'influence du champ électrique du réseau comme s'ils avaient une masse effective m^* . Plus l'attraction du réseau sera forte, plus l'électron sera ralenti comme s'il possédait une masse plus forte. Plus le recouvrement orbitalaire des

ⁱ De tels cristaux ioniques peuvent être utilisés pour faire des filtres en bande passante par réflexion. Un rayon lumineux réfléchi par plusieurs cristaux ne comporterait quasiment plus que les longueurs d'onde capables d'être réfléchies. C'est l'origine du nom Reststrahlen (rayon résiduel).

couches électroniques externes sera faible, plus m^* sera forte. m^* peut aussi être négative si la conduction se fait par trou d'électrons.

Le véritable modèle du gaz d'électrons libres suppose également qu'il n'y pas de dissipation d'énergie, donc que le terme γ du modèle de Lorentz devrait être également nul. Cependant selon ce modèle, la vitesse des électrons devrait augmenter de façon infinie avec le temps ! Drude introduit alors la notion de temps de collision τ . C'est le temps moyen entre deux collisions que subit un électron. Après chaque collision, la vitesse redevient nulle. γ vaut alors $1/\tau$. Le temps de collision est réduit par la présence de défauts (frontières de grain, dislocations, précipitations ...) et par les vibrations du réseau. Pour un monocristal parfait, la vitesse n'est réduite que par des collisions entre électrons.

La fonction diélectrique s'exprime donc par :

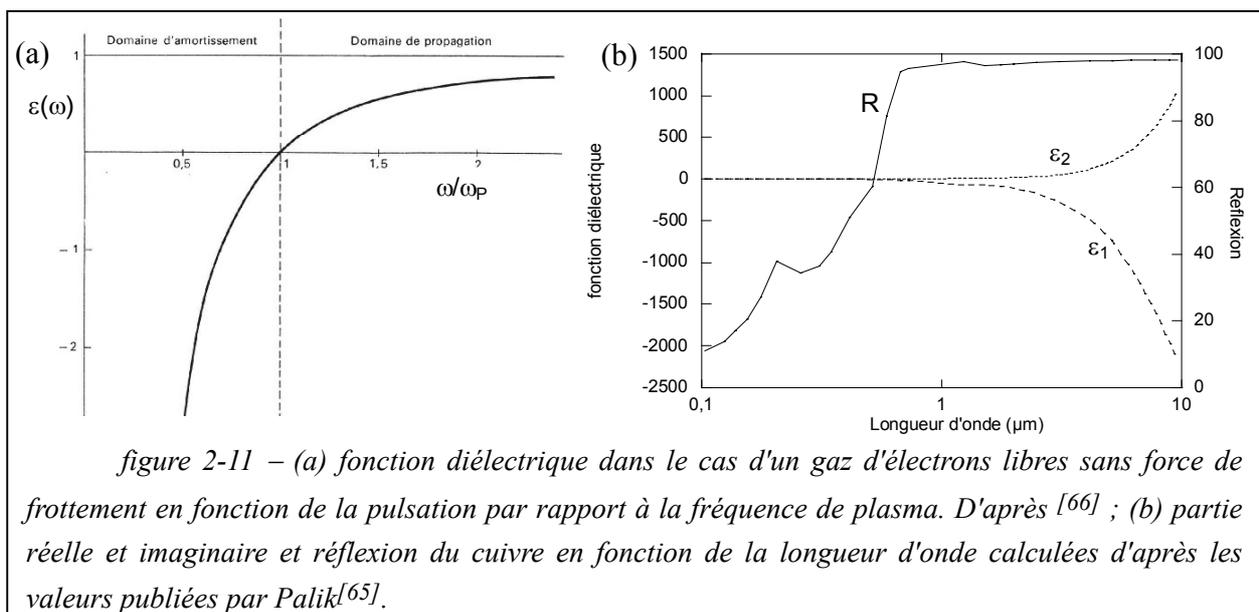
$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} \quad (II.12)$$

où ω_p est la fréquence de plasma égale à $\sqrt{Nq^2/m^*\varepsilon_0}$. Elle prend aussi souvent l'expression suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} \right) \quad (II.13)$$

La fréquence de plasma écrantée $\tilde{\omega}_p$ est alors définie par :

$$\tilde{\omega}_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}} \quad (II.14)$$



L'expression (II.13) se simplifie si $0 < \omega\tau \ll 1$, c'est-à-dire pour le domaine de l'infrarouge lointain, la partie imaginaire devient alors très élevée, et le composé est fortement réflecteur. Si au contraire $\omega\tau \gg 1$, ce qui correspond au domaine du visible jusqu'à l'infrarouge moyen, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique deviennent alors :

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega^2} \right) \\ \varepsilon_2 &= \frac{\varepsilon_\infty}{\omega\tau} \cdot \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega^2}\end{aligned}\tag{II.15}$$

L'expression de partie réelle de la permittivité est similaire à celle obtenue pour un gaz d'électrons libres parfait (sans force de frottement). Sa variation en fonction de la pulsation réduite ω/ω_p est représentée sur la figure 2-11.

Deux comportements optiques distincts apparaissent selon que la pulsation est inférieure ou supérieure à la fréquence de plasma. Si $\omega < \omega_p$, ε_1 est négative et ε_2 supérieure à 1, l'onde électromagnétique est absorbée en accord avec ce que nous avons vu au paragraphe II-1.1. Si au contraire $\omega > \omega_p$, ε_1 devient positive et ε_2 inférieure à 1, l'onde peut se propager dans le matériau.

Ce comportement est bien connu dans le cas des métaux. Le très grand nombre d'électrons délocalisés, et le fort recouvrement orbitalaire fait que ω_p se trouve à des fréquences correspondant à celles de l'UV. Les métaux réfléchissent l'intégralité du spectre visible, c'est ce qui leur donne cet éclat métallique particulier. La figure 2-11b montre un exemple d'un tel comportement, avec la montée de réflexion, dans le cas du cuivre. Mais la réflexion d'un semi-conducteur dopé peut aussi être élevée s'il possède un nombre d'électrons délocalisés suffisants.

La théorie de Drude se déduit des équations de Maxwell ; or celles-ci font intervenir le courant électrique présent dans le matériau. Un lien entre la résistance électrique et la réflexion peut donc être fait. C'est ce qu'ont établi Rubens et Hagen. Si $\omega < \omega_p$, il peut être démontré que pour les métaux^[63] :

$$R = 1 - 1,162 \cdot 10^5 \sqrt{\frac{\rho}{\lambda}}\tag{II.16}$$

où ρ est la résistivité du métal. D'après cette formule, la réflexion devrait augmenter si la résistance diminue. Ceci est relativement bien vérifié pour les métaux.

II-1.5. Modèle de Debye

Le modèle de Debye^[67,68] diffère des modèles précédents par le fait qu'il prend en compte l'interaction avec les moments dipolaires du matériau. Or dans le cas des polarisations

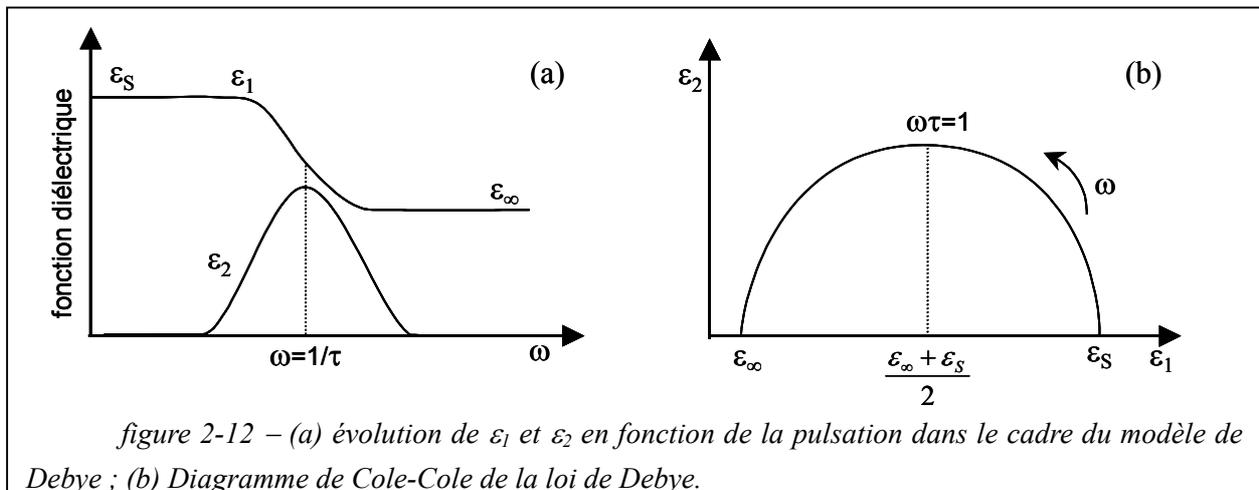
électroniques et atomiques, l'inertie des électrons orbitaux est faible et les mécanismes de polarisation seront faibles pour les fréquences autres que la fréquence de résonance. Mais l'alignement des moments dipolaires permanents d'un matériau sous l'effet d'un champ électrique ne peut être instantané. Il exige en effet la rotation des molécules. Il en résulte une croissance continue de la polarisation jusqu'à sa valeur d'équilibre. De même, à la suppression brusque du champ, la polarisation doit s'annuler progressivement. Ces évolutions temporelles sont caractérisées par un temps de relaxation τ_r . Si la fréquence angulaire ω du champ électrique appliqué est très supérieure à $1/\tau_r$, la molécule ne peut plus "suivre" le champ. P. Debye propose alors d'écrire la fonction diélectrique sous la forme :

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau_r} \quad (II.17)$$

ε_s est la permittivité du matériau pour un champ statique ; ε_∞ représente l'ensemble des contributions situées à plus haute fréquence (électronique et atomique). Les parties réelle et imaginaire sont données par :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_r^2} \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau_r}{1 + \omega^2\tau_r^2} \end{aligned} \quad (II.18)$$

Les évolutions de ε_1 et ε_2 en fonction de la fréquence sont représentées sur la figure 2-12a. Nous pouvons remarquer que dans ce cas, les parties réelle et imaginaire restent positives quelle que soit la fréquence. On n'observera jamais de réflexion élevée. La représentation en diagramme de Cole-Cole, où $\varepsilon_2(\varepsilon_1)$ forme un demi-cercle, est fréquemment utilisée (figure 2-12b).



Dans la plupart des composés, la relation (II.17) n'est pas vérifiée. Nous emploierons la loi de Cole-Cole^[69] :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 - (i\omega\tau_r)^{1-\alpha}} \quad (II.19)$$

où α est un paramètre empirique caractérisant l'écart par rapport à la loi de Debye. La courbe de $\varepsilon_2(\varepsilon_1)$ prend alors la forme d'un arc de cercle centré en dessous de l'axe des réels.

II-2. Cas d'un système granulaire : théorie de Mie

Dans la seconde moitié du XIX^{ème} siècle, l'optique a connu de nombreux progrès grâce aux travaux de Maxwell, Fresnel, Rayleigh et Stokes, notamment. Cependant, personne ne parvint à traiter le problème de la diffusion de la lumière par une sphère homogène. Dans le cas de la diffusion, le problème n'est pas de calculer une fonction diélectrique puisque c'est la même que le corps massif, mais de calculer ce qu'il advient de l'intensité et de la distribution angulaire de l'onde après interaction avec la sphère. En effet, les deux effets de la diffusion sont de diminuer l'intensité de l'onde incidente et de disperser celle-ci dans toutes les directions de l'espace. Nous ne nous intéresserons donc pas à la permittivité dans cette partie. Le problème de la diffusion est de nature géométrique. La solution complète a été apportée par Mie en 1908^[64,70,71]. Le modèle de Rayleigh est un cas particulier de la théorie de Mie pour le cas de particules très petites. Le phénomène de diffusion de la lumière est extrêmement présent dans notre environnement. Il est à l'origine du bleu du ciel et du rouge du coucher de soleil, de l'aspect des nuages, du brouillard ou du lait. Le phénomène de diffusion est important lorsque la taille des objets avoisine la longueur d'onde.

Nous présenterons d'abord les différents régimes de diffusion, puis les principaux résultats de Mie pour une sphère, avant de traiter le cas d'une couche diffusante selon le modèle de Kubelka-Munk.

II-2.1. Les différents régimes de diffusion

La diffusion sera dite indépendante lorsque la diffusion totale est la somme des contributions de chacune des particules, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas d'interférence entre les différentes contributions. En effet, la diffusion de la lumière par un corps intervient quasiment tout le temps (les atomes ou molécules sont des éléments étrangers dans le vide de la matière) mais souvent la matière est suffisamment ordonnée pour que la lumière diffusée par les différentes particules s'annule par interférence destructive sauf dans la direction de propagation de la lumière. Macroscopiquement, aucune diffusion n'est observée. Cependant, lorsque la matière est plus désordonnée comme dans les liquides ou les gaz, les phénomènes de diffusion sont visibles. En général, la diffusion est considérée comme indépendante lorsque

la distance entre deux particules est supérieure à trois fois le rayon de celle-ci. Cette hypothèse n'est évidemment absolument pas vérifiée dans les films plastiques puisque les particules se touchent. Elle n'est pas vérifiée non plus lorsque la "transformée" de Kubelka-Munk, que nous présenterons plus loin, est appliquée à une poudre compactée. Pourtant, cette méthode donne des résultats tout à fait cohérents. Il est possible de voir la matière soit comme une poudre compactée dans un peu d'air, soit comme de l'air dispersé dans un matériau. Du point de vue de la diffusion, ces deux approches sont équivalentes. Aussi, nous considérerons malgré tout une diffusion indépendante.

Mie avait limité son calcul à la diffusion simple. C'est-à-dire qu'il avait considéré que la lumière qui avait été diffusée par une particule n'interagissait pas avec une deuxième particule. Cela peut être satisfaisant dans certains milieux dilués mais pas dans notre cas. On parle alors de diffusion multiple. La résolution mathématique à partir des équations vectorielles de Maxwell devient alors extrêmement compliquée. Il est préférable de traiter le problème soit par la méthode de Monte Carlo, soit par la théorie du transfert radiatif. Cette dernière théorie consiste à faire un bilan des flux sur une "tranche" de la couche diffusante. Ces bilans peuvent être plus au moins complexes. Il est possible de discrétiser l'espace en un grand nombre de directions et de considérer le flux dans chacune de celles-ci. C'est la méthode à N flux. Un second choix est de ne faire intervenir que les flux spéculaires et diffus totaux dans le sens de la propagation de la lumière et dans le sens opposé. L'information angulaire est alors perdue. C'est la méthode à 4 flux. Elle est particulièrement adaptée aux mesures en sphère d'intégration. Nous avons utilisé cette méthode au Laboratoire d'Optique des Solides pour modéliser la réflexion de films de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Enfin, l'approximation la plus simple consiste à ne considérer que les flux totaux dans chacune des deux directions. Cette méthode dite à 2 flux a été proposée par Kubelka et Munk^[72] en 1931. Nous avons utilisé cette méthode pour prédire le comportement des matériaux en poudre car les expressions simples peuvent être calculées par un logiciel de mathématique disponible facilement.

II-2.2. Diffraction de la lumière par une sphère

Le calcul de la diffraction de la lumière par une sphère est très complexe^[64,71]. Nous nous contenterons de donner les résultats que nous aurons à utiliser pour le modèle à 2 flux.

Lorsqu'une onde électromagnétique arrive sur un corps étranger au milieu de propagation de petite taille, deux phénomènes vont avoir lieu : la propagation dans ce corps, qui peut donner lieu à de l'absorption comme pour un matériau macroscopique, et de la diffusion, c'est-à-dire une dispersion de la lumière dans toutes les directions de l'espace. Un des problèmes de la diffusion est de connaître la distribution angulaire du flux diffusé. Cependant comme nous n'aurons à utiliser que des modèles à 4 ou 2 flux, nous nous contenterons d'introduire un facteur de diffusion vers l'avant (voir §II-2.3).

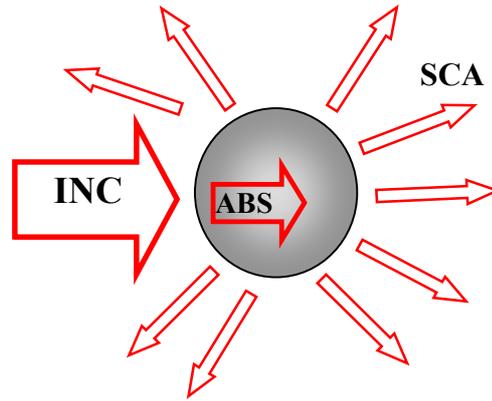


figure 2-13 Schéma de principe de la diffusion d'une onde incidente par une particule illustrant les faisceaux absorbé et diffusé (SCA pour "scattering" ou diffusion).

Considérons une particule sphérique de rayon a d'indice n_p dans un milieu d'indice n_m ; plusieurs facteurs vont être importants dans ce modèle :

- le paramètre de taille $x_t = \frac{2\pi}{\lambda} n_m a$, sans dimension, est un paramètre d'échelle ;
- le rapport des indices $m = \frac{n_p}{n_m}$, grandeur également sans dimension ;
- le nombre de particules par unité de volume ρ_p : $\rho_p = \frac{3f}{4\pi a^3}$ où f représente la fraction volumique de particules. Par exemple, pour une poudre compactée, l'empilement des particules est considéré comme proche de l'empilement cubique faces centrées ou hexagonal compact, f sera pris égal à 0,74.

L'intensité du faisceau transmis va être diminuée à la fois par l'absorption et par la diffusion. Les facteurs d'efficacité Q_{abs} et Q_{sca} , représentent la capacité de la particule à réduire l'intensité du faisceau incident par chacun de ces phénomènes. Q_{ext} est défini par la somme des deux facteurs précédemment définis. Le calcul des rapports des flux d'énergie d'extinction et de diffusion sur le flux incident à partir des équations de Maxwell donne^[64,71] :

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n)$$

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (II.20)$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}$$

Dans cette formule, x est le paramètre de taille introduit plus haut et les coefficients a_n et b_n sont définis par :

$$\begin{aligned}
 a_n &= \frac{m.\psi_n(y).\psi_n'(x_t) - \psi_n(x_t).\psi_n'(y)}{m.\psi_n(y).\zeta_n'(x_t) - \zeta_n(x_t).\psi_n'(y)} \\
 b_n &= \frac{\psi_n(y).\psi_n'(x_t) - m.\psi_n(x_t).\psi_n'(y)}{\psi_n(y).\zeta_n'(x_t) - m.\zeta_n(x_t).\psi_n'(y)}
 \end{aligned}
 \tag{II.21}$$

où y est défini par $y=m.x_t$ et ψ' désigne la dérivée de ψ par rapport à x_t . Les fonctions ψ_n et ζ_n sont construites à partir des fonctions de Bessel de première espèce $J_{n+1/2}$ et des fonctions de Hankel de seconde espèce $H_{n+1/2}^{(2)}$ et sont égales à :

$$\begin{aligned}
 \psi_n(x_t) &= \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{n+1/2}(x_t) \\
 \zeta_n(x_t) &= \sqrt{\frac{\pi x}{2}} H_{n+1/2}^{(2)}(x_t)
 \end{aligned}
 \tag{II.22}$$

Nous avons vu comment il était possible de définir des facteurs d'efficacité d'extinction, de diffusion et d'absorption pour une sphère à partir des paramètres caractéristiques de celle-ci tels que son indice ou son rayon. A partir de ces facteurs d'efficacité, nous pouvons remonter à la section efficace définie par le produit du facteur d'efficacité par la surface apparente de la sphère ; par exemple pour la section efficace de diffusion nous avons :

$$C_{sca} = \pi a^2 . Q_{sca} \tag{II.23}$$

La section efficace nous permet enfin de remonter au coefficient intrinsèque. Les coefficients de diffusion et d'absorption intrinsèques, que nous notons respectivement s et k , sont définis par :

$$s = \rho . C_{sca} \text{ et } k = \rho . C_{abs}$$

où ρ est le nombre de particules par unité de volume décrit plus haut.

Ces coefficients calculés pour une sphère nous permettent de prédire la valeur de la réflexion pour une couche diffusante. Mie a continué le calcul dans l'hypothèse de la diffusion simple. Cette hypothèse n'étant pas vérifiée dans notre cas, nous allons continuer le calcul par le modèle de diffusion à 2 flux.

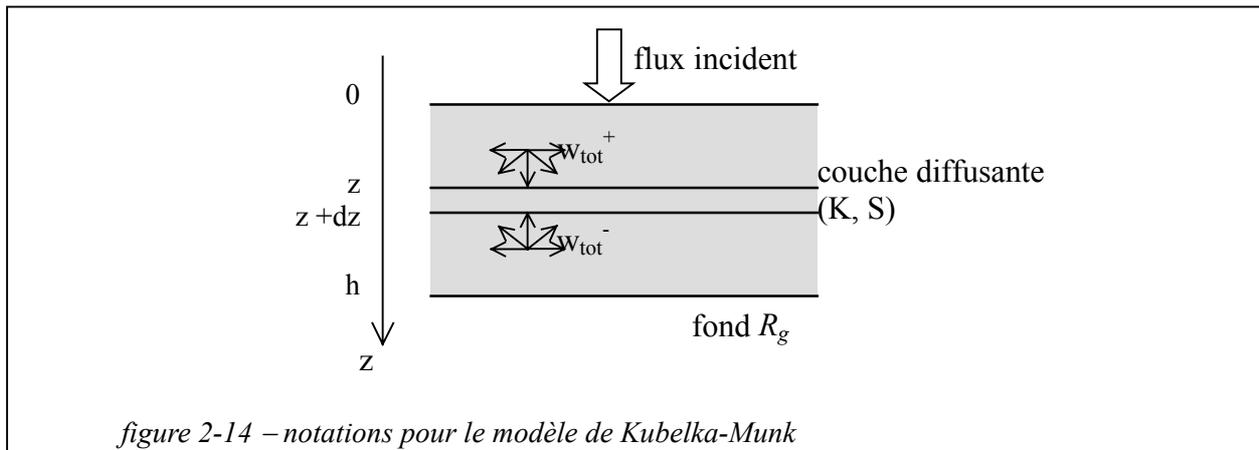
II-2.3. Modèle de diffusion à 2 flux

La résolution de la méthode à deux flux par Kubelka et Munk a l'avantage d'aboutir à des formules complètement analytiques. Si tout aspect angulaire des flux diffus est perdu, ces formules permettent néanmoins de simuler la réflexion d'une couche diffusante et de comprendre son évolution lorsque l'épaisseur de la couche ou le fond sont modifiés.

La méthode de Kubelka-Munk utilise des coefficients de diffusion et d'absorption extrinsèques S et K dont le lien avec les coefficients de diffusion intrinsèque a été proposé par Kubelka :

$$\begin{aligned} K &= \mu.k \\ S &= \mu.s.(1 - \zeta) \end{aligned} \quad (II.24)$$

où μ est un paramètre tenant compte de la distance moyenne parcourue par les flux diffus et ζ correspond au taux de diffusion vers l'avant : il vaut $\frac{1}{2}$ pour une diffusion isotrope. Usuellement on prend μ égale à 2 et ζ égale à $\frac{1}{2}$.



Considérons maintenant une couche diffusante caractérisée par les coefficients de diffusion et d'absorption extrinsèques S et K , d'épaisseur h . Elle repose sur un fond de réflectance R_g . Le bilan des flux diffusés w_{tot} sur une tranche d'épaisseur dz permet d'établir le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{dw_{tot}^+(z)}{dz} = -(K + S)w_{tot}^+ + Sw_{tot}^- \\ \frac{dw_{tot}^-(z)}{dz} = -(K + S)w_{tot}^- + Sw_{tot}^+ \end{cases} \quad (II.25)$$

Ce système peut alors être réduit à une seule équation en posant $r = w_{tot}^- / w_{tot}^+$. On obtient alors : $-dr = (S.r^2 - 2.(K+S).r + S) dz$. Cette dernière équation est résolue en posant les conditions aux limites suivantes :

- en $z = 0$, $r = R$, facteur de réflexion recherché ;
- en $z = h$, $r = R_g$, facteur de réflexion du fond, sur lequel est déposé le matériau étudié.

On obtient finalement :

$$R = \frac{1 - R_g (A - B \cdot \coth(B.S.h))}{A - R_g + B \cdot \coth(B.S.h)} \quad (II.26)$$

avec :

$$A = \frac{K + S}{S} \quad (II.27)$$

$$B = \sqrt{A^2 - 1}$$

Nous pouvons alors calculer R à l'aide d'une fonction analytique simple. L'influence de l'épaisseur, du fond, de la nature du matériau ou de la taille des inclusions peuvent facilement être simulées.

Si l'épaisseur de l'échantillon est grande devant la distance d'interdiffusion (h tend vers l'infini), l'expression précédente se simplifie. La réflexion prend alors la valeur R_∞ égale à :

$$R_\infty = A - B = 1 + \frac{K}{S} - \left(\frac{K^2}{S^2} + 2 \frac{K}{S} \right)^{1/2} \quad (II.28)$$

avec K et S les facteurs d'absorption et de diffusion, présentés dans le paragraphe II-2.2, que l'on peut calculer avec la théorie de Mie. Signalons que le succès de la théorie de Kubelka-Munk est dû à cette formule ou plutôt à sa réciproque à savoir :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (II.29)$$

Cette formule permet en effet à partir d'un simple spectre de réflexion diffuse d'un matériau en poudre d'obtenir le rapport du facteur d'absorption extrinsèque K au facteur de diffusion extrinsèque S. S est souvent considéré comme constant (ce qui est vérifié si le diamètre des particules est supérieur à deux fois la longueur d'onde). Cela permet alors de trouver avec une bonne précision le gap optique^[61] ou d'étudier l'influence d'inclusions dans une matrice.

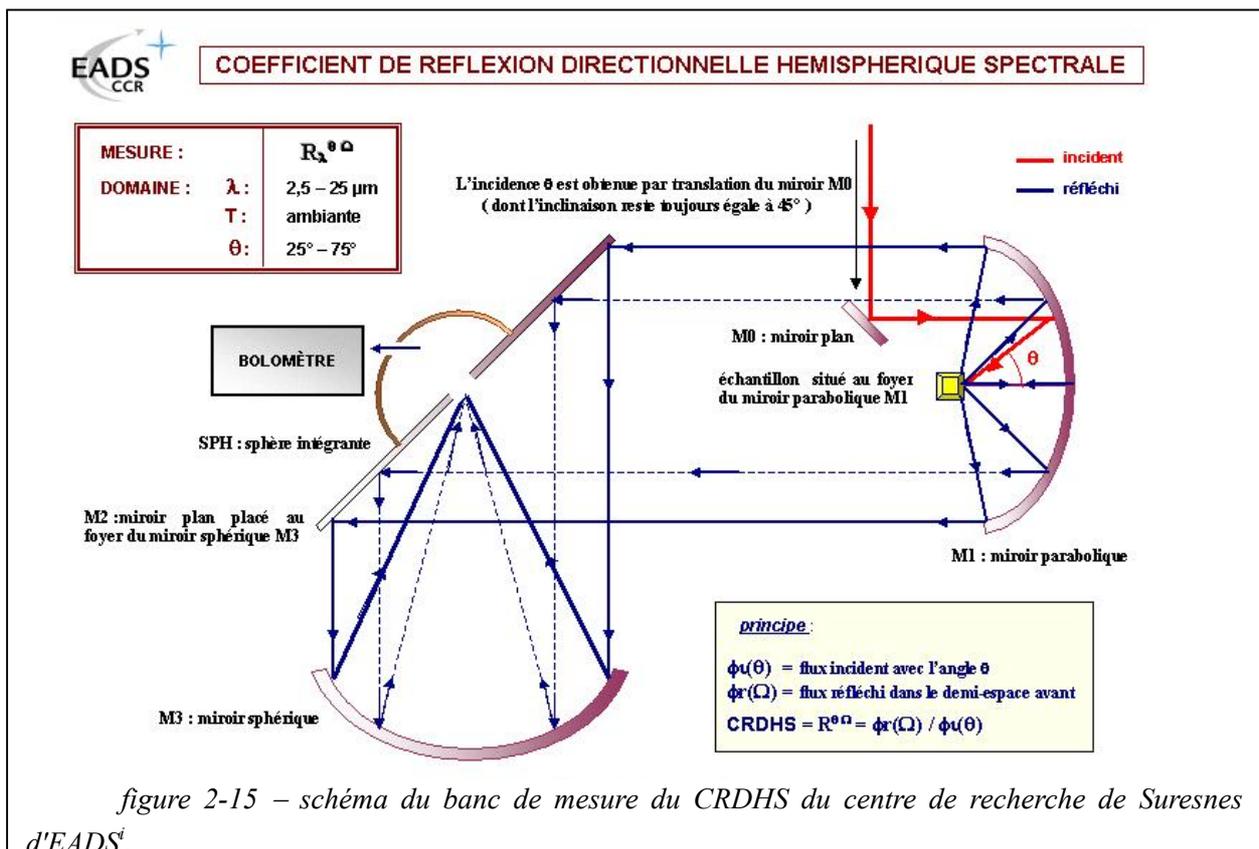
Pour conclure, le calcul de la réflexion d'une couche diffusante n'est pas aisé et ne se fait qu'avec beaucoup d'approximations. Certaines, telle que la diffusion indépendante, sont peu justifiables. Cependant le modèle donne de très bons résultats qualitatifs et permet de prévoir l'allure et le niveau de réflexion pour une couche contenant des inclusions sphériques de tout matériau de n'importe quelle taille. Le programme (en annexe), réalisé sur le logiciel Mathematica, utilise les relations présentées dans ce paragraphe. Son emploi nous a permis de comprendre qualitativement le comportement de nos films.

II-3. Mesure des propriétés optiques et électroniques

Nous allons dans cette partie présenter les appareils de mesure des propriétés optiques et électroniques des poudres.

II-3.1. Mesure de la réflexion

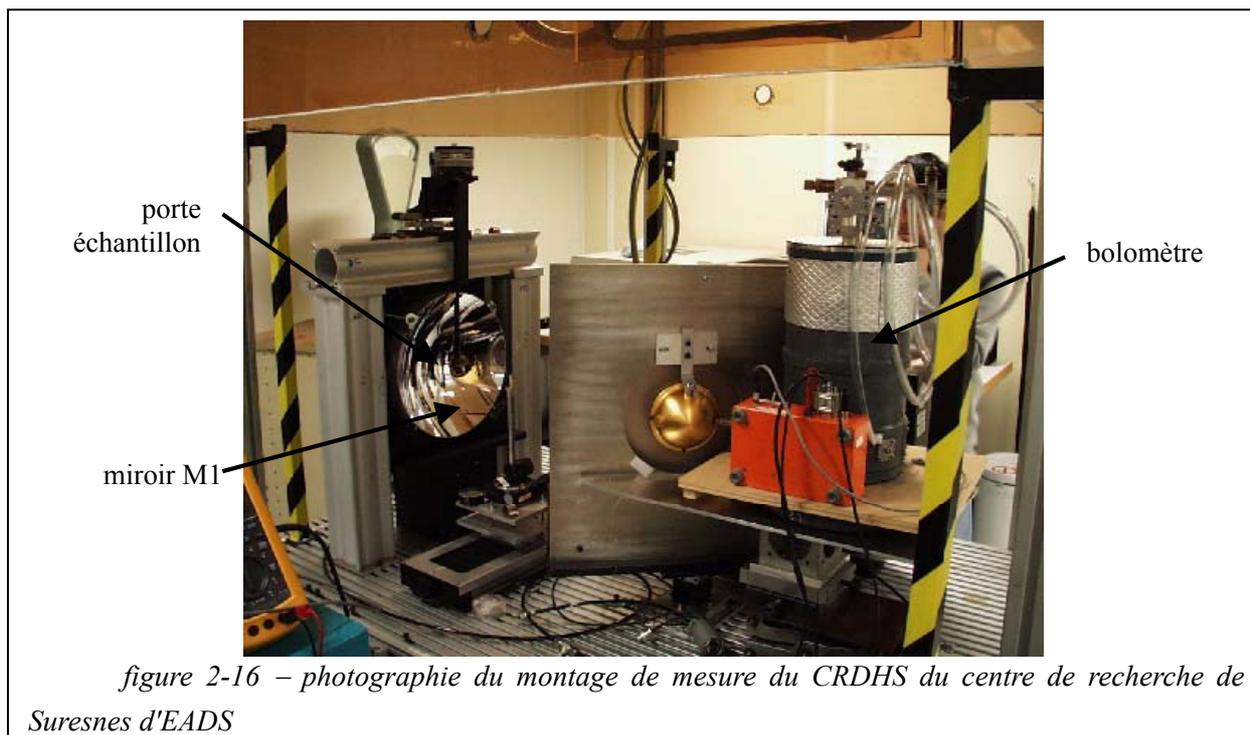
Un solide est généralement éclairé dans toutes les directions de l'espace mais est observé selon une seule direction. Les appareils de mesure doivent donc adopter la même géométrie. Toutefois, ils sont le plus souvent configurés pour éclairer l'échantillon selon une direction et faire la mesure de réflexion sur toutes les directions grâce à des miroirs hémisphériques ou des sphères d'intégration. Mais, grâce au principe de retour inverse de la lumière, la mesure est identique. Dans l'infrarouge, il est courant de parler de mesure de CRDHS pour coefficient de réflexion directionnelle hémisphérique spectrale, si la lumière incidente arrive selon une direction et que la lumière réfléchie est collectée sur un hémisphère, ou CRHDS pour l'autre configuration.



La caractérisation des performances optiques a été effectuée dans le visible et le proche infrarouge (0,25-2,5 μm) grâce aux spectromètres CARY 5E (au LCAES) et Brucker

¹ Le schéma a été réalisé par Yohan Duval

EQUINOX (au CCR de EADS). Dans les deux appareils, un faisceau issu d'une lampe avec un filament de tungstène ou d'une lampe au deutérium pour les courtes longueurs d'onde est rendu monochromatique après une réflexion sur un réseau. L'échantillon placé à un bord de la sphère d'intégration reçoit le faisceau incident avec un angle d'incidence de $3^{\circ}20'$ pour le Cary et de 20° par rapport à la normale pour l'EQUINOX. La sphère d'intégration recueille l'intégralité du rayonnement réfléchi. Il est possible d'enlever la partie spéculaire de la réflexion si besoin. Ces appareils sont étalonnés avec une référence Spectralon qui présente une réflectivité de 98 %.



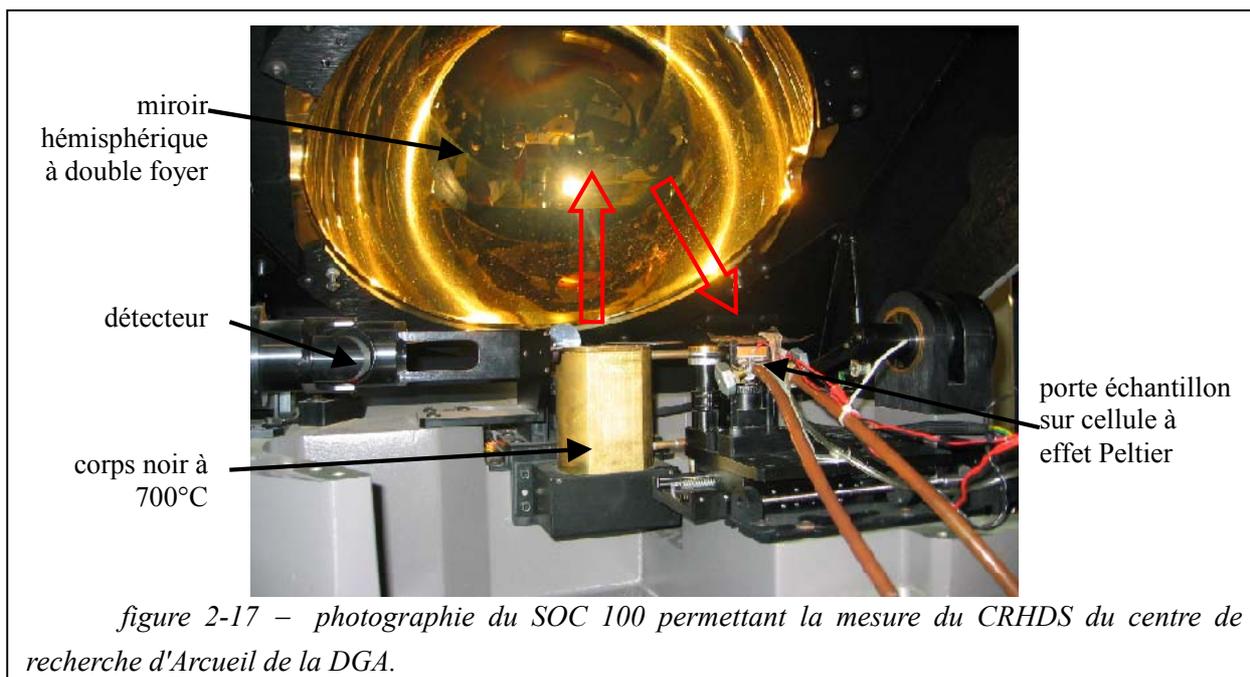
Deux bancs de mesure dans l'infrarouge ont été utilisés. Le banc de mesure monté au CCR de Suresnes d'EADS permet de mesurer le CRDHS de l'échantillon. Le schéma du dispositif de mesure est présenté sur la figure 2-15. Un premier miroir permet de régler l'angle d'incidence d'un faisceau provenant d'un spectromètre Brucker (nous avons choisi un angle de 25°). Le miroir hémisphérique au foyer duquel est placé l'échantillon renvoie le faisceau réfléchi "à l'infini". Un dernier miroir sphérique va permettre de concentrer le faisceau sur le détecteur de type bolomètre. Le spectromètre Magna IR 860 (Nicolet, Thermo-Optek) avec l'extension Soc 100 (Surface Optics Corporation) (figure 2-17) disponible au centre technique d'Arcueil de la DGA, permet quant à lui de mesurer le CRHDS de l'échantillon puisque la source est un corps noir chauffé à 700°C . La lumière émise est focalisée grâce à un miroir à double foyer. Un des foyers est placé au niveau de la source, tandis que l'autre est placé au niveau de l'échantillon. Le détecteur recueille la lumière réfléchi selon une direction réglable (10° le plus souvent). Les porte-échantillons utilisés ne sont pas toujours adaptés aux poudres.

Ainsi la plupart des mesures auront été réalisées sur des films plastiques contenant le matériau à étudier.

II-3.2. Mesure de l'absorption

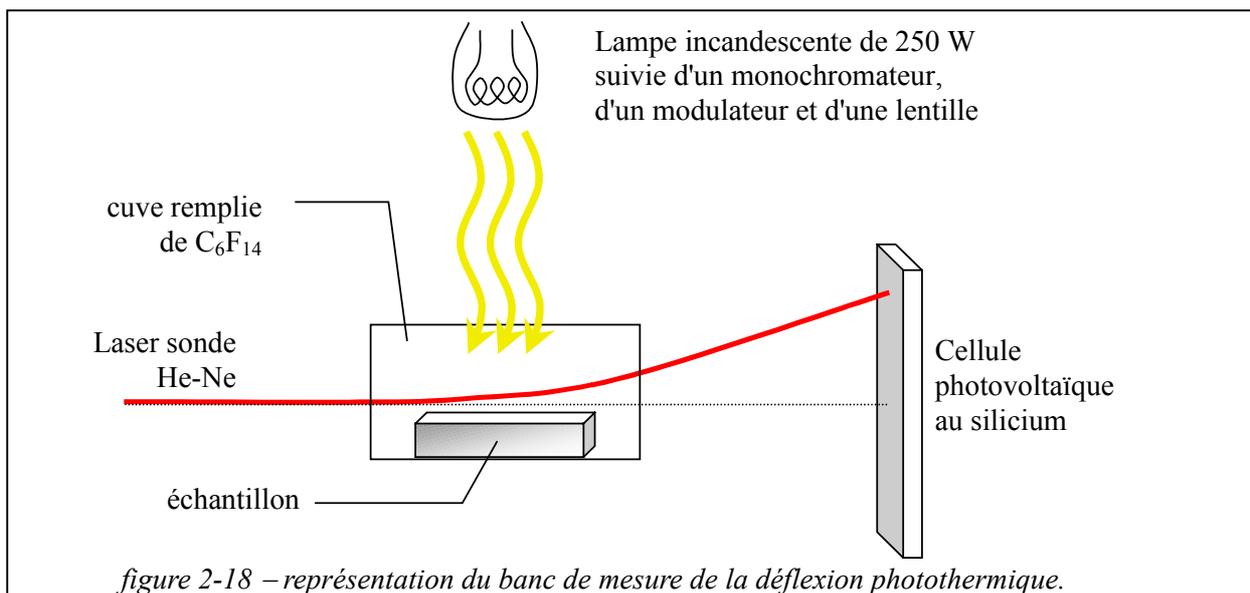
Au cours de ce travail, nous avons été amenés à mesurer l'absorption de poudres. L'absorption sur poudre est une donnée très difficile à obtenir du fait de la diffusion. Si la transformée de Kubelka-Munk permet d'obtenir le rapport K/S à partir d'une simple mesure de réflexion, elle ne permet pas de s'affranchir de la diffusion.

Deux méthodes seulement permettent de mesurer l'absorption de façon précise. La première consiste à mesurer les indices optiques par ellipsométrie. Nous avons vu qu'il était possible, à partir de l'indice de réfraction, de calculer les facteurs de réflexion, transmission et absorption. La mesure nécessite de disposer d'une pastille de rugosité de surface très faible de façon à avoir une bonne qualité optique. Cependant, la méthode nécessite une préparation d'échantillons de très faible rugosité. Ce qui n'est pas facile ; c'est pourquoi nous avons préféré la mesure par déflexion photothermique.



Le mesure de déflexion photothermique consiste à éclairer un échantillon placé dans un liquide présentant un fort gradient d'indice en fonction de la température tel que CCl_4 ou C_6F_{14} . Si le matériau est absorbant pour la longueur d'onde du faisceau incident, sa température va augmenter. La chaleur est transmise au liquide et induit un gradient d'indice de réfraction à partir de la surface de la couche. Ce gradient d'indice défléchit un faisceau laser sonde rasant la surface de l'échantillon. La déviation du faisceau sera fonction de l'absorption (figure 2-18). Un détecteur de position photosensible transforme cette déflexion en un signal électrique. Cette technique est très sensible et non destructive. Toutefois, le faisceau sonde

devant passer très près de l'échantillon, la surface de celui-ci doit être plane. Les échantillons en poudre doivent donc être pressés sous forme de pastille. Les mesures de déflexion photothermique ont été réalisées au Laboratoire de la Matière Condensée d'Amiens.

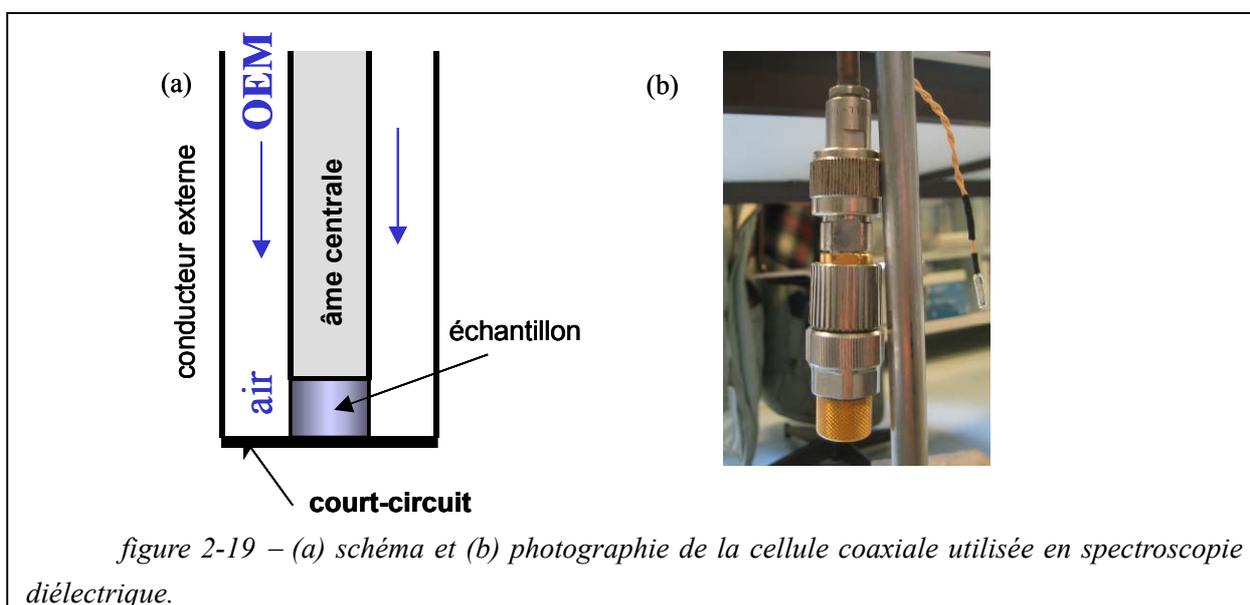


II-3.3. La spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique à large bande est l'étude de l'interaction d'un matériau avec un champ électrique variable dans le temps. La réponse ou polarisation, qui en résulte, est exprimée par la permittivité dépendante de la fréquence. Cette polarisation caractérise l'amplitude et l'échelle de temps des fluctuations de densité de charge à l'intérieur du matériau. De telles fluctuations proviennent de la réorientation de dipôles permanents, de mouvements locaux de charges et de la présence éventuelle d'interfaces internes (joints de grains, interphases ...) bloquant quasiment les charges dans les matériaux polycristallins. Pour des fréquences inférieures à 10^{11} Hz, les fluctuations de densité de charge sont décrites par des relaxations diélectriques selon le modèle de Cole-Cole, dont les échelles de temps correspondent aux temps de relaxation. La spectroscopie diélectrique est donc une technique qui permet d'obtenir de nombreuses informations telles que la conductivité électronique, les transitions ferro-antiferro, la mobilité des moments dipolaires permanents tel que l'eau ... Elle nous permettra de caractériser finement le comportement des électrons dans $WO_3.H_2O$ pour différents taux d'insertion.

Les mesures diélectriques ont été réalisées sur des pastilles de 1,5 mm de diamètre et de moins d'1 mm d'épaisseur. Les faces opposées de la pastille sont recouvertes de laque d'argent afin d'assurer un bon contact électrique avec le dispositif de mesure. La pastille est ensuite positionnée entre l'âme centrale d'un guide coaxial et le court-circuit placé à son extrémité. Cette cellule coaxiale nous permet de déterminer la valeur de l'admittance, $Y=G+iB$. La résistivité et la permittivité complexes de la pastille sont calculées par le logiciel SUPERPOL (développé par le Laboratoire de Génie Electrique de Paris). Les mesures ont été

réalisées sur une large gamme de fréquences de 11 kHz à 10GHz. Entre 45 MHz et 10 GHz, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de réseau HP 85107A, et entre 40 Hz et 100 MHz à l'aide d'un analyseur de réseau HP8751A ou un analyseur d'impédance Agilent 4294. Les spectres sont réalisés à partir de la même cellule de mesure à laquelle sont connectés alternativement les deux analyseurs via un commutateur. Tous les spectres diélectriques sont tracés avec 402 points de mesure. Dans les hautes fréquences, chaque point est une moyenne sur 128 acquisitions et dans les basses fréquences la moyenne à été effectuée sur 8 acquisitions. L'incertitude relative sur la partie réelle de la permittivité est au plus inférieure à 5%, et sur la partie imaginaire inférieure à 10 % sur toute la bande de fréquence. A cela s'ajoute, une incertitude liée à la géométrie de l'échantillon qu'il est difficile de quantifier.



Les spectres de permittivité ϵ sont ensuite convertis en spectres de conductivité (σ) et résistivité (ρ) à l'aide des égalités suivantes :

$$\sigma = i\omega\epsilon_0\epsilon = \frac{1}{\rho} \quad (II.30)$$

Chaque relaxation diélectrique donnera lieu à une relaxation en résistivité. Les diagrammes de résistivité complexe permettent d'obtenir la conductivité moyenne du matériau en s'affranchissant des phénomènes de polarisation aux interfaces. Toutefois, chaque relaxation diélectrique ne donnera pas forcément une relaxation en résistivité, par exemple certains phénomènes purement capacitifs comme la jonction entre la pastille et l'âme centrale du câble coaxial de la cellule ne sont pas visibles en résistivité.

Nous ne présenterons dans ce travail que des spectres de résistivité.

Troisième chapitre : Etude du monohydrate de tungstène, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

I- Les différentes synthèses de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	69
I-1. Présentation structurale	70
I-2. Synthèse de Freedman	71
<i>I-2.1. Protocole</i>	71
<i>I-2.2. Influence de la température du bain</i>	71
<i>I-2.3. Caractérisation structurale</i>	73
I-3. Synthèse de Furusawa	74
<i>I-3.1. Protocole</i>	74
<i>I-3.2. Influence du mûrissement</i>	74
<i>I-3.3. Caractérisations structurales</i>	76
<i>I-3.3.1. Diffraction des rayons X</i>	76
<i>I-3.3.2. Microscopie électronique en transmission</i>	77
I-4. Conclusion	79
II- Mise en évidence et modélisation des propriétés optiques de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	79
II-1. Comportement optique de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans son état initial	79
<i>II-1.1. Modélisation de la diffusion</i>	80
<i>II-1.2. Mise en évidence de la présence de bandes de Reststrahlen</i>	82
II-2. Comportement optique de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lithié	83
II-3. Conclusion	85
III- Insertion électrochimique de Li dans $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	86

III-1. Les différentes phases $\text{Li}_x\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	86
<i>III-1.1. Mise en évidence</i>	86
<i>III-1.2. Evolution des propriétés d'insertion de lithium en fonction de la phase</i>	87
<i>III-1.3. Etude structurale</i>	89
<i>III-1.4. Réduction de l'eau structurale</i>	92
<i>III-1.5. Evolution du contraste dans les différentes phases</i>	94
<i>III-1.6. Conclusion</i>	97
III-2. Etude de la phase alpha	97
<i>III-2.1. Etude des comportements optique et électrochimique de la phase alpha en fonction de la morphologie</i>	97
<i>III-2.1.1. Etude des propriétés électro-optiques</i>	97
<i>III-2.1.2. Optimisation de la morphologie</i>	99
<i>III-2.1.3. Mesures des performances</i>	99
<i>III-2.1.4. Conclusion</i>	101
<i>III-2.2. Etude par DRX de l'insertion de Li dans la phase alpha</i>	102
<i>III-2.3. Origine de la désinsertion incomplète de la phase α dans le cas des plaquettes</i>	104
<i>III-2.3.1. Etude du transfert de charge</i>	104
<i>III-2.3.2. Mesure du coefficient de diffusion des ions Li^+</i>	105
<i>III-2.3.3. Influence de l'addition de carbone</i>	106
III-3. Conclusion	107
IV- Etude du comportement électronique	108
IV-1. Etude du matériau à l'état initial	108
IV-2. Etude du matériau à l'état lithié	111
IV-3. Conclusion	114
V- Bilan de l'étude de $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	114

Comme nous l'avons vu, les systèmes électroactifs utilisent majoritairement la forme non hydratée de l'oxyde de tungstène : WO_3 monoclinique (m- WO_3). La première utilisation de formes hydratées pour des applications électrochromes est due à Judeinstein et Livage^[19,73]. Des temps de réponse plus courts ont pu être obtenus grâce à un coefficient de diffusion des ions lithium de 10 à 100 fois plus élevé dans l'hydrate (soit $9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dans l'hydrate contre $3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dans WO_3)^[74]. Cela peut s'expliquer par la nature lamellaire de ces hydrates, d'une part, et la présence de molécules d'eau qui seraient impliquées dans le mécanisme de conduction, d'autre part. C. Marcel^[48] a employé, pour les mêmes raisons de cinétique, l'hydrate lamellaire $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans des dispositifs électrochromes utilisant la technologie PLiON. En effet, l'utilisation de poudres de taille micrométrique nécessite d'avoir des coefficients de diffusion du lithium suffisamment élevés afin d'obtenir des temps de commutation intéressants.

Nous avons également choisi d'utiliser le monohydrate de tungstène pour ses qualités cinétiques mais aussi parce que différentes formes de particules peuvent être préparées. Nous présentons tout d'abord les différentes synthèses de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avant de montrer ensuite qu'il possède des capacités de modulation de réflexion ; ses propriétés électro-optiques sont détaillées dans la troisième partie. Enfin, l'étude de la conductivité électronique en fonction de la température va nous permettre de mieux comprendre les résultats obtenus.

I- Les différentes synthèses de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

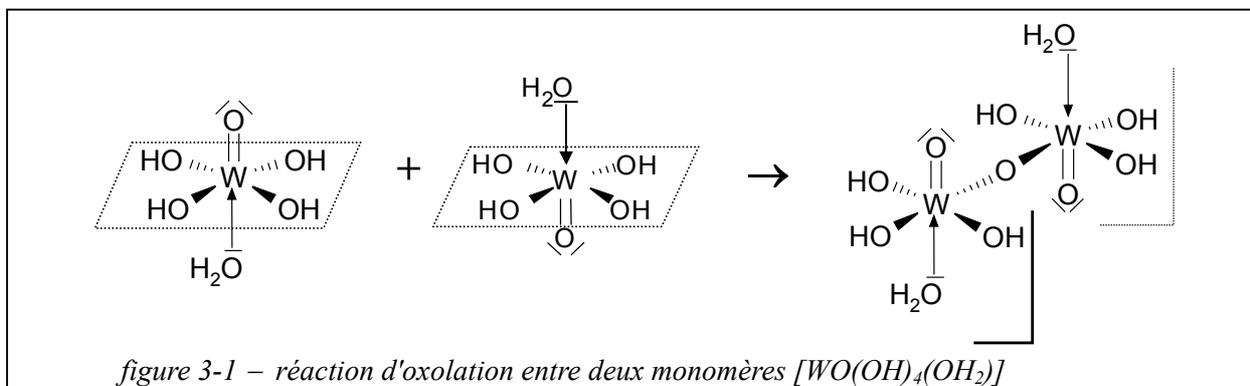
Le monohydrate d'oxyde de tungstène ou tungstite, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, est un minéral formé à partir de l'oxydation de la wolframite ($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$), de la scheelite (CaWO_4) ou d'autres minerais de tungstèneⁱ. La synthèse d'acides tungstiques est mentionnée dans la littérature depuis au moins 1857^[76]. Le terme "acide" était appliqué aux différents précipités obtenus à partir d'une solution acidifiée de tungstate ou de molybdate car ils possèdent des propriétés acido-basiques. C'est grâce aux travaux de Burger^[77] et Morely^[78] que plusieurs phases furent distinguées parmi lesquelles $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Freedman en 1959 proposa des modes

ⁱ Le nom de tungstène vient de l'appellation *tungsten* (signifiant pierre lourde) que les Suédois donnent à la scheelite (du nom du chimiste Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) qui fit la découverte des acides de molybdène et de tungstène). L'initiale du symbole chimique du tungstène, W, correspond au nom d'origine allemande "wolfram" du minéral wolframite dont le tungstène a été extrait pour la première fois par deux frères espagnols : Don Juan-José et Don Fausto. Il faut toutefois signaler que jusqu'au début du XX^{ème} siècle, le symbole usuel était Tu^[75].

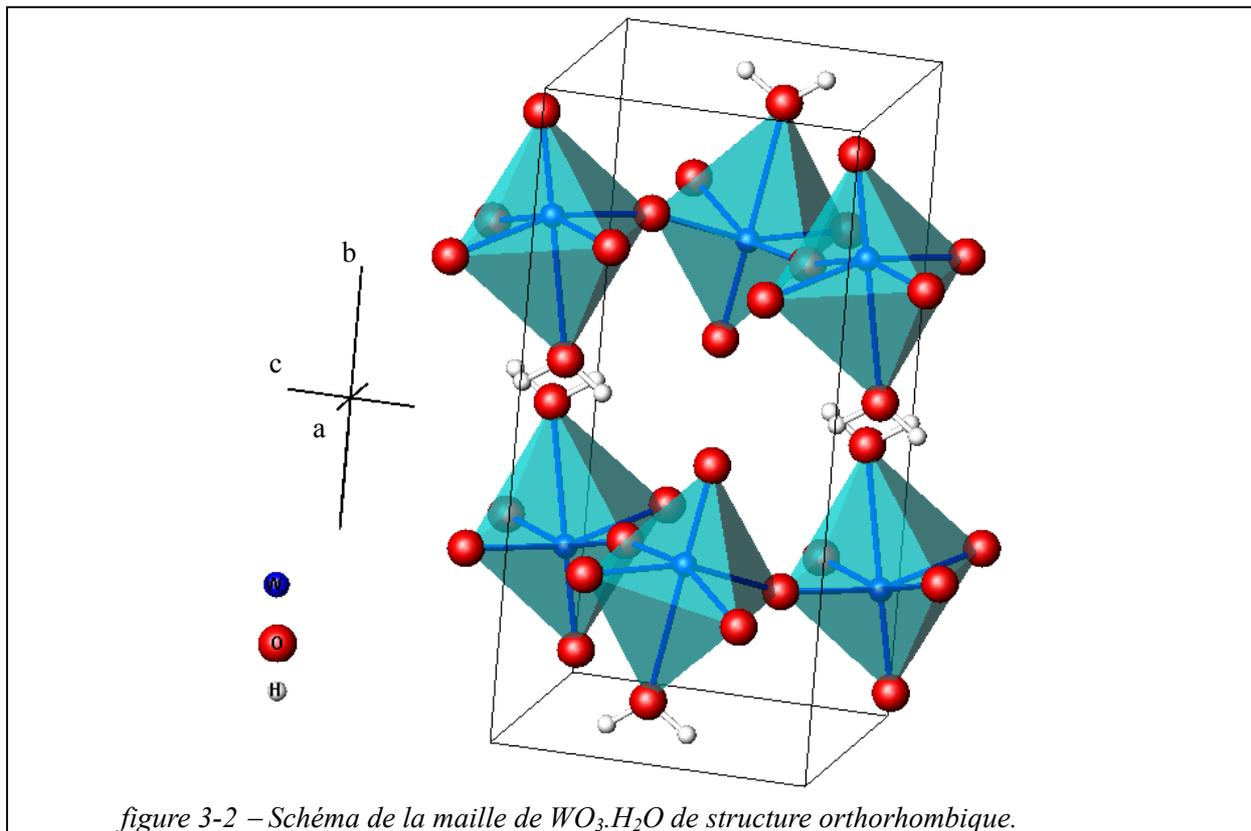
opératoires pour la préparation de chacune de ces phases [79,80]. Il remarqua que leurs propriétés étaient plus proches d'un complexe polynucléaire de taille infinie que d'un acide et proposa l'écriture WO₃.H₂O pour le monohydrate d'oxyde de tungstène au lieu de H₂WO₄ pour l'acide tungstique comme il était d'usage. Parallèlement, une synthèse de WO₃.H₂O à partir de la précipitation d'un gel a été développée par Zocher en 1928^[81]. Cette synthèse a été reprise et améliorée par Furusawa et Hachisu^[82] en 1959. Ces chercheurs travaillaient sur les modèles de solution colloïdale ; il leur fallait donc des particules suffisamment fines pour être soumises au mouvement brownien, mais assez larges pour être observées au microscope. Ce sont deux caractéristiques des particules préparées par la méthode de Zocher, qui permet d'obtenir des particules plus minces que le dixième de micron et de surface environ égale à 4 μm². L'exploration de ces synthèses n'est toujours pas finie puisque des articles de journaux sont encore publiés sur ce sujet^[83,84].

Le monohydrate de tungstène peut également être préparé par synthèse sol-gel. La première synthèse a été rapportée par Chemseddine en 1984^[85] par condensation de l'acide tungstique en milieu aqueux. Il peut également être préparé par la réaction de l'oxychlorure de tungstène WOCl₄ avec un alcool tel que l'alcool isopropylique puis par déshydratation partielle à 120 °C^[86]. Nous ne détaillerons pas cette synthèse.

I-1. Présentation structurale



Dans les synthèses présentés ci-dessus, le monohydrate d'oxyde de tungstène se prépare par précipitation d'une solution acidifiée de tungstate. En milieu aqueux, il se forme le monomère octaédrique [WO(OH)₄(OH₂)], où la molécule d'eau se trouve en *trans* du groupe oxo. La condensation selon cet axe est donc bloquée. L'oxolation assure la croissance bidimensionnelle de feuillets par formation de liaisons W-O-W. La structure obtenue est présentée sur la figure 3-2. Nous pouvons remarquer que les atomes de tungstène ne se trouvent pas au centre des octaèdres mais sont plus proches de l'oxygène formant la liaison oxo. WO₃.H₂O est décrit dans le groupe d'espace Pnmb de symétrie orthorhombique et comporte 4 unités WO₆H₂ par maille. Sa structure ouverte est favorable à l'insertion d'ions tels que l'ion lithium.



I-2. Synthèse de Freedman

La synthèse de Freedman est une méthode rapide de préparation de $WO_3 \cdot H_2O$ par précipitation. Elle permet d'obtenir des particules en forme de pavé et de petite taille.

I-2.1. Protocole

50 mL de $Na_2WO_4 \cdot H_2O$ 1M sont versés goutte à goutte dans 450 mL de HCl 3N. Le précipité jaune est laissé vieillir quelques heures avant d'être récupéré par centrifugation à 4500 tours/min pendant 3 min. Le surnageant est éliminé et la poudre obtenue est lavée à l'acide nitrique ($\approx 3N$) puis à l'acide chlorhydrique ($\approx 3N$) et enfin deux fois à l'eau déionisée^[87].

La température du milieu de précipitation est un facteur important de cette synthèse. Il est possible de former $WO_3 \cdot 2H_2O$ à 25 °C qui pourra ensuite être déshydraté en monohydrate. Si la solution d'HCl est amenée à 100 °C, $WO_3 \cdot H_2O$ précipite directement.

Les lavages successifs à l'acide permettent d'éliminer le sodium de la solution.

I-2.2. Influence de la température du bain

Les particules de $WO_3 \cdot H_2O$ obtenues se présentent comme des petits pavés de taille variable selon la température et la vitesse d'addition de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. Les précipités

comportent une distribution de taille et de forme importante, cependant certaines tendances peuvent être dégagées.

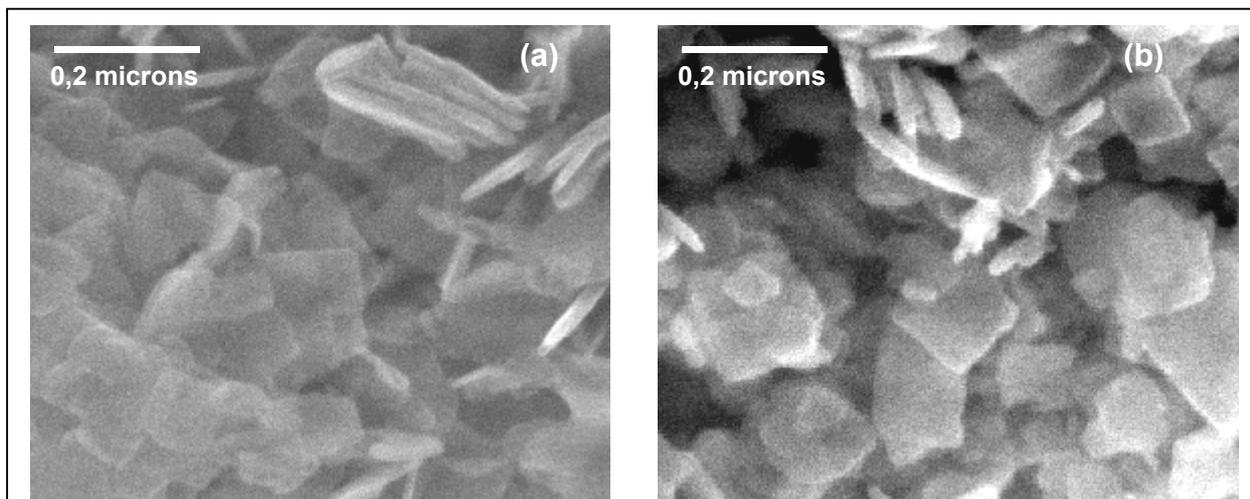


figure 3-3 – Clichés de microscopie électronique à balayage de poudres de $WO_3 \cdot H_2O$ synthétisées par la méthode de Freedman par précipitation à température ambiante (a) et à 100°C (b).

La figure 3-3 montre des clichés de microscopie électronique à balayage obtenus à l'aide d'un microscope Philips FEG XL30 sur une poudre dont la précipitation a été réalisée à température ambiante puis déshydratée en monohydrate à 110 °C et une poudre préparée à 100 °C. Nous pouvons observer que la température du bain a peu d'influence sur la morphologie. Dans les deux cas, les particules présentent une forme de petits pavés dont les côtés varient entre 0,1 et 0,15 μm et d'épaisseur comprise entre 0,025 et 0,040 μm . La figure 3-4 montre que $WO_3 \cdot H_2O$ préparé à 25 °C présentera une cristallinité assez pauvre mais qu'elle augmente lorsque la température du bain se rapproche de 100 °C.

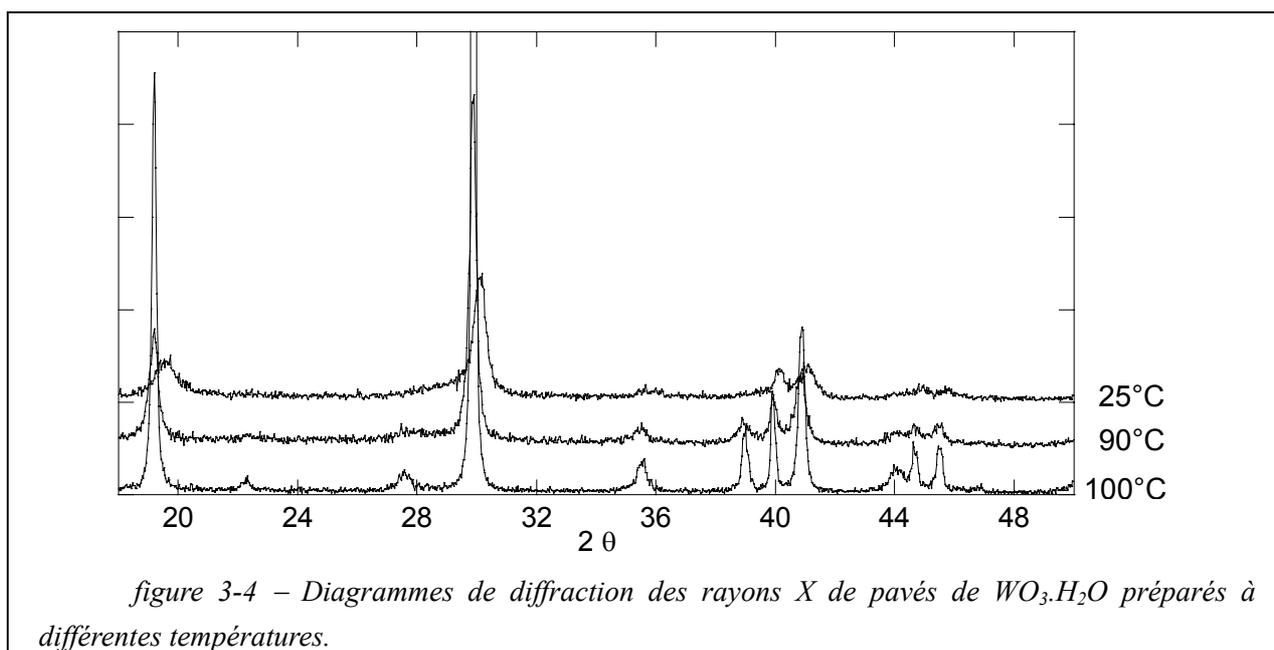
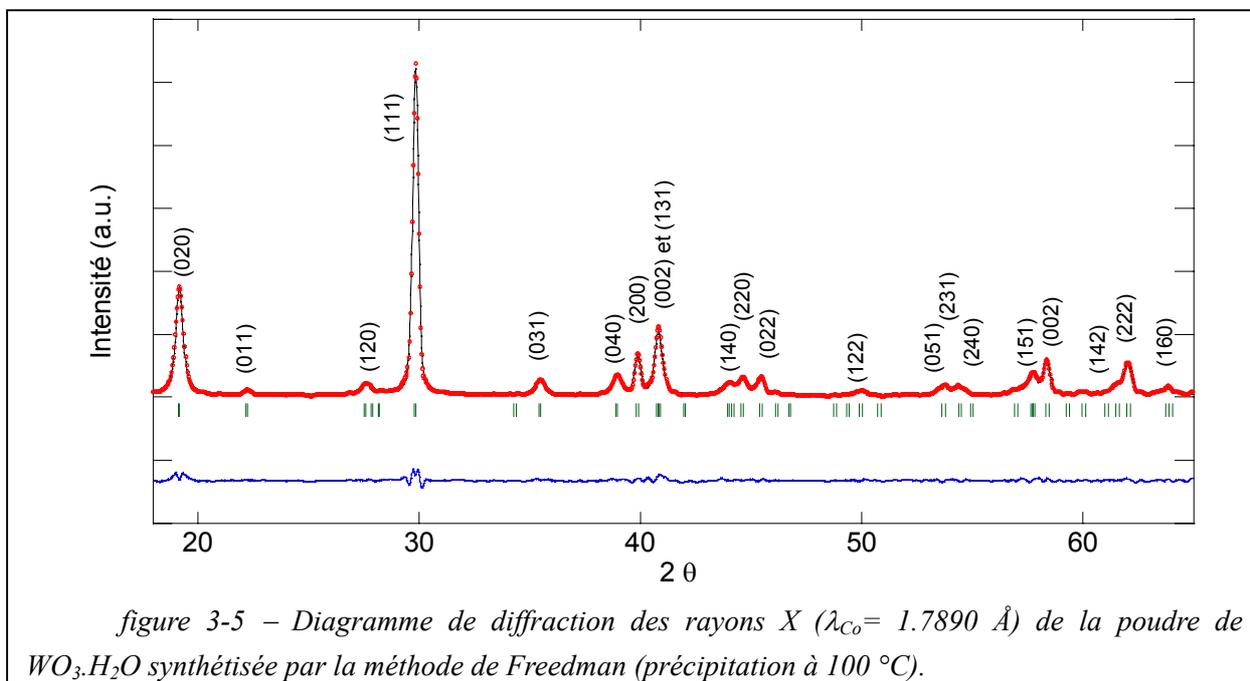


figure 3-4 – Diagrammes de diffraction des rayons X de pavés de $WO_3 \cdot H_2O$ préparés à différentes températures.

Le terme "pavés" désignera par la suite les particules issues de la synthèse par la méthode de Freedman. Nous utiliserons systématiquement des poudres préparées à 100 °C.

I-2.3. Caractérisation structurale



La figure 3-5 présente le diffractogramme de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ préparé dans un bain à 100°C. L'intensité et l'attribution des raies correspondent à celle de la tungstite^[88]. Nous pouvons remarquer que les raies sont assez larges. Par exemple la raie (111) présente une largeur à mi-hauteur en 2θ de 0,42°.

La simulation du diagramme a été réalisée à l'aide du programme Fullprof^[89], qui permet, entre autres, d'ajuster par la méthode des moindres carrés un diagramme théorique au diagramme expérimental à partir du groupe d'espace en fonction des paramètres de maille du composé, les intensités des raies étant laissées libres.

Les paramètres de maille a, b et c obtenus sont égaux à 5,243 Å ($\pm 0,003$), 10,727 Å ($\pm 0,005$) et 5,131 Å ($\pm 0,003$) respectivement. Les longueurs de cohérence moyenne pour chacune des directions sont égales à 0,03 µm selon la direction a (comparée à la valeur de 0,125 µm pour les observations MEB), 0,02 µm selon la direction b (/0,03 µm) et 0,02 µm selon la direction c (/0,125 µm). L'incertitude calculée par le programme Fullprof pour ces valeurs est de 0,05 µm. Il existe une différence entre les longueurs de cohérence observées et ajustées. Nous commenterons cette différence dans le prochain paragraphe.

direction	a	b	c
paramètres de maille (Å)	5,243	10,727	5,131
longueur de cohérence (µm)	0,03	0,02	0,02
taille particules MEB (µm)	0,125	0,03	0,125

tableau 3-1 – tableau récapitulatif des paramètres de taille pour la synthèse de Freedman

I-3. Synthèse de Furusawa

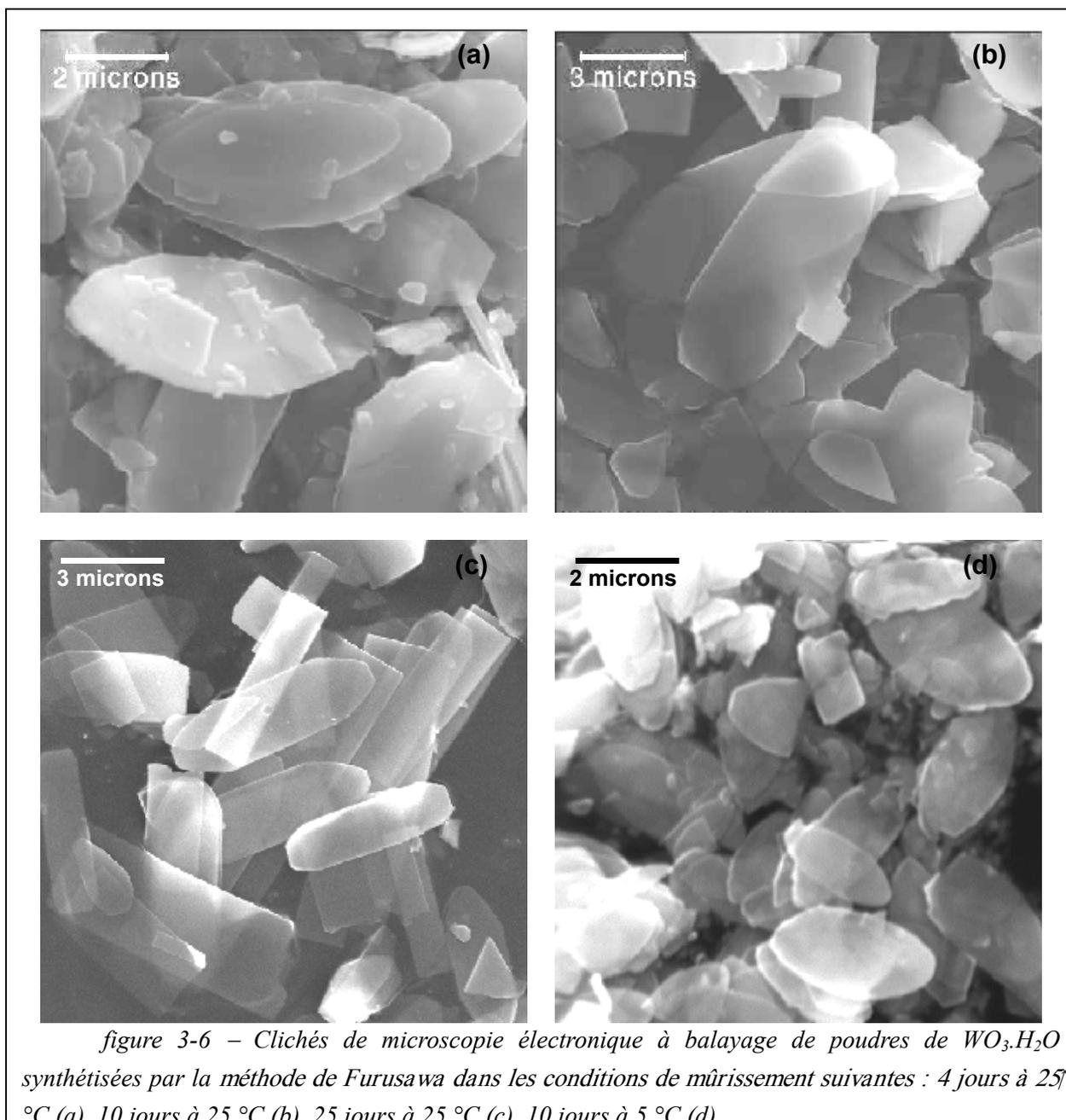
La synthèse de Furusawa repose sur la formation d'un gel d'acide tungstique dans des milieux modérément acides. Elle permet de préparer des plaquettes minces.

I-3.1. Protocole

Pour obtenir 1 g de WO₃.H₂O, 3,5 g de Na₂WO₄.2H₂O sont dissous dans 50 mL d'eau distillée (soit une concentration égale à 0,20 M) puis la solution est refroidie à 5 °C. 25 mL d'acide chlorhydrique 1N (18% en excès par rapport à la réaction équimolaire) préalablement refroidi à la même température sont alors ajoutés d'un seul coup. Le mélange se trouble progressivement et au bout de quelques minutes, il y a formation d'un gel jaune. Ce gel est maintenu une vingtaine d'heures à 5 °C. Il est ensuite lavé : 200 mL d'eau désionisée sont ajoutés au gel, le tout est mélangé soigneusement et centrifugé à 4500 tours/min pendant 3 min. Cette étape est répétée 5 fois afin d'éliminer le plus soigneusement possible le sodium. Toutefois, le lavage doit être mené en moins de 90 min pour éviter la peptisation du gel pendant cette étape. Le processus se poursuit alors avec une étape de mûrissement pendant laquelle le gel lavé est dispersé dans 2 L d'eau désionisée. Des cristaux de WO₃.H₂O se forment peu à peu au fond du cristalliseur^[87]. La taille et la forme des particules obtenues sont fonction du temps et de la température de mûrissement. Ces particules sont ensuite recueillies par filtration et déshydratées en monohydrate dans une étuve à 110 °C. Notons qu'aucune trace de sodium n'a été décelée par EDX, ce qui signifie que les lavages successifs ont été réalisés convenablement.

I-3.2. Influence du mûrissement

La figure 3-6 présente des clichés de microscopie électronique à balayage (réalisés à l'aide d'un microscope Hitachi S2500) de poudres obtenues par la méthode de Furusawa pour différents temps et températures de mûrissement. Sur les clichés (a), (b) et (c), on peut observer des poudres dont le mûrissement a été respectivement de 4, 10 et 25 jours à 25 °C.



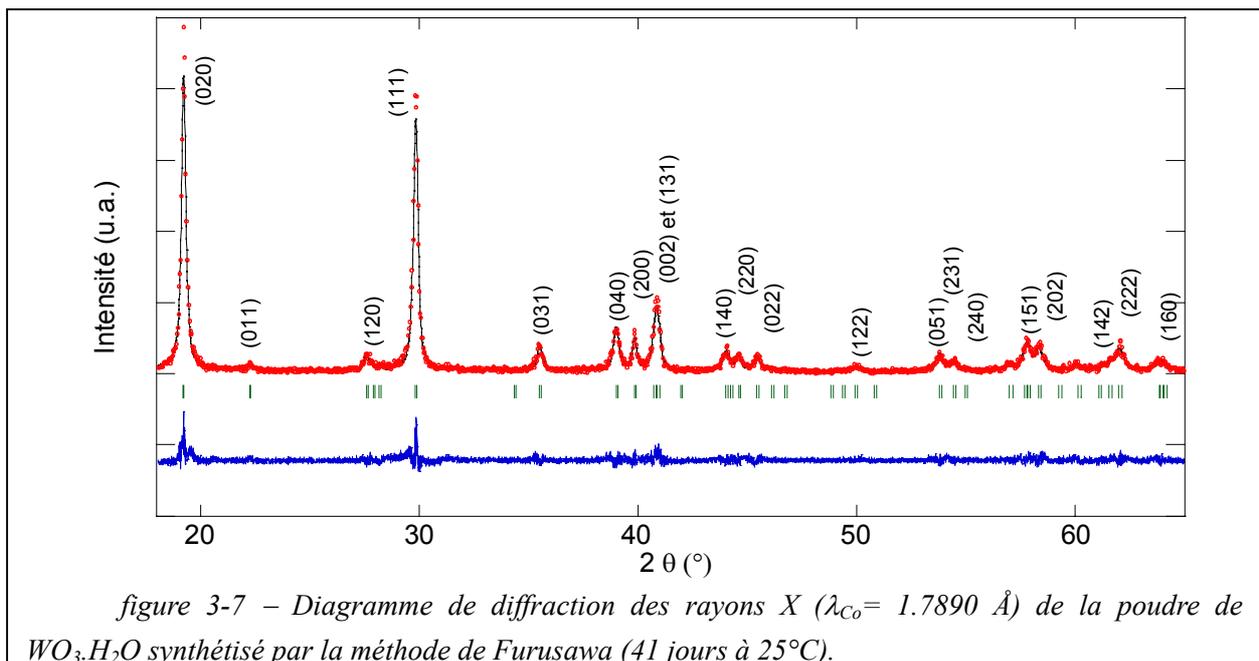
Pour des temps de mûrissement très courts, la matière est répartie entre des petits flocons et des particules de forme ovale. Au bout de 4 jours à 25 °C, celles-ci atteignent une taille d'environ $6 \times 2 \mu m^2$. De plus, la forme des particules évolue avec le temps, de la forme ovale à une forme hexagonale allongée, puis à une forme rectangulaire. Toutefois, la surface n'augmente pas de façon significative. Il y a donc probablement redissolution du bord des plaquettes pour former les angles du rectangle. La dispersion en taille est assez importante pour un temps de mûrissement court, mais elle se réduit au cours du tempsⁱ. L'abaissement de la température permet de faire croître les plaquettes moins vite et d'obtenir ainsi des particules

ⁱ Des mesures de la dispersion en taille par diffusion laser ont été entreprises mais sans succès du fait de la forme en plaquette des particules.

de taille plus petite (figure 3-6d). Lorsque la température de mûrissement atteint 40 °C, la taille des particules ne change pas mais l'épaisseur augmente et la forme rectangulaire peut être obtenue plus rapidement (moins de 12 jours). Vers 60 °C, le produit obtenu comporte une phase identifiée comme étant du $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$. Nous appellerons par la suite "plaquettes" les particules issues de cette synthèse.

I-3.3. Caractérisations structurales

I-3.3.1. Diffraction des rayons X



Le diffractogramme de la poudre de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ préparée par la méthode de Furusawa est présenté sur la figure 3-7. Il peut être comparé à celui obtenu pour les pavés (figure 3-5). Le rapport d'intensité des différentes raies est modifié. La forme en plaquette des particules conduit à une orientation préférentielle très importante. Ainsi la raie la plus intense n'est pas la raie (111) mais la raie (020). De même, les intensités des raies (hkl) avec k élevé sont exacerbées (notamment les raies (140), (051) ...). Le diagramme a également été simulé par le programme Fullprof. Le paramètre b est un peu moins élevé, il atteint 10,712 Å ($\pm 0,007$) (contre 10,727 Å pour les pavés). Les paramètres a et c sont par contre quasiment identiques : a = 5,247 Å ($\pm 0,004$) et c = 5,137 Å ($\pm 0,004$). De plus, les raies sont également très larges. Les longueurs de cohérence calculées sont du même ordre de grandeur que pour les petits pavés : 0,06 µm selon l'axe a (comparée à la valeur de 2 µm déterminée par MEB), 0,03 µm selon l'axe b ($\pm 0,04$ µm) et 0,035 µm selon c ($\pm 0,035$ µm).

direction	a	b	c
paramètres de maille (Å)	5,247	10,712	5,137
longueur de cohérence (µm)	0,06	0,03	0,035
taille particules MEB (µm)	>2	0,04	>2

tableau 3-2 – tableau récapitulatif des paramètres de taille pour la synthèse de Furusawa

La poudre utilisée pour enregistrer le diagramme de la figure 3-7 a "mûri" pendant 41 jours à 25 °C et présente une forme parfaitement rectangulaire. Si certaines particules sont maclées (figure 3-6b en bas à droite), cela ne peut expliquer la faible valeur de la taille des cristallites. Par contre, nous pouvons remarquer sur les clichés de microscopie que la distribution en taille est relativement importante. Les particules les plus petites pourraient contribuer à élargir les raies. Cela explique que les hauteurs des raies ne soient pas parfaitement simulées. Une analyse par microscopie électronique à transmission a été réalisée afin de savoir si d'éventuels défauts cristallins pouvaient être responsables de la faible longueur de cohérence.

I-3.3.2. Microscopie électronique en transmission

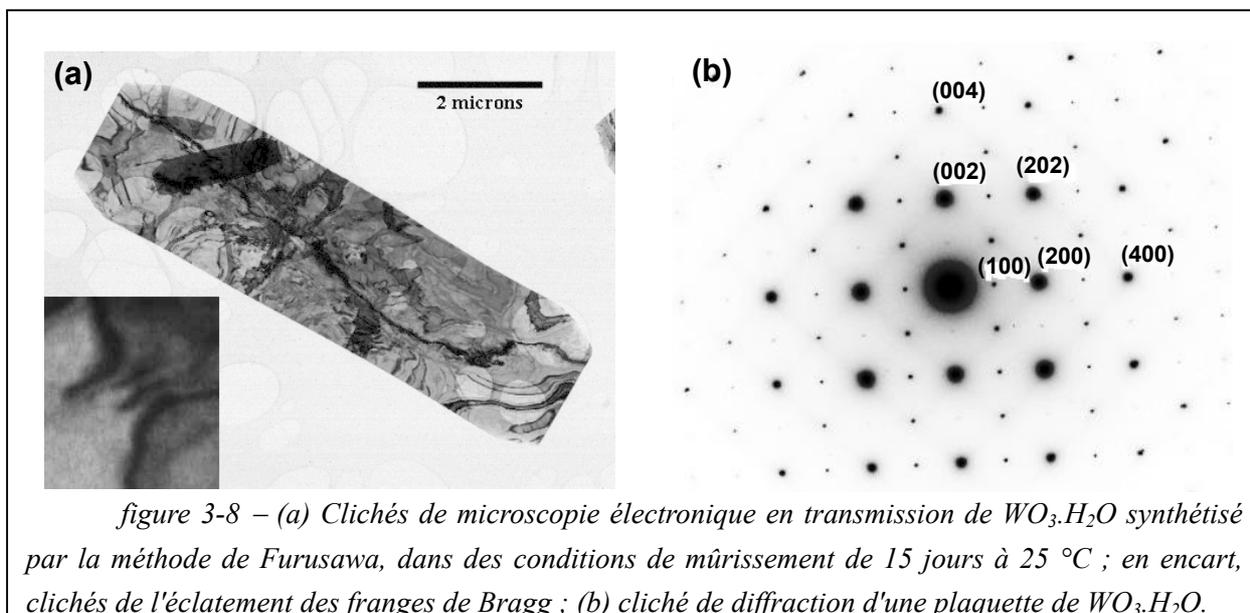


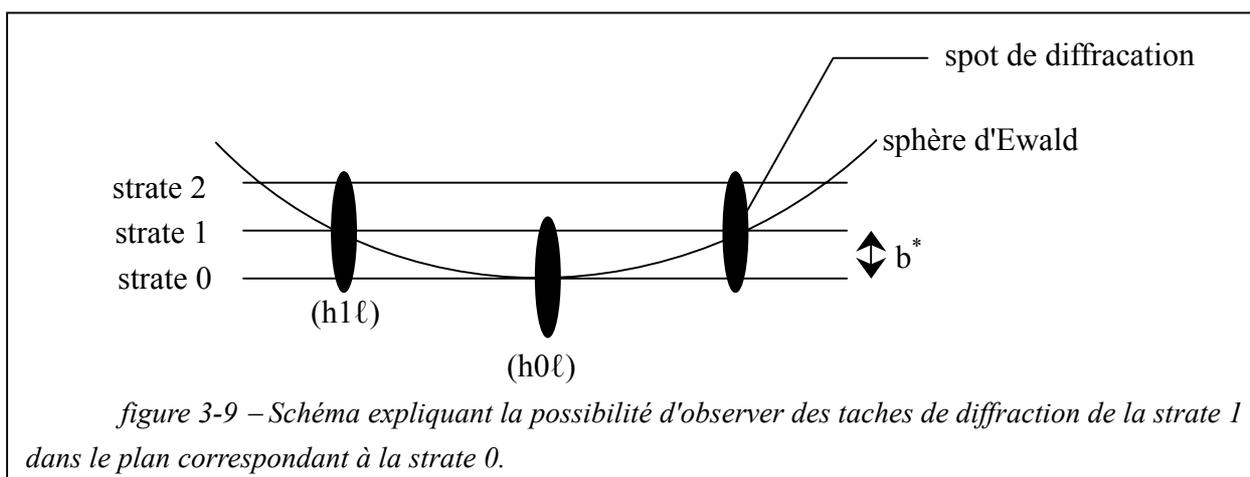
figure 3-8 – (a) Clichés de microscopie électronique en transmission de $WO_3 \cdot H_2O$ synthétisé par la méthode de Furusawa, dans des conditions de mûrissement de 15 jours à 25 °C ; en encart, clichés de l'éclatement des franges de Bragg ; (b) cliché de diffraction d'une plaquette de $WO_3 \cdot H_2O$.

L'analyse par microscopie électronique en transmission a été réalisée par P. Vermaut au laboratoire de Métallurgie de l'ENSCP à l'aide d'un microscope Jeol JEM-100CXII sous une énergie d'irradiation de 120 keV. La figure 3-8a est révélatrice de ce qu'il est possible d'observer. Tout d'abord, on remarque que la plupart des particules sont suffisamment fines pour que le faisceau les traverse. Toutefois certaines particules sont épaisses et donc opaques. L'épaisseur moyenne des particules a été estimée à 0,040 µm.

Les petites particules qu'il est possible d'observer derrière la grande plaquette (figure 3-8a) laissent supposer une distribution de taille assez importante. Cependant la plupart des particules ont une longueur de 5 µm.

Des marbrures peuvent être observées sur les plaquettes. Ces marbrures portent le nom de franges de Bragg ou contours de Bragg et sont caractéristiques de particules parfaitement cristallisées^[90]. Le fait qu'il soit possible de suivre une frange de Bragg d'un bout à l'autre des particules révèle que celles-ci sont monocristallines. Toutefois comme le montre l'encart de la figure 3-8a, les franges de Bragg sont brisées en de nombreux endroits, ce qui est significatif de la présence de dislocations.

La structure monocristalline est confirmée par la forme parfaitement sphérique des spots sur le cliché de diffraction, figure 3-8b. Si la particule était composée de plusieurs cristallites orientées différemment, les spots auraient une forme d'arc de cercle ou de cercle. Ce cliché peut être indexé avec les paramètres orthorhombiques de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ selon l'axe de zone (010). L'axe b est bien perpendiculaire au plan et les valeurs des paramètres a et c sont voisines, comme l'ont indiqué les expériences de diffraction des rayons X. Des tâches, que l'on pourrait attribuer à des réflexions de type $(h0\ell)$ avec $h+\ell=2n+1$, telles que (001) ou (100) normalement interdites par le groupe P_{mnb} , sont visibles sur le cliché de diffraction. La présence de ces tâches ne peut s'expliquer ni par des éléments de symétrie ni par des diffractions secondaires. Elles sont le résultat de la combinaison de deux effets. Tout d'abord, comme b est grand, b^* est faible et les strates (ou zones de Laue) correspondant aux différentes valeurs de k sont proches. Deuxièmement, le spot de diffraction est une transformée de Fourier de l'objet qui diffracte. La forme en plaquette des cristallites conduit donc à un spot très allongé comme un ballon de rugby qui vient intercepter la strate 0. Ces deux effets font qu'il est possible d'observer des tâches d'une strate supérieure. Ainsi à l'emplacement de la tache (100) se trouverait en fait la tache correspondant à la diffraction de la strate 1 : (110) qui, elle, est permise.



A la vue de ces observations, il semble donc que les particules soient effectivement monocristallines (observation de franges de Bragg, cliché de diffraction correspondant à une orientation unique), mais elles présentent un nombre important de dislocations. Celles-ci seraient donc à l'origine de la faible longueur de cohérence calculée par Fullprof. La présence

de dislocations ne peut surprendre si l'on considère que ces poudres sont préparées à 25 °C et que donc les atomes n'ont pas eu beaucoup d'énergie pour former un réseau parfaitement cristallin. A cela pourrait s'ajouter la forte distribution en taille des particules.

I-4. Conclusion

Les synthèses de Freedman et de Furusawa permettent d'obtenir des particules de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de morphologies très différentes. La précipitation d'une solution de tungstate de sodium dans une solution fortement acide permet d'obtenir des pavés d'environ 0,025 μm d'épaisseur et de 0,1 μm de côté. Au contraire, la précipitation à partir d'un gel formé dans un milieu modérément acide permet d'obtenir des plaquettes de 0,04 μm d'épaisseur et de $3 \times 5 \mu\text{m}^2$ de surface dont l'axe b est la direction selon laquelle la taille des particules est la plus faible. Il y a donc un rapport de 1500 entre les surfaces des particules correspondant aux deux morphologies. En dépit de la différence de taille, la cristallinité des deux formes de particules est équivalente notamment du fait de la présence de nombreux défauts tels que des dislocations dans les plaquettes. Des différences éventuelles dans le comportement optique pourront mettre en évidence l'effet de la morphologie.

II- Mise en évidence et modélisation des propriétés optiques de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

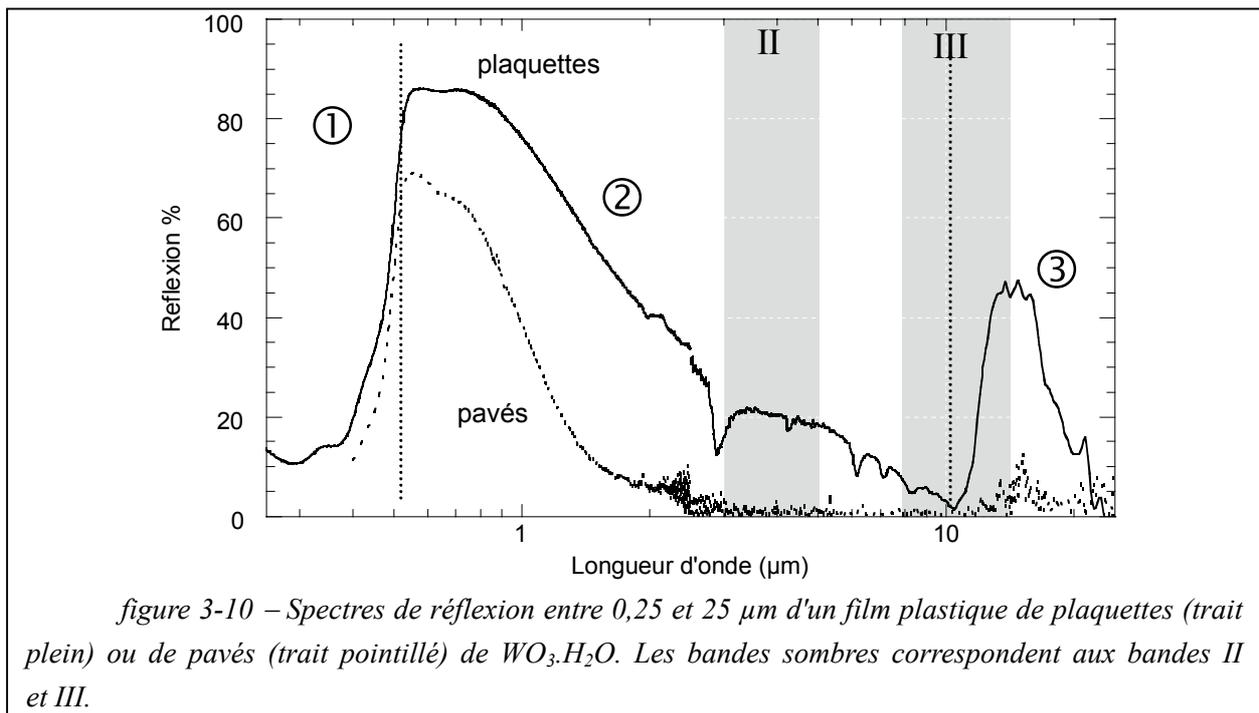
Dans cette partie, nous mettons en évidence le comportement optique de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans son état initial puis dans son état inséré. Nous nous attachons également, chaque fois que cela sera possible, à expliquer les spectres observés en réalisant un ajustement de celles-ci par modèle théorique.

Rappelons que ces mesures, ainsi que les études électrochimiques qui suivront dans la prochaine partie ont été réalisées sur des films de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sans ajout de carbone. Toutefois, un film de carbone est ajouté au dos afin d'assurer un bon contact électrique.

II-1. Comportement optique de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans son état initial

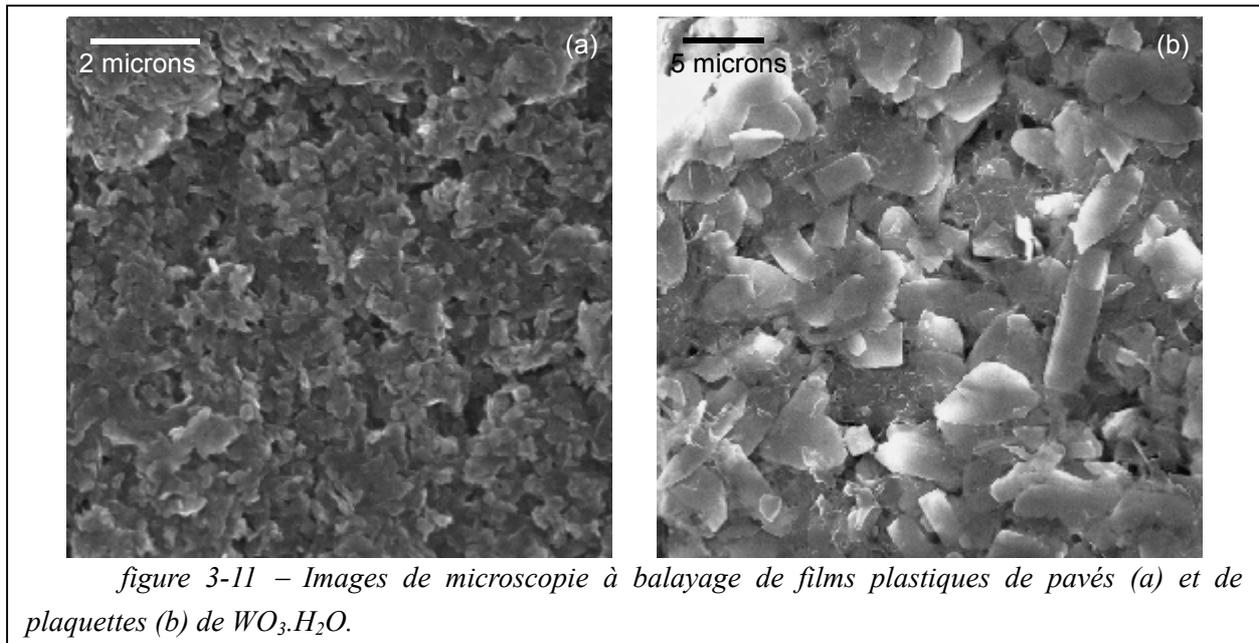
Des mesures de réflexion dans la gamme du proche ultraviolet à l'infrarouge moyen, ont été réalisées sur des films plastiques contenant de la poudre de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ issue de la synthèse de Freedman (pavés) ou de Furusawa (plaquettes). Dans la partie UV, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est peu réflecteur (zone ①). Comme le film n'est pas transparent, le matériau absorbe. Cette absorption est caractéristique d'une transition entre la bande de valence et la bande de

conduction. L'énergie de celle ci donne la valeur du gap optique qui est de 2,44 eV. Après cette absorption, les plaquettes et les pavés atteignent respectivement des réflectivités de 90 % et 70% pour une longueur d'onde voisine de 0,6 μm . Puis pour la longueur d'onde plus grande, la réflectivité décroît (zone ②). Cette décroissance est plus rapide pour les particules de Freedman. Elle s'apparente à un phénomène de diffusion de type Rayleigh (cf. deuxième chapitre §II-2.1). Les pics d'absorption visibles entre 2 et 10 μm sont dus à l'air. La réflexion atteint un minimum vers 10 μm . Au-delà, la réflexion augmente à nouveau (zone ③). Cette augmentation est plus intense pour les plaquettes. Nous montrerons ci dessous que ces bandes sont de type Reststrahlen (cf. deuxième chapitre §II-1.3).

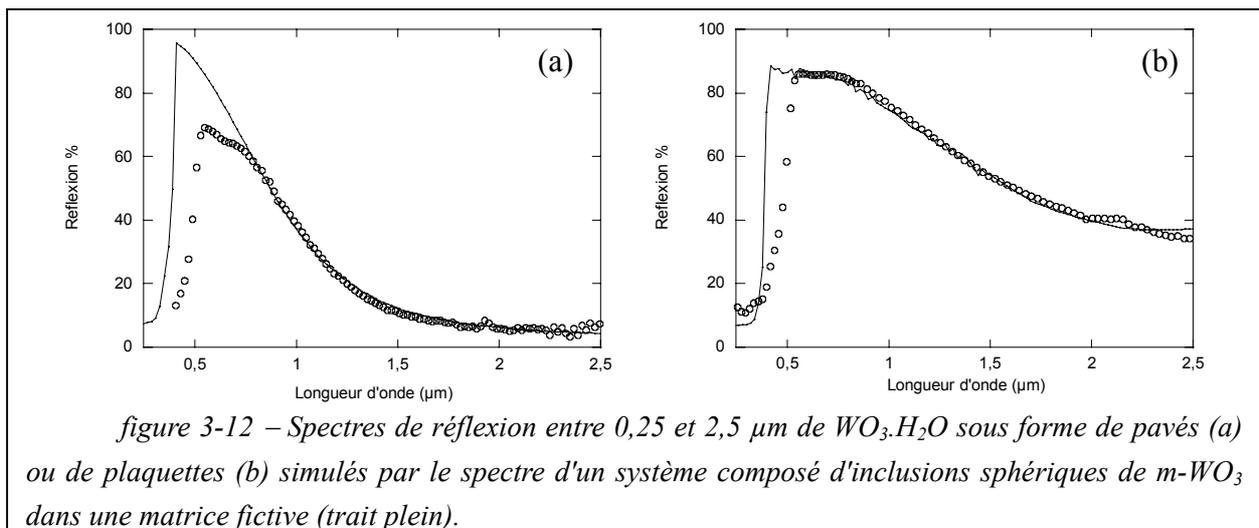


II-1.1. Modélisation de la diffusion

Pour simuler la réflexion de particules sphériques d'un matériau d'indice n_1 dispersé dans une matrice d'indice n_2 , nous allons utiliser le modèle à quatre flux. Même si les images de microscopie électronique à balayage des films plastiques de la figure 3-11 montrent que la structure des films est éloignée de ce modèle, c'est le modèle disponible qui s'approche le plus de la réalité.



Tout d'abord, les particules ne sont pas sphériques mais présentent une forme particulière qu'il est difficile de modéliser. Ensuite, nos particules ne sont pas dispersées dans une matrice homogène mais dans un mélange de polymère et d'air qui représente 10 % et 65 % du volume respectivement. L'indice du milieu fait partie des paramètres d'affinement. De fait, il est égal à 1,1 et 1,4 dans les simulations de la figure 3-12a et de la figure 3-12b respectivement. Par ailleurs, l'indice de réfraction complexe de $WO_3 \cdot H_2O$ n'est pas connu. Nous avons essayé de le mesurer par ellipsométrie mais sans succès. L'indice complexe de $m-WO_3$ ^[91] a donc été utilisé. Or ce composé est blanc et non jaune ; la différence dans la valeur du gap optique a pour conséquence que la chute de réflexion dans l'UV n'a pas lieu entre les mêmes longueurs d'onde pour la courbe expérimentale et la courbe ajustée (figure 3-12).



Malgré tous ces écarts par rapport à la réalité de la couche, les simulations permettent de réaliser un ajustement de la courbe de façon relativement satisfaisante. Ces simulations peuvent être considérées comme une preuve du comportement diffusant des plaquettes. Dans

les deux cas, la concentration volumique en particules est de 25 %, ce qui est en accord avec la réalité. L'épaisseur du film est presque infinie (55 μm). En revanche, la taille des particules diffusantes est beaucoup plus petite que la taille réelle. La courbe de diffusion des pavés est simulée avec des sphères dont le diamètre vaut 0,04 μm (contre 0,15 μm pour la taille réelle). Pour les plaquettes, ce diamètre est égal à 0,5 μm avec une distribution entre 0,2 et 0,7 μm (contre 3-5 μm). Les plaquettes ou les pavés se comportent comme des sphères de taille inférieure à la surface des pavés et des plaquettes. L'écart par rapport à la taille réelle est plus élevé pour les plaquettes. Ceci suggère que cet écart est dû à la forme des particules. Nous utiliserons ce résultat dans la troisième partie pour comparer le comportement optique de poudres de morphologies différentes. Notons enfin que la décroissance de la diffusion se poursuit jusqu'en bande II pour les plaquettes. Cette réflexion, si elle s'avère réduire le contraste, peut être diminuée en employant des particules plus petites comme les pavés.

	paramètres expérimentaux pavés	paramètres ajustés pavés	paramètres expérimentaux plaquettes	paramètres ajustés plaquettes
indice milieu		1,1		1,4
concentration volumique poudre	25	25	25	25
taille particule (μm)	0,15	0,04	3x5x0,04	0,5

tableau 3-3 – paramètres expérimentaux et calculés pour l'ajustement des courbes de diffusion par la méthode à 4 flux.

II-1.2. Mise en évidence de la présence de bandes de Reststrahlen

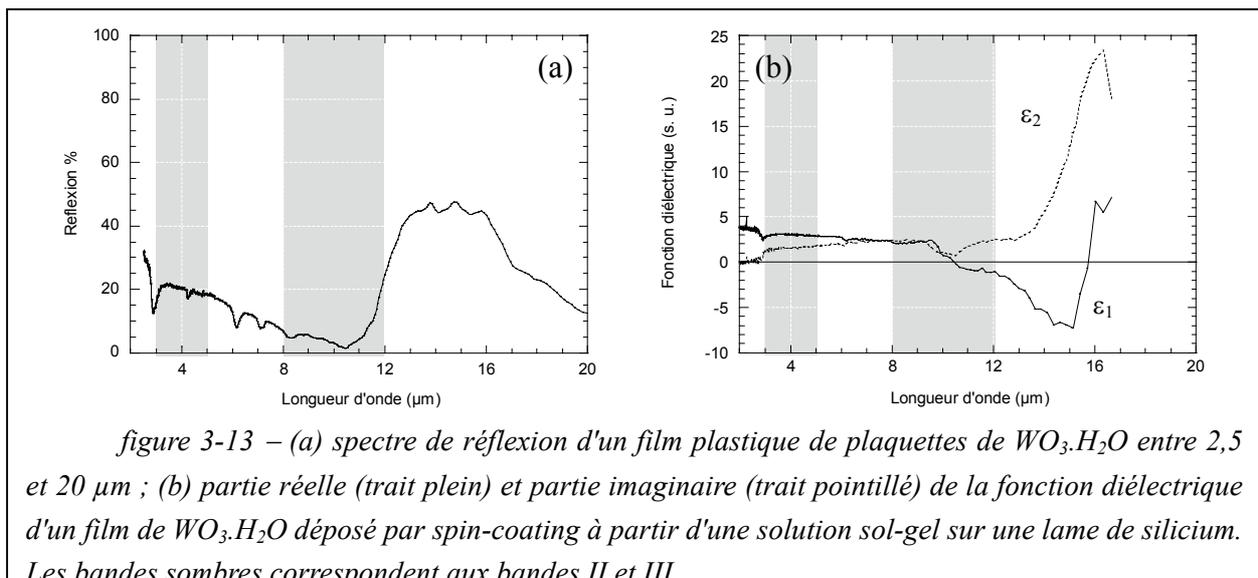
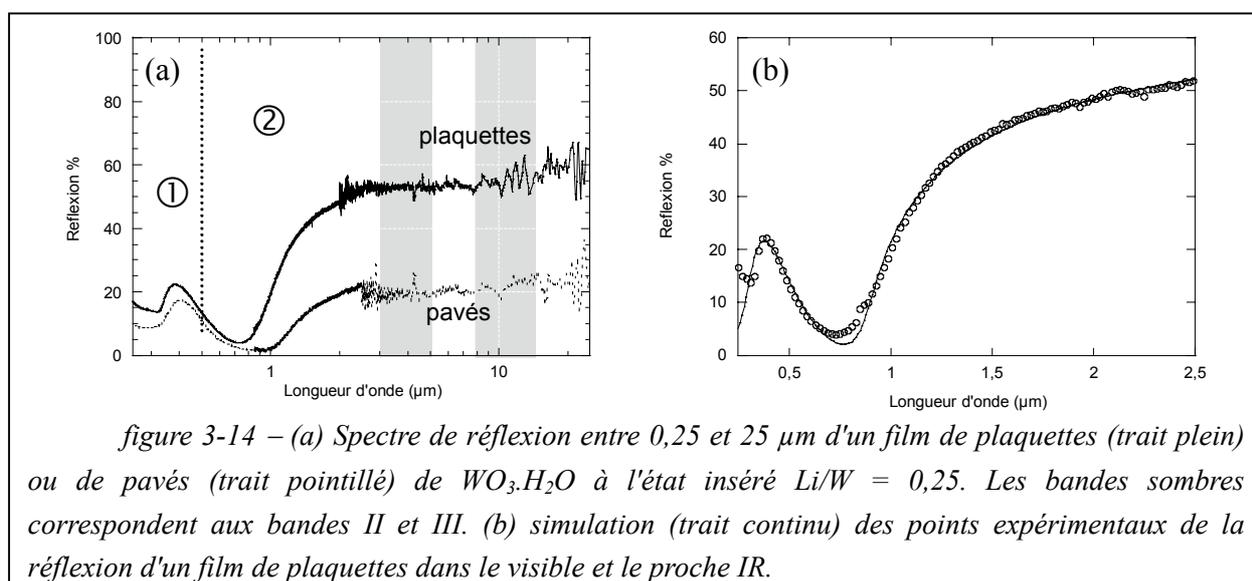


figure 3-13 – (a) spectre de réflexion d'un film plastique de plaquettes de $WO_3.H_2O$ entre 2,5 et 20 μm ; (b) partie réelle (trait plein) et partie imaginaire (trait pointillé) de la fonction diélectrique d'un film de $WO_3.H_2O$ déposé par spin-coating à partir d'une solution sol-gel sur une lame de silicium. Les bandes sombres correspondent aux bandes II et III.

La bande de réflexion située vers $15 \mu\text{m}$ réduit les performances optiques dans la bande III. Il est donc important de connaître sa nature afin d'envisager éventuellement des actions pour diminuer son intensité.

Pour cela nous avons réalisé la synthèse de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par voie sol gel décrite par J. Livage^[86]. La solution colloïdale est déposée sur une lame de silicium par spin-coating. La fonction diélectrique de cette lame a été mesurée par ellipsométrie entre 2 et $17 \mu\text{m}$. La figure 3-13b présente l'évolution de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivitéⁱ. Nous remarquons que dans le domaine de réflexion (en dessous de $10 \mu\text{m}$), la partie réelle de la fonction diélectrique devient négative, tandis que sa partie imaginaire augmente fortement. Ceci montre que l'échantillon présente une absorption intense qui suit le modèle de Lorentz. Dans ce domaine de longueur d'onde, seul un couplage de l'onde avec les vibrations de réseau peut donner une absorption aussi forte. Cette bande peut être attribuée à une bande de type « Reststrahlen ». Habituellement, ce phénomène s'observe sur des monocristaux confirmant ainsi la bonne cristallinité de la poudre et le caractère fortement orienté. C'est pourquoi cette bande est plus intense dans le cas des plaquettes que dans celui des pavés qui montrent une orientation préférentielle moins importante.

II-2. Comportement optique de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lithié



Les spectres de réflexion correspondant à l'état intercalé de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour les deux morphologies de particules sont présentés sur la figure 3-14a. Ces films se dégradant dans l'air, ils ont été préalablement intercalés dans une cellule swagelok (deuxième chapitre § I-2.3), puis transportés dans un sachet hermétique. Les mesures de réflexion ont été réalisées en

ⁱ Le calcul de la permittivité à partir des mesures d'ellipsométrie a été réalisé par Alexis Bourgeois doctorant au LOS, que je remercie.

moins de 3 minutes afin de prévenir la dégradation du film à l'air. L'échantillon a été mesuré une seconde fois immédiatement afin de s'assurer que le spectre n'avait pas changé. Nous avons pu observer qu'il est altéré au bout d'environ 8 min.

Tout d'abord, les spectres obtenus sont différents de ceux de la figure 3-10. Pour les longueurs d'onde supérieures à 2 μm , la réflexion est quasiment constante. Donc les spectres obtenus jusqu'à 2,5 μm pourront nous permettre de prévoir le comportement du matériau dans le MIR.

Les deux composés sont électroactifs. Les pavés présentent une modulation de 20 % en bande II et en bande III. Cette modulation est de 30 % en bande II et 35 % en bande III pour les plaquettes.

Par ailleurs, les deux courbes qui correspondent aux deux morphologies, ont la même allure. Une bande d'absorption (zone ①) se manifeste dans le proche UV précédant une bande de réflexion (qui peut être attribuée à de la diffusion), puis le spectre de réflexion a une forme caractéristique d'un comportement de type Drude : la réflexion augmente rapidement puis reste constante pour les longueurs d'onde les plus élevées (zone ②).

Nous utilisons ici une technologie et un matériau qui sont différents de ceux qui sont utilisés habituellement dans les systèmes électroactifs dans l'infrarouge. Pour comparer les paramètres caractéristiques du modèle de Drude de notre système électro-actif à ceux décrits dans la littérature, nous avons modélisé le spectre du film en le considérant comme un matériau homogène. La fonction diélectrique utilisée est la somme d'un oscillateur de Lorentz, pour modéliser la bande de réflexion vers 0,45 μm ⁱ, et d'un terme suivant le modèle de Drude (cf deuxième chapitre § II-1.3 et II-1.4). Nous avons utilisé le logiciel FilmWizard 6.6.2 (SCI) avec une fonction diélectrique de la forme :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_A^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} - \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega^2 + \frac{\omega}{\tau}} \right) \quad (III.1)$$

L'ajustement permet d'accéder aux paramètres ε_{∞} , $\tilde{E}_p = \hbar\tilde{\omega}_p$, $E_{\Gamma} = \hbar/\tau$. \tilde{E}_p représente l'amplitude de l'oscillation et devra donc être élevé pour avoir un bon contraste. E_{Γ} représente l'amortissement des électrons, il devra donc être faible. L'ajustement n'a pu être réalisé avec succès que pour les particules en forme de plaquette. Le spectre expérimental et sa simulation sont présentés sur la figure 3-14b. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 3-4.

ⁱ Cela ne signifie pas que la bande vers 450 nm correspond à un phénomène physique obéissant au modèle de Lorentz. Ce modèle a été choisi par commodité.

	Film plastique WO ₃ .H ₂ O	Dépot m-WO ₃ 325°C	Dépot m-WO ₃ 440°C
R %	55 %	60 %	> 80 %
ϵ_{∞}	0,57	4,18	6,15
\tilde{E}_p (eV)	1,87	1,99	2,5
E_{Γ} (eV)	0,47	1,18	0,4
Li/W	0,27	0,5	> 0,5

tableau 3-4 – valeurs des paramètres de Drude du film de plaquettes de Li_{0,27}WO₃.H₂O dans sa matrice plastique par rapport aux valeurs publiées par R.B. Goldner sur des couches minces de m-WO₃[25,27].

Tout d'abord la réflectivité de nos films est comparable à la réflectivité qu'il est possible d'obtenir par pulvérisation à 325 °C. ϵ_{∞} représente l'ensemble des contributions situées à plus haute fréquence que le phénomène modélisé. Toutefois, ϵ_{∞} ne devrait pas être inférieur à 1 (permittivité du vide). La valeur obtenue est donc due à la présence de l'oscillateur de Lorentz qui est nécessaire pour mieux simuler la montée de la réflexion (il joue le rôle de la ligne de base) sans avoir réellement de signification physique. L'énergie de plasma écrantée \tilde{E}_p est du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées sur les couches minces. Quant à l'énergie de frottement E_{Γ} , elle est relativement faible. C'est-à-dire que le temps entre deux collisions pour les électrons est long, ce qui montre que la délocalisation des électrons dans Li_{0,27}WO₃.H₂O est comparable à celle des couches minces. Enfin, l'intérêt de ce matériau est qu'il permet d'obtenir une réflexion proche de 55 % en nécessitant un nombre de lithium injecté plus faible : 0,27 contre 0,5 au maximum pour m-WO₃.

II-3. Conclusion

Nous avons montré que WO₃.H₂O sous ses différentes formes présentait des propriétés de modulation de l'infrarouge. L'ensemble des phénomènes optiques de WO₃.H₂O dans son état initial et intercalé avec des ions lithium a été caractérisé. Dans son état initial, WO₃.H₂O présente une absorption de gap optique, un phénomène de diffusion et une bande de Reststrahlen. Ces deux derniers phénomènes peuvent être réduits en diminuant la taille des particules. L'état inséré est quant à lui caractérisé par un comportement de type Drude. La réflexion est plus élevée pour les grandes particules. La modélisation du spectre nous a permis de mettre en évidence l'intérêt d'un système en poudre par rapport aux dispositifs couches minces. Nous allons maintenant nous intéresser plus en détail à l'influence de l'insertion électrochimique sur les propriétés optiques.

III- Insertion électrochimique de Li dans $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Les propriétés optiques des matériaux dépendent du remplissage électronique. Nous avons montré que $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lithié présente un comportement optique de type Drude avec une montée de la réflexion dans le proche IR jusqu'à une valeur qui reste à peu près constante dans le MIR. Cette valeur dépend du nombre d'électrons délocalisés. Nous pouvons espérer une augmentation de la réflectivité avec le nombre d'électrons insérés. Nous allons donc étudier l'évolution des propriétés électro-optiques en fonction du taux d'intercalation.

III-1. Les différentes phases $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III-1.1. Mise en évidence

La figure 3-15a présente l'évolution du potentiel en fonction du taux d'insertion obtenue par PCGA. La relaxation du courant est également présentée pour chacun des pas de potentiel. La figure 3-15b montre le potentiel de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par rapport à celui du lithium en fonction de la dérivée dx/dV .

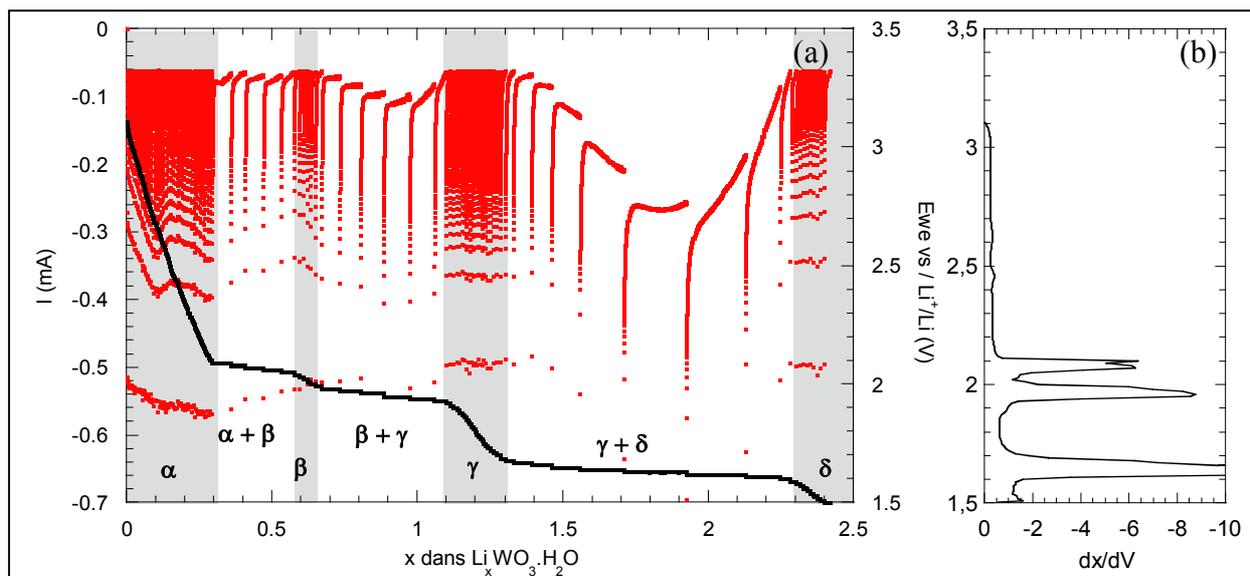


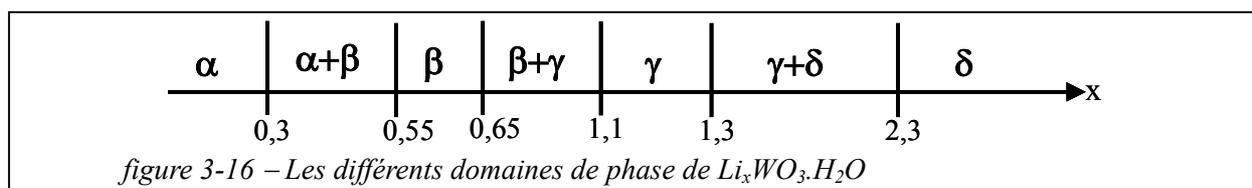
figure 3-15 – (a) Courbe de décroissance de l'intensité à chaque incrément de potentiel (en gris) et du potentiel (en noir) par rapport au lithium en fonction du taux d'insertion x dans $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenue par PCGA ($dV=10$ mV, coupure en courant au bout de 1h ou pour un courant égal à un régime de $C/20$). (b) potentiel en fonction de la dérivée du taux d'insertion par rapport au potentiel. L'échantillon est constitué d'un film de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (plaquettes).

Nous remarquons tout d'abord que l'insertion de lithium dans $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ne conduit pas à un domaine continu de solution solide. La succession de domaines linéaires strictement décroissants et de plateaux sur la courbe $E(x)$, les différents régimes de relaxation du courant sur la courbe de $I(x)$ et la présence de pics sur la courbe de $E(dx/dV)$ attestent de la présence de transitions de phases. L'insertion d'ions provoque une diminution continue du potentiel

jusqu'à la composition $\text{Li}_{0,3}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nous nommerons ce premier domaine de non-stœchiométrie : phase α . Le système maintient alors un potentiel constant jusqu'à la composition $\text{Li}_{0,55}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il y a une transition de phase entre les compositions $\text{Li}_{0,3}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_{0,55}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La présence d'un palier sur les courbes de relaxation du courant en fonction du taux d'intercalation semble indiquer que la cinétique est commandée par la transformation de phase et non la diffusion des ions^[57] ; cela n'est pas surprenant car nous avons choisi un matériau présentant une bonne conductivité ionique.

Entre les compositions $\text{Li}_{0,55}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_{0,65}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'étend le court domaine de la phase β puis une transition de phase, également gouvernée cinétiquement par la transformation, entre $\text{Li}_{0,65}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_{1,1}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

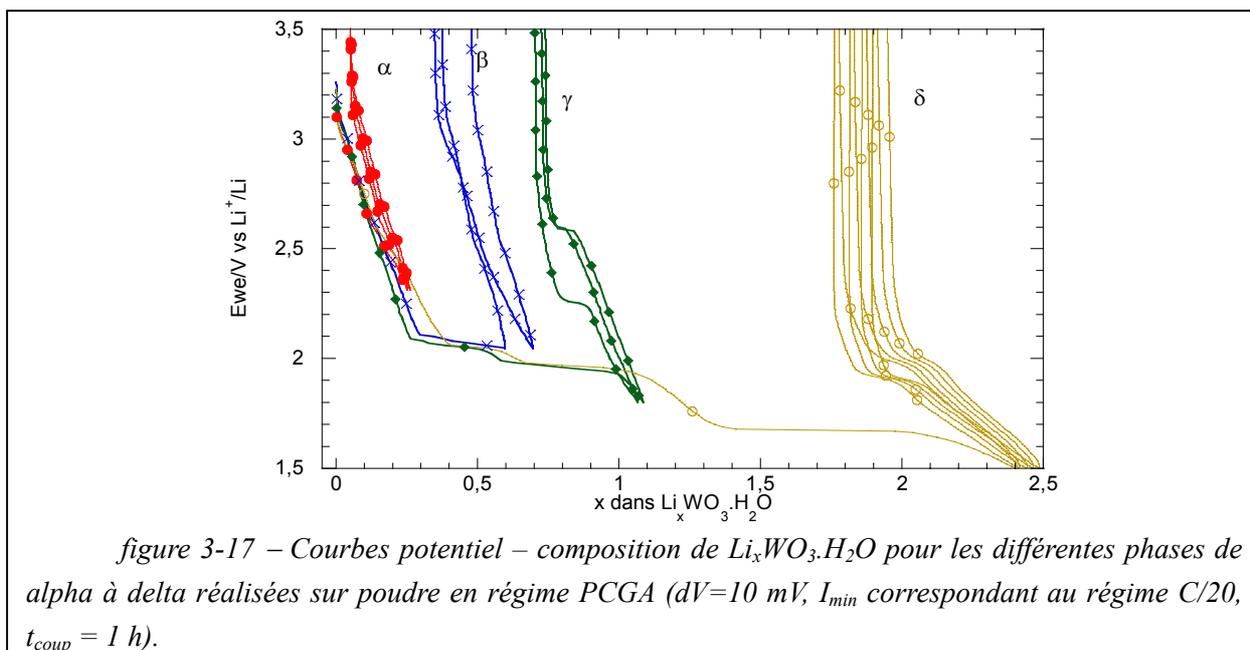
Le domaine de non-stœchiométrie γ est délimité par les compositions $\text{Li}_{1,1}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_{1,3}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Vient alors la plus importante des transitions de phase entre les phases γ et δ jusqu'à la composition $\text{Li}_{2,3}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Remarquons que les courbes de relaxation de l'intensité suivent remarquablement bien la forme théorique présentée sur la figure 2-3a. Les différents domaines de non-stœchiométrie sont résumés sur la figure 3-16. Les mêmes transitions de phase peuvent être remarquées sur la poudre issue de la synthèse de Freedman.



Nous connaissons à présent les différents potentiels auxquels ont lieu les transitions de phase. Nous allons pouvoir maintenant étudier leur réversibilité électrochimique et optique.

III-1.2. Evolution des propriétés d'insertion de lithium en fonction de la phase

Afin de déterminer les valeurs de contraste, de rapport de réflectivité ou d'efficacité optique pour chacune des phases, il est nécessaire de connaître tout d'abord le domaine de réversibilité de chacune d'elles puis de mesurer la réflexion pour chacune des compositions extrêmes des phases.



Pour étudier la réversibilité de chacune des phases, un film plastique de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur contenant $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, laminé sur un film de carbone, est réduit dans une cellule swagelok jusqu'au potentiel de la phase à explorer puis est réoxydé jusqu'à $3,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Chaque phase est étudiée indépendamment sur un échantillon différent (figure 3-17).

- Phase α : elle est réversible entre les compositions $\text{Li}_{0,03}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_{0,3}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Notons toutefois que lors du premier cycle nous ne revenons pas à la composition $\text{Li}_0\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il reste 0,03 lithium non désinséré lors du cyclage.

- Phase β : le cyclage de cette phase est plus complexe. Le système n'est pas réversible sur le premier cycle puisqu'il reste 0,34 Li/W lors de la première réoxydation. A partir de cette phase β lithiée, il n'a pas été possible de trouver un système électrochimique réversible à cause du potentiel de coupure en réduction trop proche de la transition $\beta \rightarrow \gamma$.

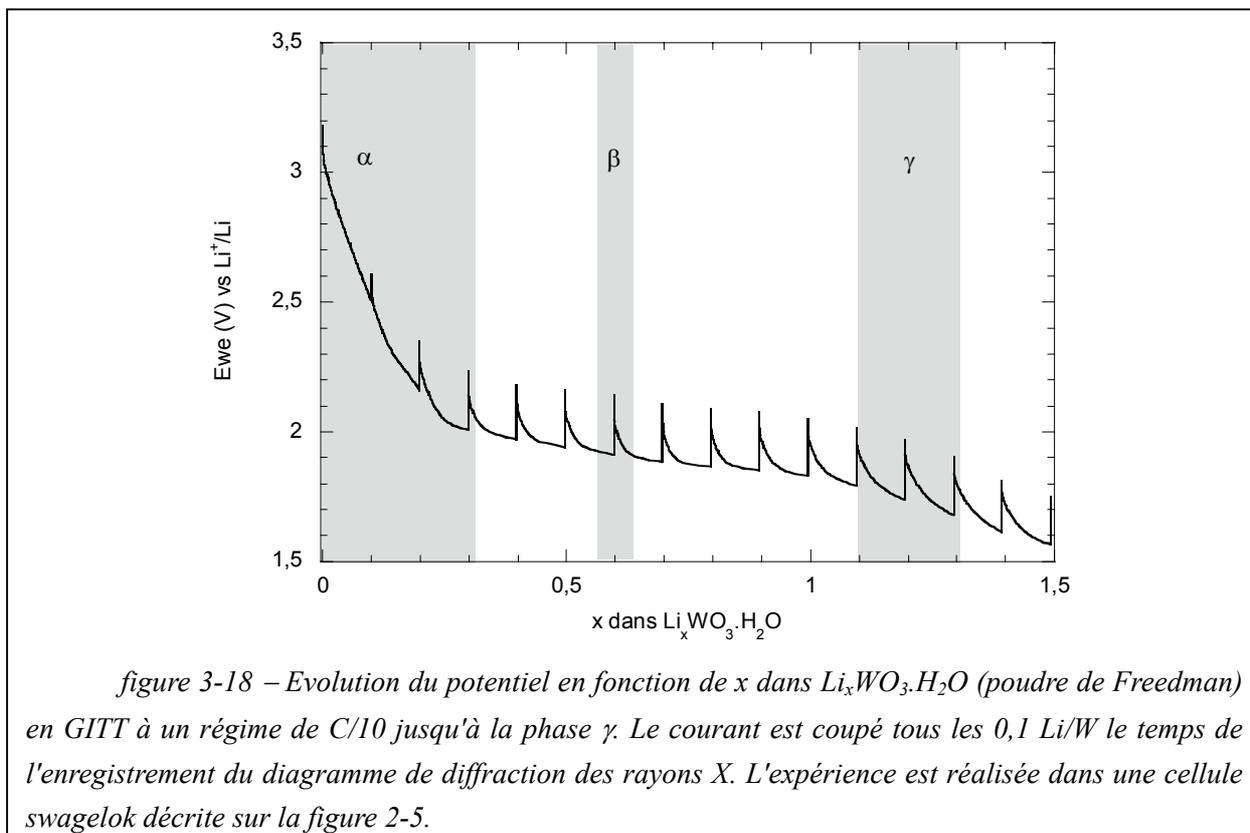
- Phase γ : elle présente un domaine de réversibilité entre les compositions $\text{Li}_{0,7}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_{1,15}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il est possible de distinguer sur le second cycle d'insertion, un plateau à un potentiel de $2,15 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ auquel correspond un plateau en oxydation à $2,7 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Ces plateaux n'étant pas présents sur la première réduction, ils sont propres à la phase γ . La phase réoxydée peut insérer réversiblement 0,45 Li.

- Phase δ : elle est d'un point de vue électrochimique très semblable à la phase γ . Nous retrouvons après une première irréversibilité, un système présentant une transition de phase réversible comme l'attestent les plateaux à $1,88$ et $1,97 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ en réduction et en oxydation. Le système cycle réversiblement en échangeant 0,5 lithium avec le milieu.

Mise à part la phase β , chacune des phases est réversible après la première réduction. Quelles sont les transformations irréversibles qui ont lieu au cours de ce premier cycle ? Nous

nous intéresserons d'abord aux transformations structurales, puis à l'étude d'une éventuelle réduction de l'eau structurale à bas potentiel.

III-1.3. Etude structurale



Afin de mieux comprendre le comportement de $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans les différentes phases, une étude structurale a été réalisée. Le diagramme de diffraction des rayons X de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en forme de pavés mélangés à 15 % en masse de carbone a été enregistré grâce à l'utilisation d'une cellule swagelok munie d'une fenêtre de béryllium (cf figure 2-5). L'évolution du potentiel en fonction du taux d'insertion et les diffractogrammes réalisés pendant la période de relaxation sont présentés respectivement sur la figure 3-18 et la figure 3-19.

La poudre a été lithiée à une vitesse de $C/10$ pour permettre d'observer les transitions de phase tout en gardant un temps d'expérience raisonnable. Toutefois, les différents domaines de phases ne sont plus aussi distinctement limités. La séparation des différentes phases est également rendue difficile par l'élargissement des raies de diffraction et les faibles variations des paramètres de maille. Ainsi, il n'est pas possible de faire la distinction entre les phases α et β . Les premiers pics de la phase γ apparaissent très nettement vers $33,9^\circ$ pour la raie (200) et $48,6^\circ$ pour la raie (202) dès $x = 0,5$, alors qu'elle n'est attendue que pour $x = 0,65$ (figure 3-19).

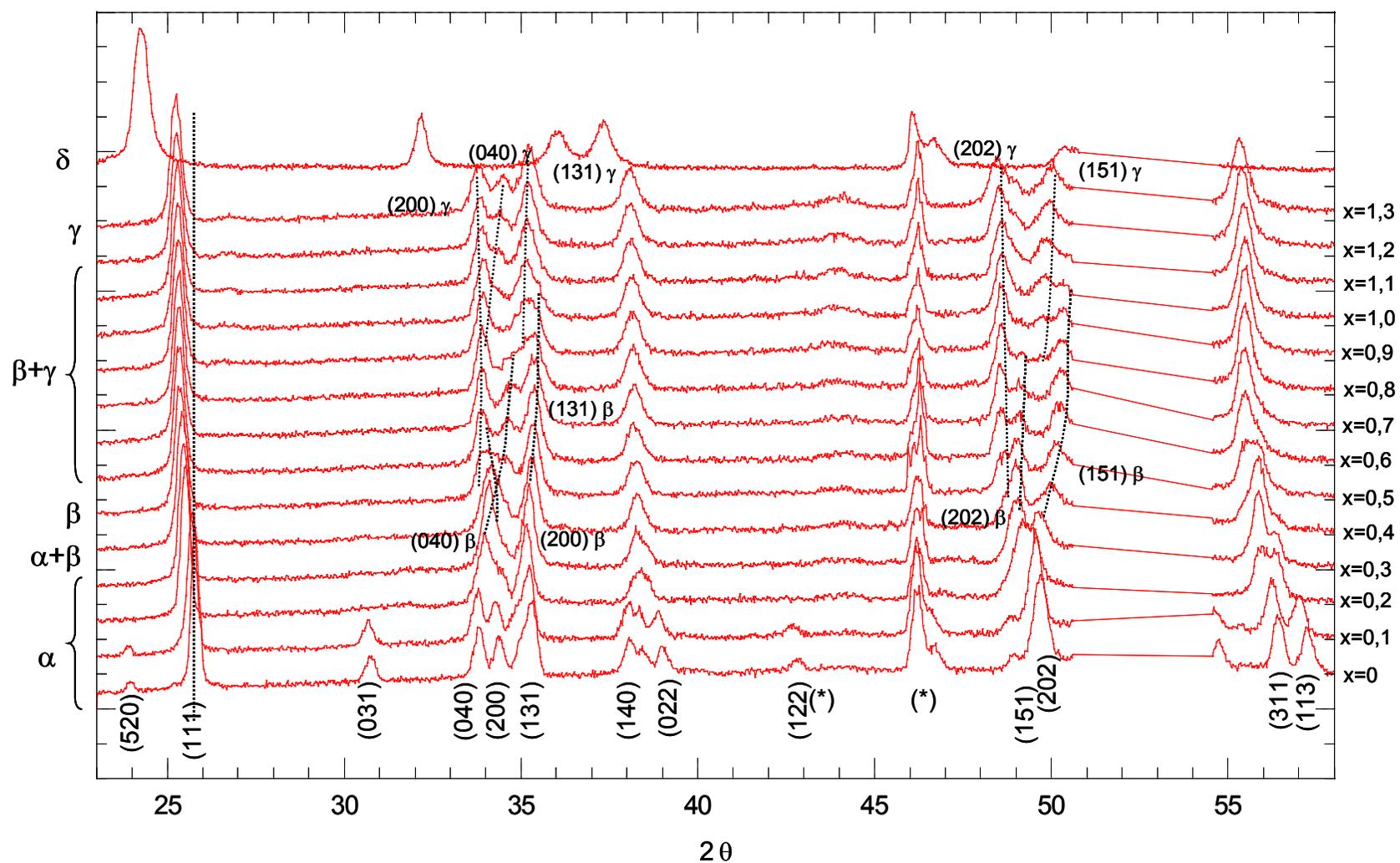
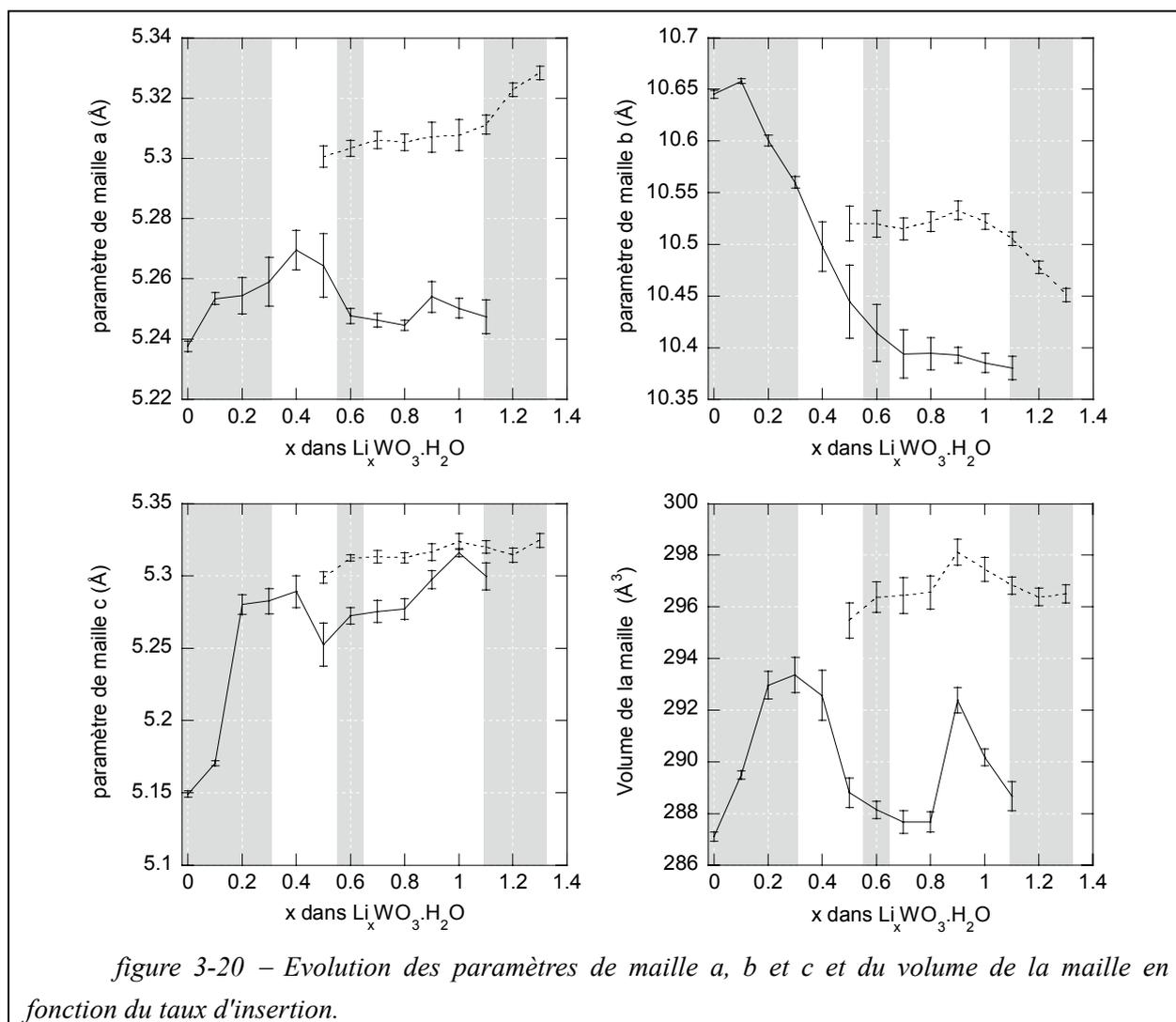


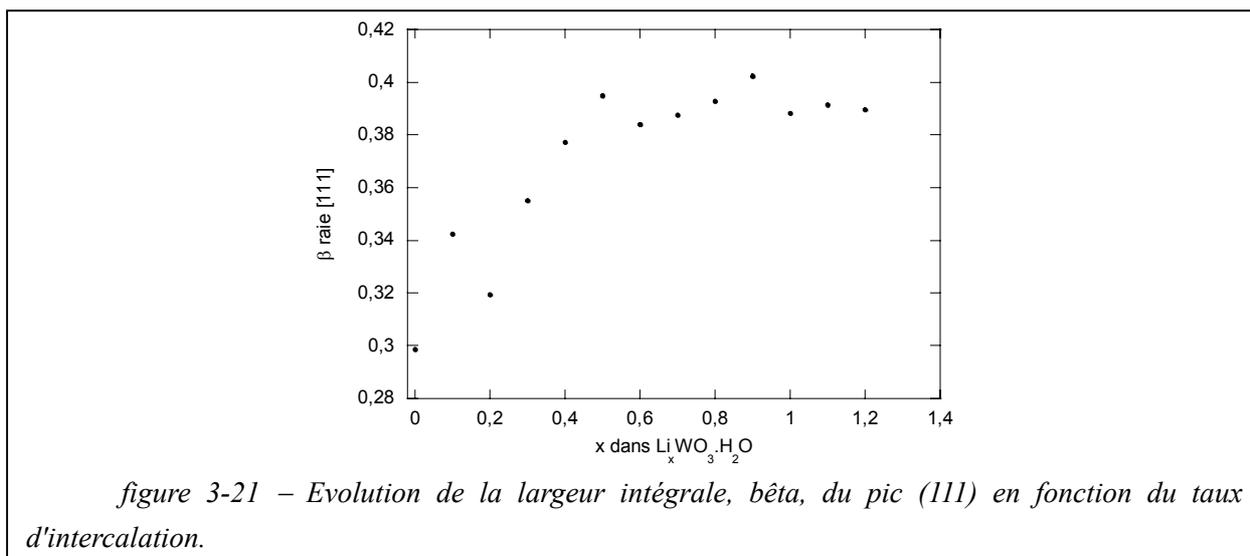
figure 3-19 – Evolution des diagrammes de rayons X ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$), en géométrie de réflexion d'un film plastique contenant $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (synthèse de Freedman), pendant l'insertion électrochimique jusqu'à la phase γ ($x = 1,1- 1,3$). Les pics marqués d'un astérisque sont dus au béryllium ou à son oxyde.

L'évolution des paramètres et du volume de la maille, présentée sur la figure 3-20, a été calculée à l'aide du programme FullProf en faisant l'hypothèse que le composé $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ restait dans le groupe d'espace Pmnb jusqu'à la phase γ . Les raies correspondant à cette phase se situent systématiquement à des angles plus faibles, c'est-à-dire que la maille est plus grande pour la phase γ que pour les phases α et β . L'évolution du paramètre b est particulièrement intéressante car elle décrit l'évolution de la distance interfeuillet. On constate que l'introduction d'ions lithium a pour conséquence de diminuer la distance interfeuillet que ce soit pour la phase α , β ou pour la phase δ . Cela peut être expliqué par la réduction de l'eau structurale, que nous introduirons plus loin, qui s'accompagne d'une diminution de l'encombrement stérique entre les feuillet. Enfin, les paramètres a et c dans la phase γ sont à la fois très grands et très proches, ce qui doit permettre à l'axe des octaèdres WO_6 de se rapprocher de la direction donnée par b (voir figure 3-2).

Au-delà de la phase γ , le matériau subit de profondes modifications structurales. Nous n'avons pas réussi à indexer les raies de diffraction de la phase δ .



Le tracé de la largeur intégraleⁱ de la raie (111) est présenté sur la figure 3-21. La largeur augmente de façon quasiment continue lorsque le taux d'intercalation augmente. Lorsque plusieurs phases sont présentes, le pic de diffraction est évidemment élargi du fait de la présence simultanée de plusieurs raies. Toutefois, la largeur de la raie (111) reste très importante même lorsque la phase γ est pure. Nous pouvons donc conclure à un élargissement des raies lors de l'insertion. La largeur des raies étant inversement proportionnelle à la longueur de cohérence, il est possible de conclure que celle-ci diminue et donc que le composé est de moins en moins propice à la délocalisation.



L'insertion de lithium dans $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ne semble pas provoquer de changements structuraux visibles par diffraction des rayons X jusqu'à la phase gamma qui pourrait justifier l'irréversibilité observée sur le premier cycle. De la phase alpha à la phase gamma, la maille subit principalement une contraction des feuillets. Au-delà de la phase γ , les modifications structurales sont plus importantes.

III-1.4. Réduction de l'eau structurale

L'utilisation d'un composé hydraté soulève la question du comportement électrochimique de l'eau. Dans le composé défini $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la molécule d'eau fait partie de l'environnement octaédrique des tungstènes et donc ne doit pas être facilement réduite. Les analyses de thermogravimétrie sur les deux poudres montrent une perte de masse en deux étapes (cf. figure 3-22). Vers 30-40 °C, le composé perd quelques molécules d'eau, probablement de l'eau absorbée à sa surface, cette perte est variable selon les échantillons et varie entre 0 et 0,1 molécules d'eau par atome de tungstène. Ensuite, vers 175 °C, le composé perd une masse importante correspondant à environ 1 molécule d'eau par atome de tungstène.

ⁱ La largeur intégrale, notée β , correspond au rapport de la surface du pic de diffraction sur l'intensité maximale. Elle caractérise la largeur des pics de diffraction.

Il n'y a pas vraiment de différence entre les poudres issues des deux synthèses, dans les deux cas, mis à part l'eau absorbée, il y a bien une mole d'eau par mole de WO_3 .

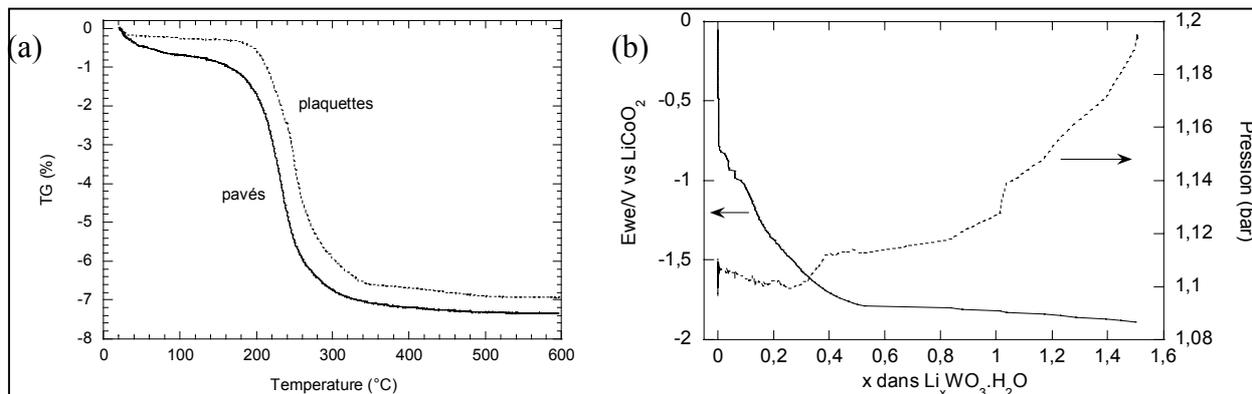


figure 3-22 – (a) Thermogravimétrie des pavés et plaquettes de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) Evolution du potentiel de $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ face au couple $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2/\text{LiCoO}_2$ et de la pression du gaz au-dessus de l'électrolyte en fonction du taux d'intercalation. L'expérience a été réalisée grâce à une cellule étanche munie d'un capteur de pression. La lithiation a été réalisée en régime galvanostatique pour un courant équivalent à C/50.

Les films sont placés dans une étuve à 60 °C avant d'être introduits en boîte à gants. L'eau absorbée est a priori éliminée. Il est intéressant de savoir si l'eau structurale peut être réduite. La réduction de l'eau forme du dihydrogène. La mesure de la pression à l'intérieur d'une cellule hermétique doit nous renseigner sur le comportement de l'eau à bas potentiel. Pour cela nous avons réalisé une batterie de type Bellcore avec les matériaux $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en électrode de travail et LiCoO_2 en contre électrode. La batterie est placée dans une cellule hermétique munie d'un capteur de pression. L'évolution du potentiel et de la pression en fonction du taux d'insertion est présentée sur la figure 3-22b. Il n'y a pas d'évolution de la pression dans le domaine de la phase α . La pression commence à augmenter à partir de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. L'électrolyte étant stable dans le domaine de potentiel, l'augmentation de pression est due à une réduction de l'eau. C'est-à-dire que la phase β doit présenter une sous stœchiométrie en eau. Entre $x = 0$ et $x = 1,5$ la pression varie entre 1,1013 et 1,194 bar, ce qui correspond à une réduction de 13% de l'eau de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cette valeur est un peu faible par rapport à la quantité d'eau susceptible d'être réduite mais est suffisamment importante pour être significative.

La réduction de l'eau structurale peut donc expliquer la consommation irréversible d'électrons lors des différentes transitions de phases. Au-delà de la phase α , les électrons apportés par le collecteur de courant sont utilisés pour réduire les molécules d'eau en dihydrogène. La consommation de molécules d'eau explique également la diminution de la distance interfeuillet que nous avons observée par diffraction des rayons X. La réduction de l'eau s'effectuerait en plusieurs étapes ce qui explique la présence de différentes phases. Tous les électrons ne servent cependant pas à la réduction de l'eau. En effet, si ce n'était pas le cas,

le nombre d'ions désinsérés serait toujours égal à 0,3 Li/W quelle que soit la phase considérée. Or ce n'est pas le cas puisque les phases γ et δ peuvent désinsérer 0,5 lithium. Il y a donc une compétition entre l'insertion de lithium et la réduction de l'eau structurale.

Quelle peut être la réaction qui se produit au cours de la réduction ? A la vue de l'évolution du paramètre interfeuillet présentée au paragraphe précédent, il semble raisonnable de considérer une réaction faisant intervenir deux molécules d'eau voisines formant après réduction deux groupements hydroxydes et du dihydrogène. Nous proposons pour vérifier cette hypothèse d'effectuer une analyse IR du composé après réduction et de confirmer la présence de liaison hydroxyle.

III-1.5. Evolution du contraste dans les différentes phases

L'irréversibilité sur le premier cycle ne justifie pas forcément l'exclusion de la phase étudiée. Cela dépend du comportement optique de chacune des compositions extrêmes. En anticipant un petit peu, nous présentons des résultats obtenus sur une batterie optique (fenêtre en verre) avec un film de 30 μm d'épaisseur contenant des plaquettes de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de taille réduite car leurs performances de modulation sont meilleures, comme nous le verrons dans le paragraphe III-2.1.2, permettant ainsi de déceler plus aisément les variations de réflectivité.

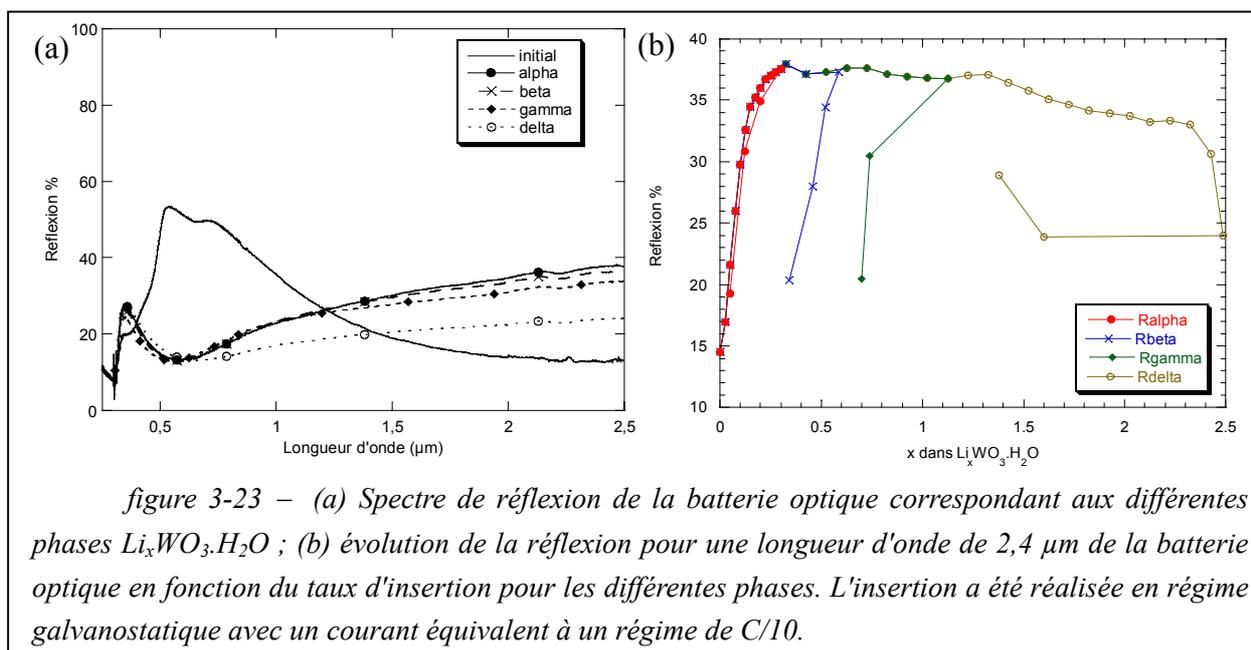


figure 3-23 – (a) Spectre de réflexion de la batterie optique correspondant aux différentes phases $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) évolution de la réflexion pour une longueur d'onde de 2,4 μm de la batterie optique en fonction du taux d'insertion pour les différentes phases. L'insertion a été réalisée en régime galvanostatique avec un courant équivalent à un régime de C/10.

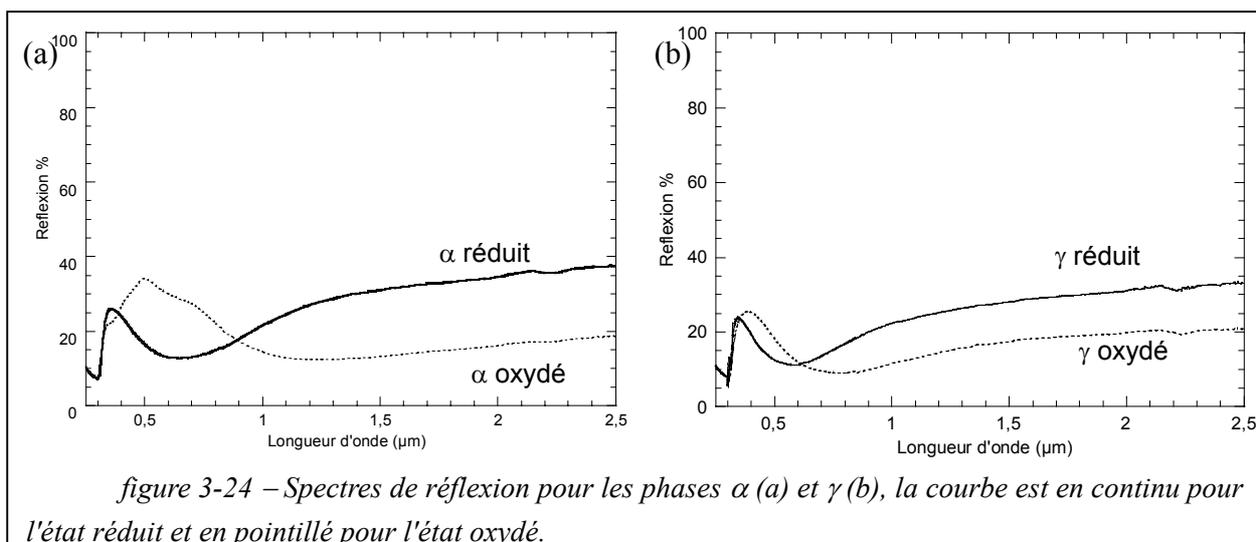
Notons que le verre est responsable de l'absorption dans le proche UV vers 0,3 μm et dans le PIR vers 2,2 μm . Les réflexions multiples entre les interfaces de la lame de verre réduisent également l'intensité du faisceau, ce qui explique que les facteurs de réflexion mesurés avec la batterie optique soient inférieurs à ceux de la partie II. Comme nous l'avons vu dans le § II-1, seul le matériau initial présente un comportement de diffusion. Toutes les phases lithiées montrent, quant à elles, une montée de la réflexion typique d'un comportement de Drude. Mais ce comportement est de moins en moins intense au cours de l'intercalation. La

réduction de l'eau doit générer des contraintes à l'intérieur du matériau qui doivent réduire la délocalisation électronique comme le montre l'élargissement de la raie (111) (§ III-1.3).

La courbe de la figure 3-23b montre l'évolution de la réflexion en fonction du taux d'insertion au cours d'un cycle insertion-désinsertion pour une longueur d'onde de $2,4 \mu\text{m}$ pour chacune des phases. Il apparaît qu'aucune composition intermédiaire n'est plus réfléchissante que la composition $\text{Li}_{0,3}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ correspondant au maximum d'insertion de la phase α . Les électrons insérés dans le matériau au-delà de la phase α ne permettent pas d'augmenter la réflectivité. Nous avons vu, en effet qu'ils servaient à réduire l'eau structurale de sorte que le nombre d'électrons délocalisés n'augmente que faiblement.

Puisque aucune des phases n'est plus réfléchissante que la phase α , leur intérêt dépend de la réflexion de l'état réoxydé, celle-ci devant être la plus faible possible. Tout d'abord, nous remarquons, sur la figure 3-23b, que si aucune phase n'est totalement réversible électrochimiquement, aucune ne l'est optiquement. La réflectivité n'est jamais égale à celle de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cependant, c'est la phase α qui s'en rapproche le plus. C'est donc celle qui présente le contraste le plus grand entre 38% et 19%, soit un ΔR de 19 % et un ρ_R égale à 2.

Les phases β et γ moins réfléchissantes à l'état réduit et moins absorbantes à l'état réoxydé, présentent un contraste plus faible comme le montre le tableau 3-5. En outre, il est intéressant de noter que le point sur la courbe de la réoxydation de la phase γ de la figure 3-23b de coordonnée 0,74 pour le taux d'intercalation et 30,46 % pour la réflexion correspond à un potentiel de 2,43 V, c'est-à-dire au-dessus de la transition de phase. Donc 50% de la variation de contraste est obtenu dans le court domaine de solution solide entre $x = 0,74$ et $x = 0,7$ et non sur le plateau. Par conséquent les électrons injectés au cours de cette transition de phase participent peu aux performances optiques. Enfin, nous pouvons noter que la valeur de réflectivité de la phase γ réoxydée est relativement faible pour un taux d'insertion de 0,7 Li/W. Les ions lithium ont donc été presque tous désinsérés, et les électrons complémentaires, soit $0,7 e^-/\text{W}$ ont été utilisés pour réduire de l'eau.



La figure 3-24 montre les courbes de réflexion pour les états de maximum et de minimum de la réflectivité pour les phases α et γ . Comme nous l'avons déjà remarqué, les courbes correspondant à l'état inséré (en continu sur la figure) présentent une forme caractéristique de comportement de type métallique. Donc la réflectivité dans le domaine IR doit être constante et voisine de celle du proche IR. Les courbes pour l'état désinséré sont par contre assez différentes pour les deux phases. Si celle de la phase γ a l'allure d'un composé métallique de réflectivité environ égale à 21% (montrant par ailleurs la présence de W⁵⁺ dans le composé oxydé), celle de l'état réoxydé de la phase α ressemble davantage à la courbe de réflexion de WO₃.H₂O que l'on peut voir sur la figure 3-23a.

phase	alpha	béta	gamma	delta
R _{max}	38 %	37 %	34 %	23%
R _{min}	19 %	21 %	21 %	28 %
ΔR	19 %	16 %	13 %	5 %
ρ_R	2	1,8	1,62	1,2
réversibilité	0,27/0,3	0,2/0,6	0,5/1,2	0,5/2,4
η_x	7,4	9	3,24	2,4

tableau 3-5 – Performances en terme de contraste et d'efficacité optique de la batterie optique calculées pour une longueur d'onde de 2,4 μm pour les différentes phases Li_xWO₃.H₂O. Dans la ligne "réversibilité" est indiquée le nombre de lithium réversible et le nombre total de lithium inséré lors de la première insertion.

L'exploration de la phase δ est plus complexe. En effet, la réflexion de la phase lithiée est assez faible (23 %) et on constate une augmentation de la réflexion en oxydation. Le contraste est donc inversé par rapport aux phases précédentes. Mais, cela est transitoire puisque le contraste est nul au troisième cycle.

Le tableau 3-5 résume les performances en terme de contraste et d'efficacité optique obtenues avec la batterie optique sur le premier cycle pour les différentes phases. La phase α présente le contraste le plus élevé, même s'il est diminué par une faible irréversibilité. La phase β pourrait être intéressante en terme de rendement mais ses faibles performances en cyclage réduisent son intérêt.

III-1.6. Conclusion

L'idée qu'une forte concentration en électrons permette d'atteindre une réflectivité élevée a montré ses limites. Ceci n'est vérifié que pour le domaine de solution solide de la phase α . Lorsque la concentration en ions lithium augmente jusqu'à atteindre la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$, la réflexion ne s'élève plus. Il y a une compétition entre la réduction de l'eau et l'insertion de lithium dans le composé. La structure du matériau est toutefois conservée jusqu'à la phase γ . L'étude de la largeur de la raie (111) a également montré que la longueur de cohérence diminue lors de l'insertion et donc que la mobilité des électrons était réduite. Ainsi, même si le système retrouve des domaines de solutions solides β , γ et δ , correspondant à différentes étapes de la réduction de l'eau, la réflectivité reste inférieure à celle de la phase α . Parmi les différentes phases, seules α et γ présentent une réversibilité électro-optique intéressante. Toutefois, le contraste et le rendement électro-optique sont supérieurs pour la phase α ($\Delta R = 18\%$, $\rho_R = 2$, $\eta_x = 7,4$). Nous allons donc étudier plus en détail les propriétés de cette phase.

III-2. Etude de la phase alpha

Les propriétés optiques présentées dans le paragraphe précédent ont été obtenues avec des plaquettes de WO₃.H₂O. Nous avons montré que les propriétés optiques dépendent de la taille des particules. Nous allons maintenant comparer plus en détail les performances des pavés et des plaquettes au cours du cyclage. Nous chercherons ensuite l'origine de l'irréversibilité que nous avons déjà mise en évidence dans le paragraphe III-1.3.

III-2.1. Etude des comportements optique et électrochimique de la phase alpha en fonction de la morphologie

III-2.1.1. Etude des propriétés électro-optiques

Les propriétés électro-optiques de WO₃.H₂O obtenues pour les plaquettes et les pavés sont montrées sur la figure 3-25. Dans cet exemple, les synthèses permettant d'obtenir les particules les mieux cristallisées ont été choisies de façon à favoriser l'état fortement réflecteur.

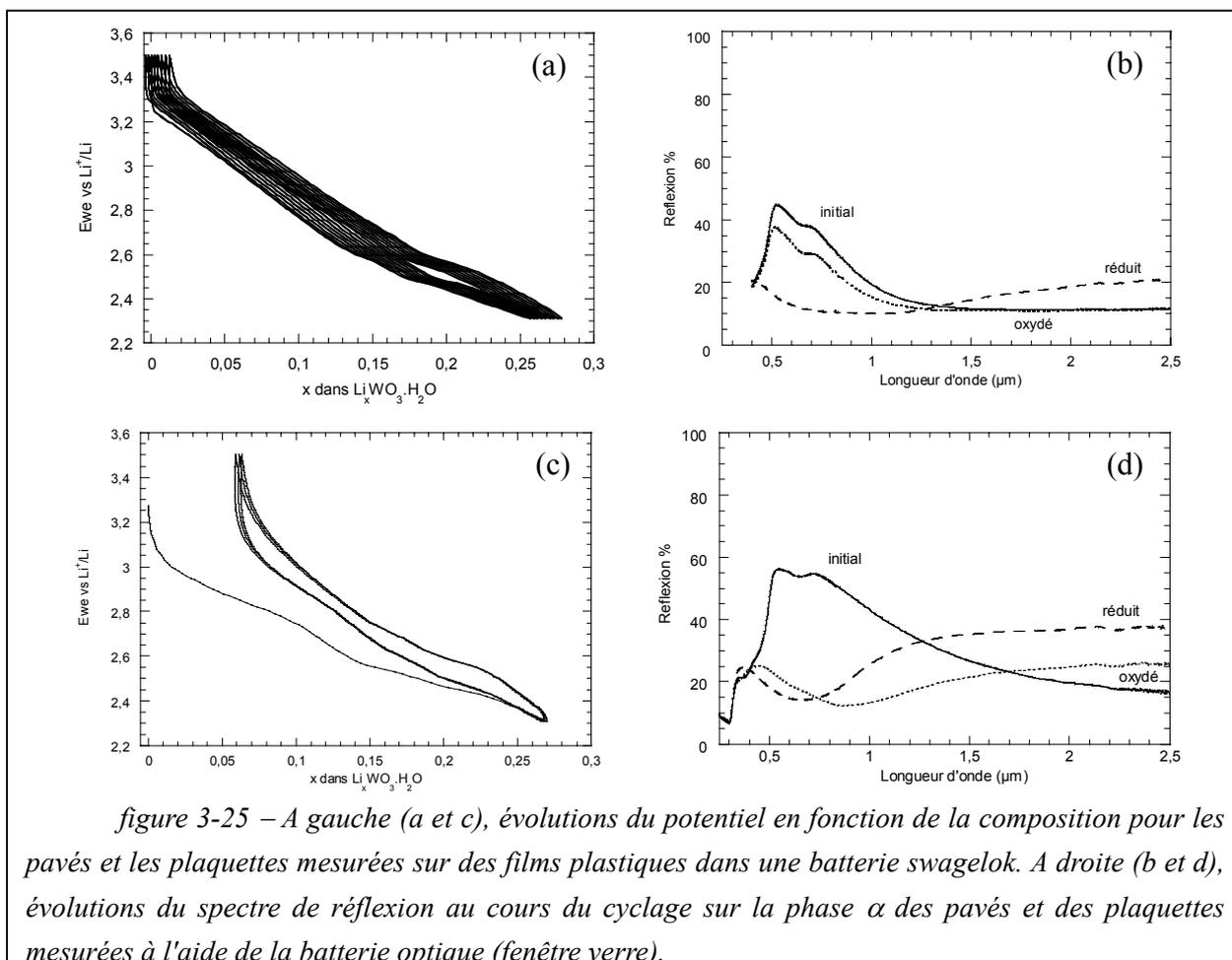


figure 3-25 – A gauche (a et c), évolutions du potentiel en fonction de la composition pour les pavés et les plaquettes mesurées sur des films plastiques dans une batterie swagelok. A droite (b et d), évolutions du spectre de réflexion au cours du cyclage sur la phase α des pavés et des plaquettes mesurées à l'aide de la batterie optique (fenêtre verre).

La figure 3-25 montre que la morphologie des particules a une grande incidence sur les propriétés optiques. Les petits pavés ne présentent aucune irréversibilité électrochimique ou optique. Dans les deux cas, le système bascule réversiblement entre l'état initial et l'état inséré au cours d'un cycle complet d'insertion-désinsertion. Dans le cas des grandes plaquettes, il reste entre 0,05 et 0,07 lithium dans la structure à la fin de l'oxydation. Et parallèlement, le spectre de réflexion à l'état oxydé (figure 3-25d) présente une allure rappelant un comportement métallique. Par ailleurs, la réflectivité maximale atteinte par les grandes plaquettes est plus élevée que celle des petits pavés. Nous verrons dans le quatrième chapitre que la forme et à la taille des particules constituent des paramètres importants. Mais dans ce cas précis, l'anisotropie structurale conduit probablement à une anisotropie des propriétés optiques favorisant un accroissement de la réflexion pour les plaquettes. Cette anisotropie des propriétés physique est présentée dans la partie IV de ce chapitre. Le contraste ΔR obtenu pour cette forme de plaquette n'est que de 12 % et ρ_R vaut 1,46 alors que pour les petits pavés ces paramètres valent 12 % et 1,92 respectivement.

III-2.1.2. *Optimisation de la morphologie*

Il serait avantageux de tirer profit de la forte réflectivité des plaquettes de Furusawa tout en accroissant leur réversibilité. Il semble donc intéressant de chercher une forme intermédiaire de $WO_3 \cdot H_2O$ qui bénéficie à la fois de la réversibilité des pavés et de la réflectivité de l'état inséré des plaquettes. Puisque le paramètre taille semble essentiel, nous avons essayé, dans un premier temps, de réduire la taille des plaquettes par broyage manuel ou mécanique. Dans les deux cas, la réversibilité électrochimique n'a pas été améliorée et les performances optiques ont été réduites à néant. Les défauts introduits lors du broyage semblent réduire considérablement la délocalisation des électrons.

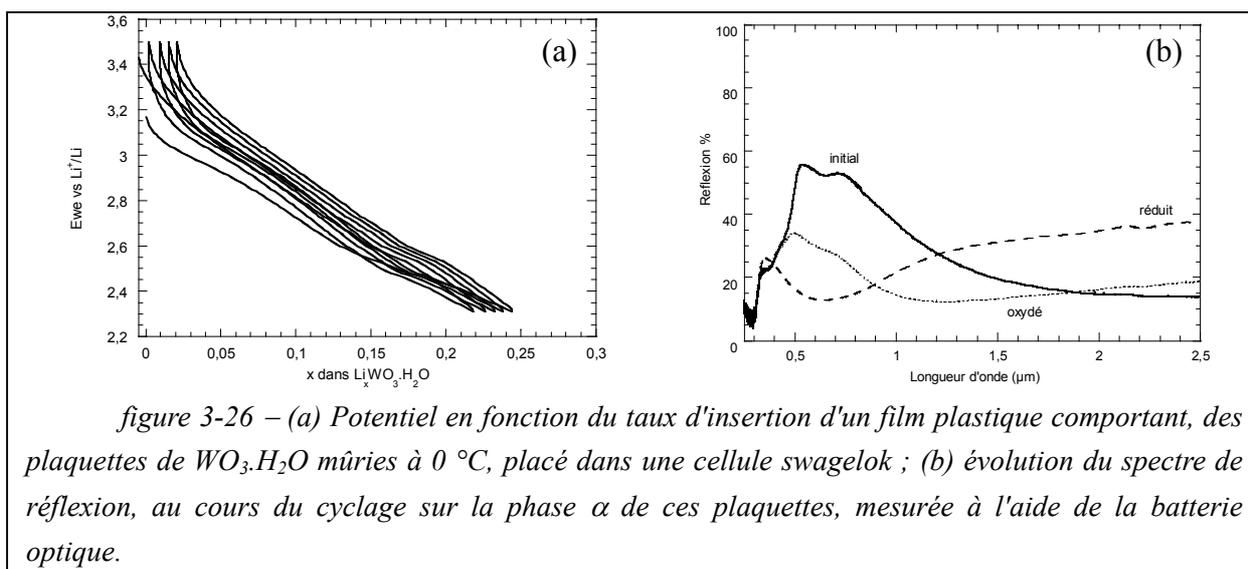


figure 3-26 – (a) Potentiel en fonction du taux d'insertion d'un film plastique comportant, des plaquettes de $WO_3 \cdot H_2O$ mûries à 0 °C, placé dans une cellule swagelok ; (b) évolution du spectre de réflexion, au cours du cyclage sur la phase α de ces plaquettes, mesurée à l'aide de la batterie optique.

Dans la partie I-3, nous avons vu que la taille des particules pouvait être réduite lorsque le mûrissement se faisait à une température plus faible. Le comportement électro-optique de plaquettes dont le mûrissement a été réalisé à 5 °C est présenté sur la figure 3-26. La réflectivité de l'état réduit n'est pas changée, mais le système est plus réversible ce qui permet d'avoir une réflectivité pour l'état oxydé de 20 % et une forme de spectre qui est plus proche de celui de l'état initial. Le contraste ΔR est de 19% (contre 10% pour des particules plus grosses) et ρ_R est de 2 (contre 1,27) pour une longueur d'onde de 2,4 μm . Le rendement η_x vaut 7,2 (contre 5). Les performances optiques ont donc été considérablement améliorées. Les propriétés de cette poudre ont été mises à profit au paragraphe III-1.3 pour étudier les propriétés des différentes phases.

	pavés	plaquettes	synthèse optimisée
quantité de lithium non désinsérée	0	0,05	0,03
ΔR	12 %	10 %	19 %
ρ_R	1,93	1,27	2
η_x	6,43	5	7,2

tableau 3-6 – performances respectives des trois synthèses de $WO_3 \cdot H_2O$

III-2.1.3. Mesures des performances

Nous allons maintenant détailler les propriétés de cette poudre. La batterie optique nous permet d'étudier aisément l'évolution du spectre de réflexion de $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en fonction du taux d'insertion. Cette évolution est présentée sur la figure 3-27a. Nous pouvons remarquer que le spectre de réflexion présente un caractère métallique dès $\text{Li}_{0,05}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pour $\text{Li}_{0,075}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le contraste est égal à la moitié du contraste total. Ceci montre qu'il est possible d'obtenir des rendements très élevés si l'on ne désire pas un contraste très important. Par exemple, pour la composition $\text{Li}_{0,075}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le contraste ΔR est de 10 %, mais η_x vaut 130 ! De même, les spectres de réflexion pour les compositions entre $\text{Li}_{0,175}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_{0,3}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont quasiment identiques. Donc le rendement peut être augmenté en n'intercalant le composé que jusqu'à $x = 0,175$, η_x vaut alors 13 pour $\Delta R = 17\%$.

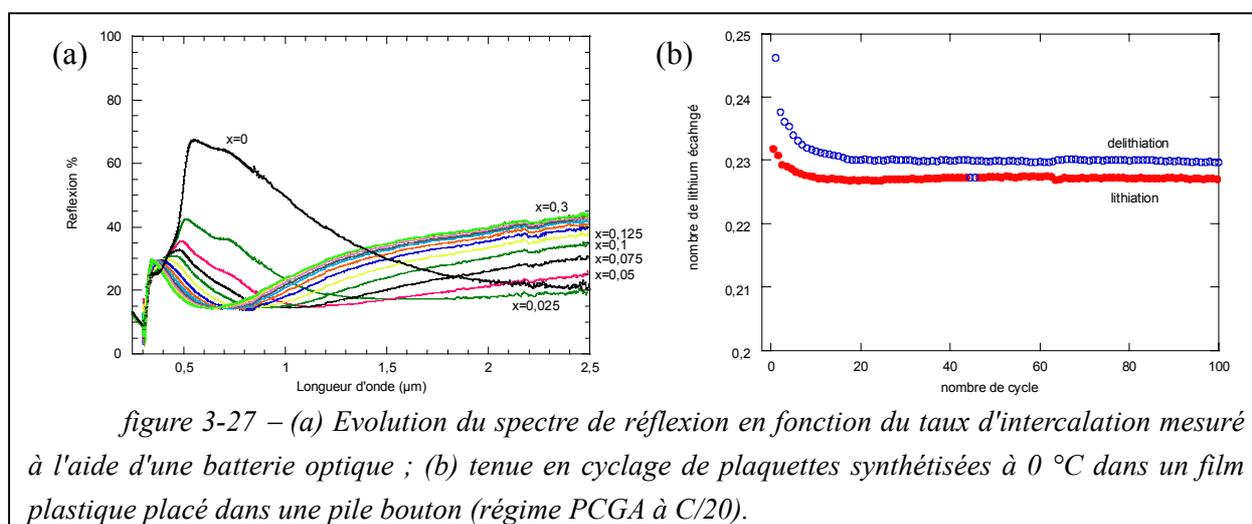
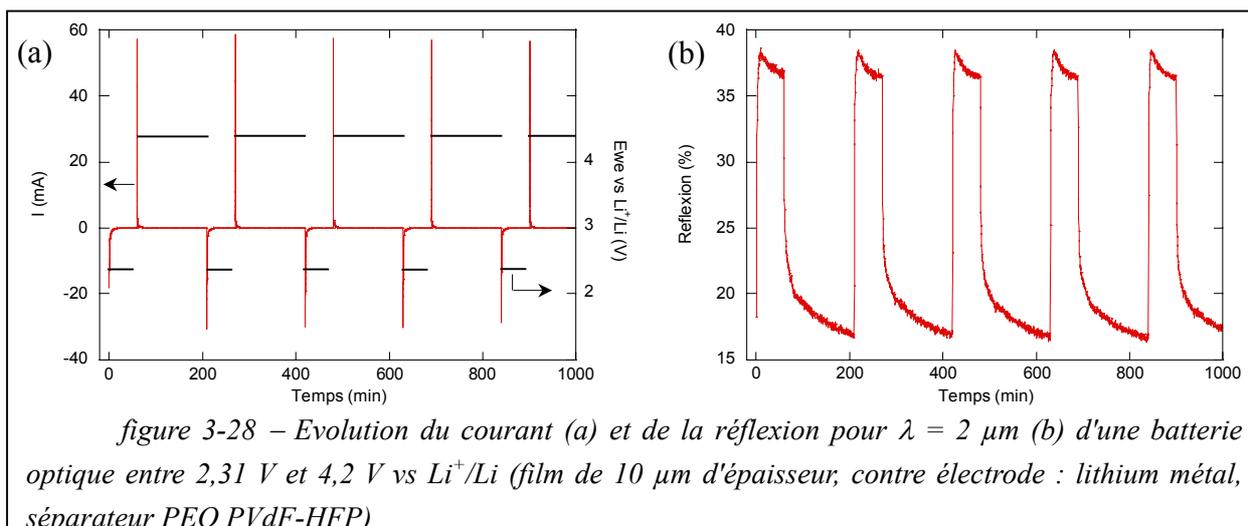


figure 3-27 – (a) Evolution du spectre de réflexion en fonction du taux d'intercalation mesuré à l'aide d'une batterie optique ; (b) tenue en cyclage de plaquettes synthétisées à 0 °C dans un film plastique placé dans une pile bouton (régime PCGA à C/20).

La tenue en cyclage, qui est un paramètre important des dispositifs électro-optiques, a été mesurée sur un film plastique placé dans une pile bouton afin d'assurer une bonne étanchéité. Mise à part une légère baisse du nombre d'ions échangés sur les premiers cycles, le matériau est parfaitement stable sur les 100 premiers cycles (arrêt de la mesure) comme le montre la figure 3-27b.

Afin de mesurer le temps de commutation de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous avons réalisé une batterie optique avec une contre électrode en lithium métal. La cinétique rapide du couple Li^+/Li nous permet de nous affranchir d'une éventuelle limitation cinétique de la contre électrode. L'épaisseur du film plastique de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est de 10 μm. Le séparateur est constitué par un mélange de PEO et de PVdF-HFP afin d'assurer un meilleur contact entre l'électrolyte plastifié et le lithium métal^[92]. Une différence de potentiel de 2,31 V a été appliquée pendant 60 minutes pour mesurer la vitesse d'insertion et une différence de potentiel de 4,2 V a été maintenue pendant 150 minutes pour mesurer le temps de désinsertion. Les résultats sont présentés sur la figure 3-28.



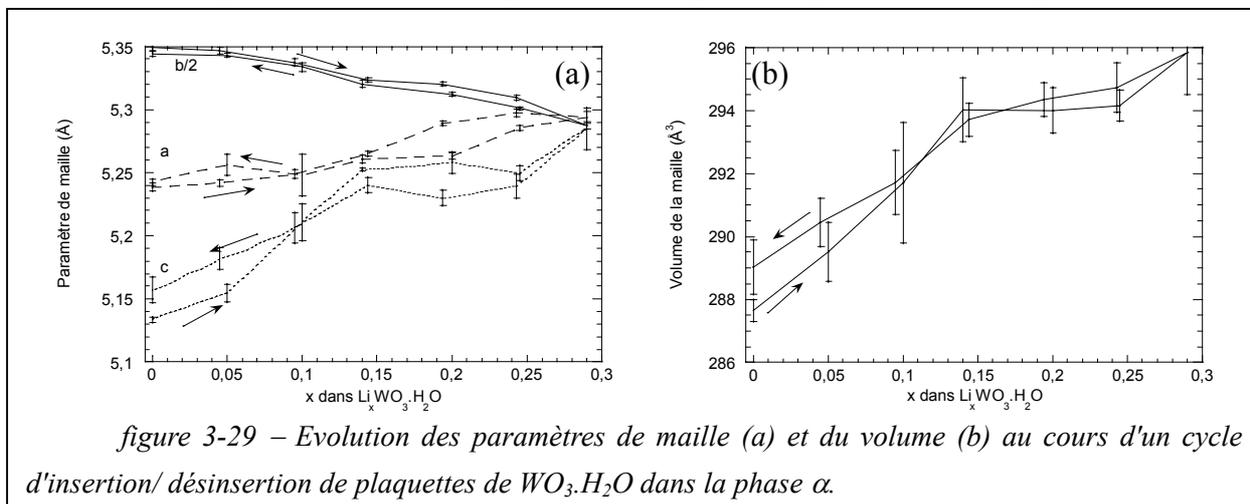
Le temps de commutation est le temps qui est nécessaire pour obtenir 95 % du contraste maximal. Ainsi en insertion il vaut 3,6 min et 2,7 min pour le premier et deuxième cycles et reste à peu près constant pour les cycles suivants. Le temps de désinsertion est plus long comme nous pouvons le constater sur la figure 3-28b. Il est évalué à environ 85 min. Cependant, nous pouvons remarquer que la décroissance se fait en deux temps. Dans un premier temps, la décroissance est assez rapide, la réflexion passant de 37 % à 22% , correspondant à un contraste de ΔR de 15 % en 8 min, soit encore 75 % du contraste total. Puis, la décroissance est plus faible et la réflexion passe seulement de 22 % à 17 % en 75 min. De plus, la réflexion reprend à la fin de chaque cycle sa valeur initiale. Cela suggère, et nous le montrons dans la prochaine partie, que le lithium non désinséré à la fin du premier cycle, l'est pour des raisons de cinétique.

III-2.1.4. Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible d'agir sur la synthèse afin d'améliorer les performances électro-optiques de WO₃.H₂O. Cependant, quel que soit le mode de synthèse, les plaquettes présentent une irréversibilité sur le premier cycle contrairement aux pavés. Cette irréversibilité diminuant les performances optiques, il est utile de chercher à déceler l'origine de cette irréversibilité. Dans un premier temps, nous regarderons comment la structure du matériau est modifiée au cours de ce premier cycle, puis nous ferons différentes hypothèses quant à l'origine de cette irréversibilité.

III-2.2. Etude par DRX de l'insertion de Li dans la phase alpha

Des plaquettes de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont mélangées à 15% en masse de carbone puis placées dans une cellule swagelok comportant une fenêtre de béryllium similaire à celle présentée sur la figure 2-5. La cellule est soumise à un courant constant équivalent à un régime de C/10. Le courant est coupé tous les 0,05 Li/W pendant le temps d'enregistrement du diagramme.



Les diagrammes obtenus sont présentés sur la figure 3-30. Les pics de diffraction retrouvent presque leur position initiale à la fin du cycle. Les paramètres de maille calculés à partir de ces diagrammes évoluent de manière réversible excepté le paramètre de maille c qui est légèrement plus grand en fin de cycle (figure 3-29). Il s'ensuit une irréversibilité de la variation de volume. La maille est plus grande en fin de cycle. Notons que cette évolution est en accord avec celle obtenue sur la poudre de Freedman (figure 3-20).

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que les pics (031), (140) et (160) disparaissent entre $\text{Li}_{0,1}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_{0,15}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et ne réapparaissent pas après la désinsertion, même après un chauffage à 60 °C. Le calcul du facteur de structure montre que celui-ci devient nul, lorsque les atomes de tungstène sont déplacés de leur cote initiale 0,2209 à la cote 0,25, exclusivement pour les raies (031), (140) et (160). Cette nouvelle position correspond à un rapprochement des atomes de tungstène vers le centre des octaèdres. L'introduction de lithium entre les feuillets permet de diminuer l'attraction des atomes d'oxygène au sommet des octaèdres sur l'atome de tungstène qui peut revenir dans le plan des octaèdres.

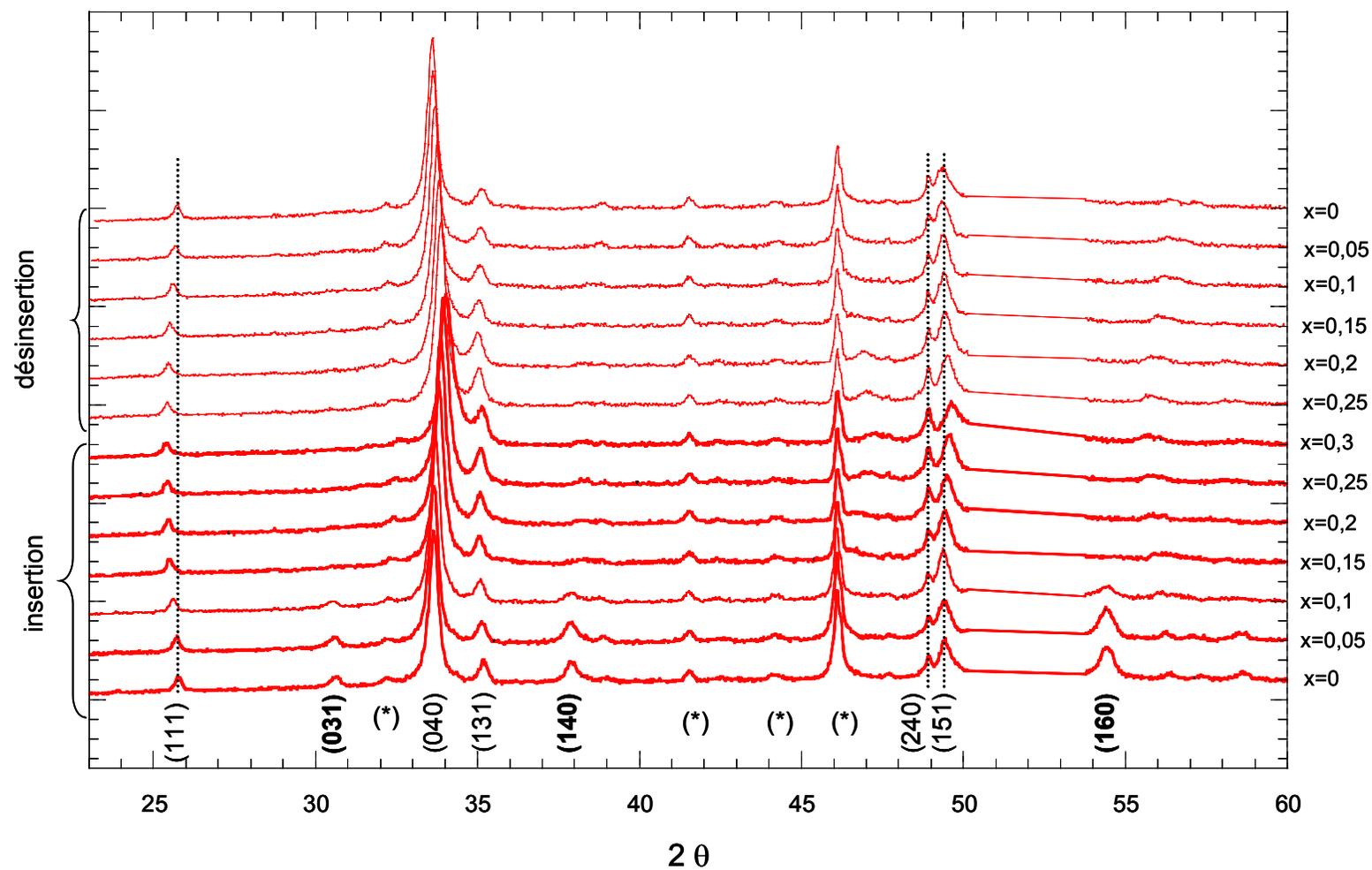


figure 3-30 – Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$) au cours d'un cycle d'insertion/désinsertion de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (poudre de Furusawa) sur la phase α . Les pics marqués d'un astérisque sont dus au béryllium ou à son oxyde.

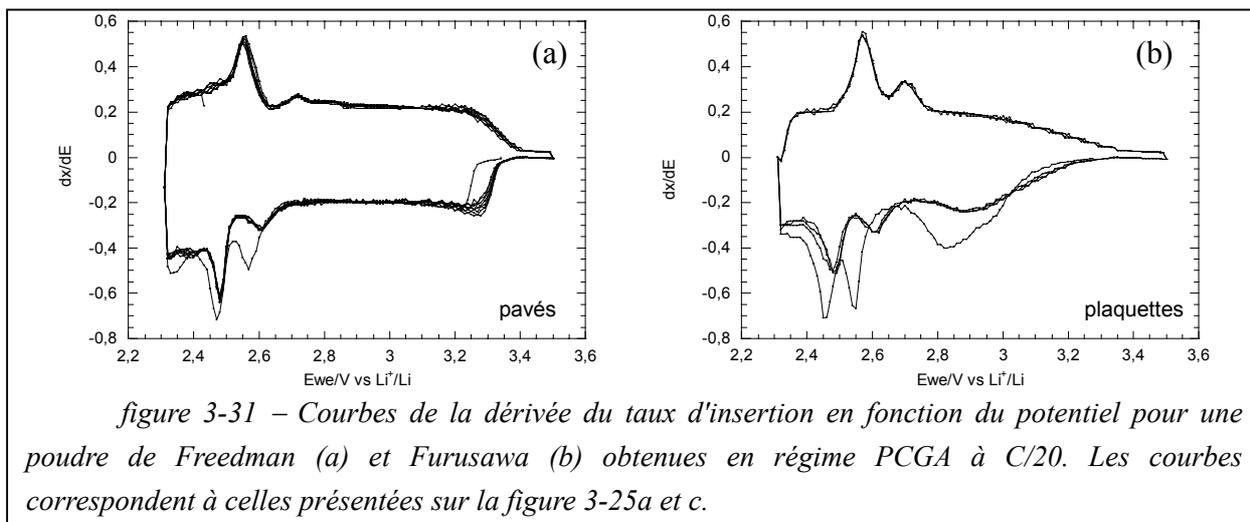
Enfin, la largeur des raies initiales est conservée après désinsertion. L'insertion de lithium dans la phase α ne semble donc pas introduire de défauts supplémentaires.

Cette étude structurale montre que l'intercalation de lithium dans la phase α produit peu de changements structuraux. Nous avons remarqué une légère variation du paramètre c ainsi qu'un déplacement des atomes de tungstène vers le centre des octaèdres. Ces modifications ne peuvent expliquer l'origine de l'irréversibilité observée.

III-2.3. Origine de la désinsertion incomplète de la phase α dans le cas des plaquettes

Nous avons vu que la réduction de l'eau ne commençait qu'à partir de la phase β . Donc tous les électrons participent à la réaction d'insertion. L'effet de la taille des particules semble important. Or une taille réduite des particules favorise un comportement capacitif qui est sans transfert de charge donc l'insertion et la désinsertion sont plus faciles. Une autre hypothèse est que la désinsertion soit limitée cinétiquement par le transport d'ions ou d'électrons. Nous étudierons donc successivement le transfert de charge, l'évolution du coefficient de diffusion et l'influence du carbone.

III-2.3.1. Etude du transfert de charge



Un comportement capacitif, correspondant à un simple processus d'adsorption de charge, est signalé par une courbe de dx/dV en fonction du potentiel en forme de rectangle. Or, si le matériau a un comportement capacitif, il n'y a pas de transfert de charges, les électrons ne participent donc pas au remplissage des bandes du diagramme d'énergie et ne contribuent donc pas à la modulation de la réflectivité.

Les courbes de la dérivée du taux d'insertion en fonction du potentiel pour les morphologies en pavés et en plaquettes sont présentées sur la figure 3-31. Plusieurs différences peuvent être notées. Tout d'abord, dans le cas des petits pavés, la courbe ressemble à un rectangle, caractéristique d'un comportement capacitif (sur lequel seraient superposés

des pics signalant un transfert de charge). Dans le cas des grandes plaquettes, la forme rectangulaire est nettement moins apparente. Ceci pourrait justifier la plus faible réflectivité des pavés.

Toutefois, lorsque le matériau est cyclé plus rapidement, ce comportement capacitif disparaît. Il y a donc transfert de charges même dans le domaine de comportement apparemment capacitif.

La théorie de M. Armand^[54] prévoit un tel comportement pour les solutions solides lorsque le terme U devient très grand. Le terme de Nernst disparaît et il ne reste dans l'équation (II.3) du premier chapitre que $E-E_0 = U.x$ comme pour un condensateur, sauf qu'il y a effectivement un transfert de charge et que l'on a une solution solide. Cela a été observé dans le spinelle Ti₂S₄^[93,94]. Donc la bonne réversibilité des pavés de WO₃.H₂O n'est pas due à un comportement capacitif même si cette hypothèse pouvait être la première à être retenue.

III-2.3.2. Mesure du coefficient de diffusion des ions Li⁺

Les mesures du coefficient de diffusion des ions lithium par Judeinstein et Livage ont été réalisées sur des films déposés par voie sol-gel. Nos particules microscopiques pourraient présenter un comportement différent. Le coefficient de diffusion est susceptible d'être plus faible lors de la désinsertion, ce qui serait un problème pour les grandes plaquettes.

En mode PITT, la courbe de relaxation du courant sur un pas de potentiel dépend pour les temps courts de l'inverse de la racine carrée du temps selon la loi de Cottrell (cf. chapitre II) :

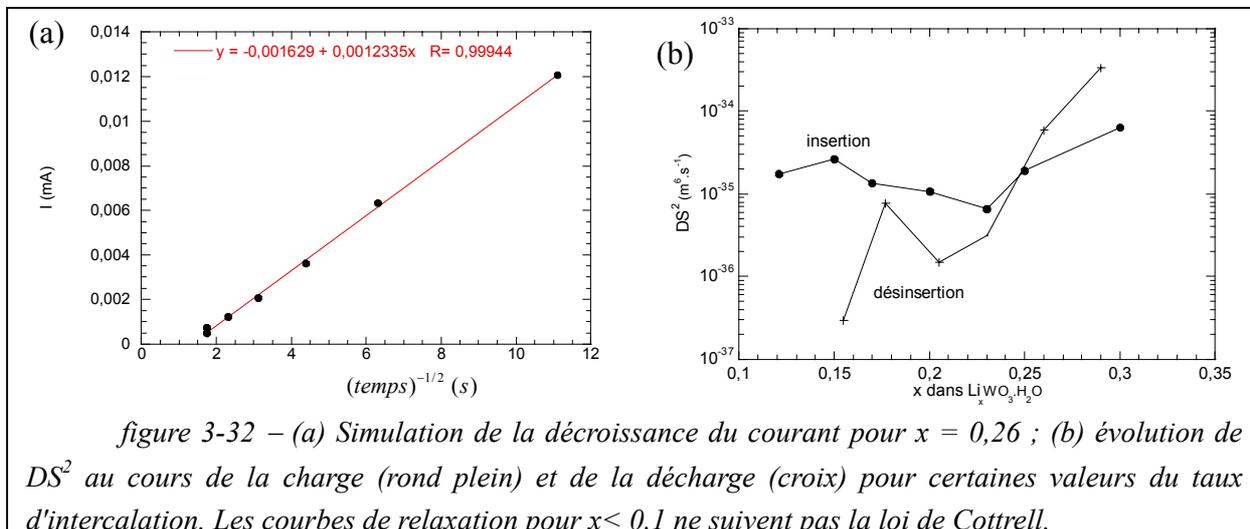
$$I(t) = F.\Delta x.\sqrt{\frac{D.S_a^2}{\pi}}.\frac{1}{\sqrt{t}} \quad (III.2)$$

avec S_a , surface active pour l'insertion, Δx la variation de concentration associée au saut de potentiel et D , coefficient de diffusion. En toute rigueur, le système doit être une solution solide et se trouver à l'équilibre avant chaque pas de potentiel. Un échantillon de film plastique a été cyclé en mode PITT avec une coupure en courant équivalent à un régime de C/500. Nous pouvons vérifier que le courant est proportionnel à $t^{-1/2}$. La pente de la droite nous permet de trouver DS_a^2 selon la formule :

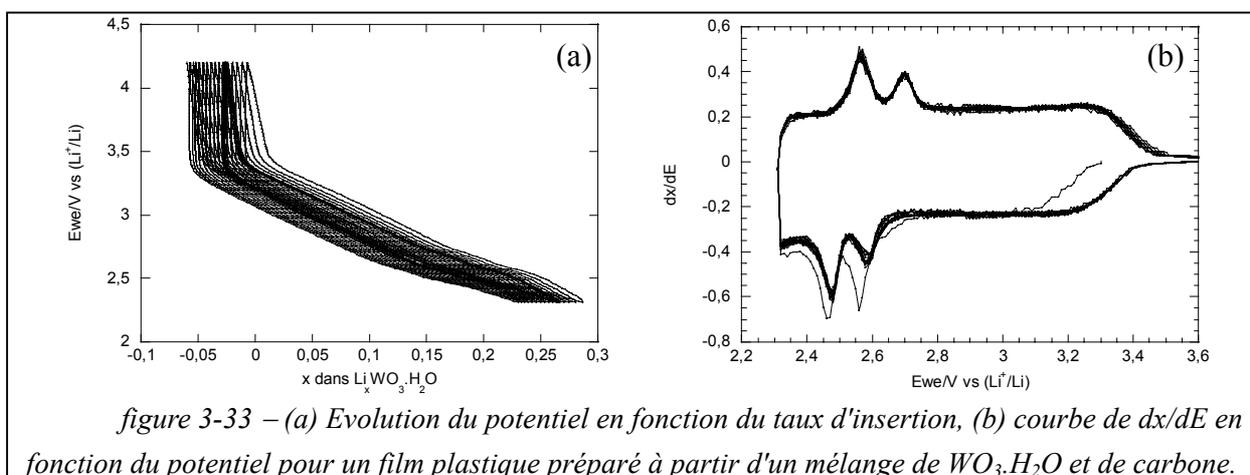
$$pente = F\Delta x\sqrt{\frac{DS_a^2}{\pi}},$$

Les résultats sont présentés sur la figure 3-32b. Pour les taux d'intercalation supérieurs à 0,1, le système suit globalement la loi de Cottrell en insertion et en désinsertion. Lors de l'intercalation, le coefficient de diffusion des ions lithium est presque indépendant du taux d'intercalation. A l'inverse, lors de la désintercalation, le coefficient de diffusion est d'abord

très important puis diminue au fur et à mesure de la décharge. La désinsertion est donc de plus en plus difficile. Ceci peut être une raison de l'irréversibilité observée. Remarquons que ces mesures peuvent être corrélées avec les mesures du temps de commutation vues dans le paragraphe 0 où nous avons remarqué que la désinsertion est de plus en plus lente.



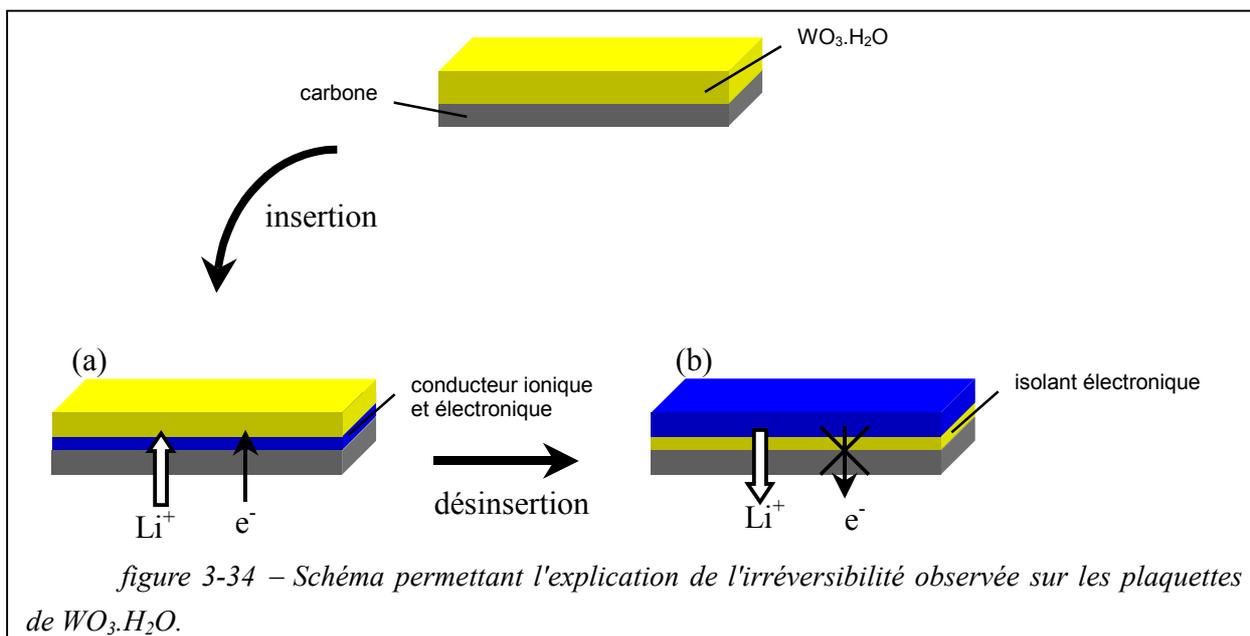
III-2.3.3. Influence de l'addition de carbone



Le comportement des plaquettes se rapproche de celui des pavés lorsque 10 % de carbone est présent dans le film plastique. La comparaison de la figure 3-33a avec la figure 3-25c et de la figure 3-33b avec la figure 3-31b montre que tous les lithiums introduits sont désinsérés. Ceci signifie d'une part que ce premier pic de réduction est bien lié avec l'irréversibilité observée et d'autre part que ce premier pic est dû à la mauvaise conductivité électronique du film.

Lors de l'insertion, les électrons et les ions lithium sont conduits par le film de carbone qui permet la formation de $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nécessairement près de l'interface puisque $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

est un isolant électrique. Au contraire, $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est un conducteur électrique et ionique qui permet de poursuivre l'intercalation (figure 3-34a).



Lors de la décharge, les lithiums situés au bord des grains sortent de la structure et laissent derrière eux un espace qui est isolant électriquement (figure 3-34b). Or pour que la désintercalation continue, il faut que les ions lithium et les électrons sortent de la structure. Si ces derniers sont bloqués, les ions lithium diffusent de plus en plus lentement dans la structure comme le montre la figure 3-32b.

La différence entre les plaquettes et les pavés est ici difficile à expliquer. Les mesures diélectriques permettront d'apporter des éléments de réponse.

L'ajout de carbone n'est cependant pas possible dans nos films puisqu'il diminue fortement les propriétés optiques. Toutefois, il se pourrait que quelques dixièmes de pour cent suffisent pour accroître la réversibilité sans diminuer les performances optiques. Une autre solution est de diminuer l'épaisseur du film. Nous avons constaté que les films de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur, utilisés pour mesurer le temps de commutation, étaient totalement réversibles optiquement. Nous développerons cet aspect du problème plus en avant dans le cinquième chapitre.

III-3. Conclusion

L'insertion de lithium dans $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ conduit à l'apparition de plusieurs phases. La première de ces phases, appelée α , est la plus intéressante pour ses performances électro-optiques. Les petits pavés et les plaquettes ont des comportements différents lors du cyclage sur cette phase. Sans la présence de carbone, les petits pavés sont plus réversibles, électrochimiquement et optiquement. Les grandes plaquettes sont intéressantes pour leur

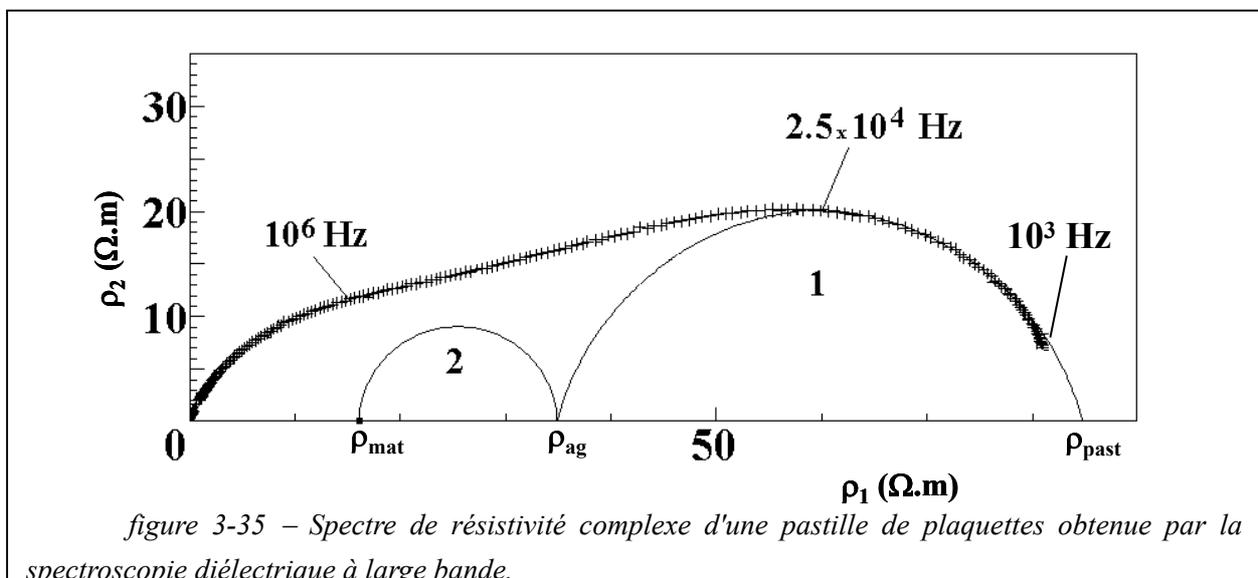
réflectivité plus élevée. Un compromis a pu être trouvé à partir de la poudre formée de plaquettes de taille intermédiaire. A l'aide de cette poudre et de la batterie optique, un contraste de 19 % pour un rapport ρ_R de 2 et un rendement de 7,2 ont été obtenus. Nous avons également caractérisé finement l'évolution de la réflexion en fonction du taux d'intercalation, montrant ainsi que des rendements très élevés pouvaient être obtenus pour des contrastes ΔR plus faibles. Le matériau est stable sur plus de 100 cycles. Cependant, si le temps d'insertion est satisfaisant (environ 3 min), le temps de désinsertion est long (85 min) mais peut être réduit à 8 min en conservant 75 % du contraste.

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés électroniques de ces phases de façon à mieux comprendre l'origine de leurs performances optiques.

IV- Etude du comportement électronique

Nous étudions dans cette partie la conductivité électronique grâce à la spectroscopie d'absorption diélectrique. Cette étude nous permet de mieux appréhender les différences entre les comportements électroniques de $WO_3.H_2O$ et de $Li_xWO_3.H_2O$ sous forme de pavés et de plaquettes.

IV-1. Etude du matériau à l'état initial



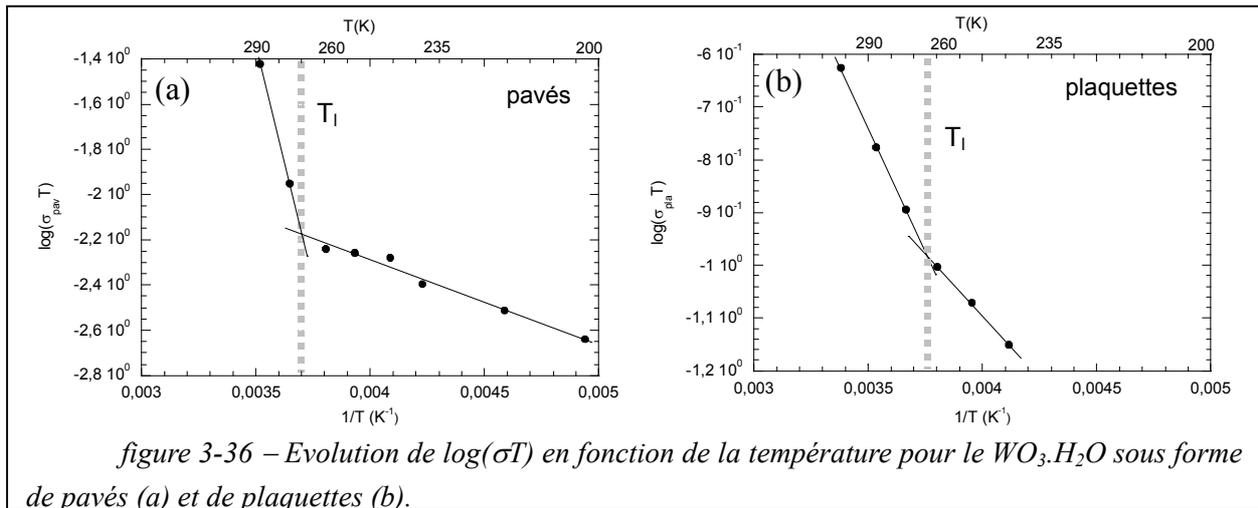
La figure 3-35 présente le spectre de résistivité complexe de la poudre de $WO_3.H_2O$ (ici pour des plaquettes mais le spectre est similaire pour les pavés) entre 1 kHz et 10 GHz ; celui-ci peut être décomposé en trois parties. Chacune de ces parties donnera lieu en permittivité à un demi-cercle en accord avec le modèle de Cole-Cole [69]:

- une relaxation, due aux polarisations induites par les interfaces entre amas de particules (pavés ou plaquettes) correspond au cercle 1 de la figure 3-35. Ce cercle coupe l'axe des abscisses pour deux valeurs de ρ correspondant à la résistivité de la pastille ρ_{past} et à la résistivité des agrégats ρ_{ag} ;
- une relaxation, due aux polarisations induites par l'interface particule – particule (joints de grains), correspond au deuxième cercle sur la figure 3-35 et à partir duquel nous trouvons une conductivité des grains monocristallins semblable à celle du matériau ρ_{mat} qui nous intéresseⁱ ;
- une relaxation (haute fréquence), due au mouvement des molécules d'eau, non présentée sur la figure 3-35 et qui n'est pas traitée dans ce document. Cependant nous avons mis en évidence des oscillations des molécules d'eau antiparallèles dans la structure. Ce phénomène induit une permittivité statique de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ϵ_s , élevée (de l'ordre de 100) quelle que soit la morphologie étudiée.

La conduction électronique des deux composés est probablement due à la présence de lacunes d'oxygène. La conductivité à température ambiante des pavés préparés par la méthode de Freedman est de $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Nous avons constaté que la conductivité des plaquettes préparées par la méthode de Furusawa dépend fortement de l'état physique de la poudre. Pour une poudre broyée légèrement, la conductivité est de $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, alors qu'elle n'est que de $2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une poudre non broyée. Nous savons que les plaquettes sont orientées préférentiellement selon l'axe b perpendiculaire aux plans des feuillet. Celui-ci se retrouve alors préférentiellement parallèle à la direction de mesure. Ces mesures montrent une anisotropie de la conductivité. Les plaquettes présenteront donc dans la batterie optique, grâce à l'orientation préférentielle, une conductivité apparente plus élevée que les pavés ce qui est favorable à l'obtention d'une réflexion importante. Par contre, la faible conductivité perpendiculairement au plan des plaquettes est défavorable pour la réversibilité de l'insertion d'ions.

L'étude en température de ces poudres a été réalisée en apportant de l'azote liquide sec au niveau de la cellule de mesure. Les résultats sont présentés sur la figure 3-36. Dans les deux composés, l'évolution de la conductivité en fonction de la température révèle un comportement thermiquement activé avec deux pentes. Dans le cas des pavés, les pentes correspondent à des énergies d'activation de 0,81 eV et 0,07 eV et elles sont égales à 0,19 eV et 0,09 eV pour les plaquettes.

ⁱ Contrairement à la spectroscopie d'impédance ρ_{past} n'est pas égal à la somme de ρ_{ag} et ρ_{mat} .



Nous pouvons dans un premier temps penser la rupture de pente est due à la présence d'un gap indirect dans $WO_3.H_2O$. Cependant nous avons vu que l'énergie du gap est égale à 2,44 eV, ce qui donnerait une énergie d'activation de 1,22 eV. Cette valeur est beaucoup plus grande que celles observées. Nous devons donc proposer une autre interprétation.

Le nombre d'électrons susceptibles de donner lieu à de la conduction est très faible. Et on peut supposer qu'ils sont relativement liés au réseau. La présence d'un électron dans le réseau peut induire une distorsion locale du réseau. L'électron et la distorsion qu'il induit, peuvent être traités comme une particule appelée polaron. Par exemple, dans un composé ionique, l'électron repoussera les charges négatives et attirera les charges positives. L'évolution en fonction de la température de la conductivité d'un polaron dépend de la force de couplage entre l'électron et le réseau. Si le couplage est fort, les polarons sont piégés dans leur site de localisation ; ils se libéreront dès que la température devient suffisante. Ils pourront alors se délocaliser par saut sur le réseau. L'évolution de la conductivité en fonction de la température présente donc deux pentes, le changement de pente ayant lieu pour la température de libération (T_l). Ce type de comportement a été mis en évidence la première fois par C. Sanchez^[95] en 1982 en s'appuyant sur une théorie de Ioffe et Patrino^[95,96]. La différence d'énergie d'activation permet d'estimer l'énergie du site de localisation des polarons. Elle est donc de 0,75 eV pour les pavés et 0,1 eV pour les plaquettes. La température de libération est reliée à la fréquence de vibration des phonons (ω_{ph}) avec lesquels sont couplés les électrons selon la formule^[97,98] :

$$T_l = \frac{0,3 \cdot h \cdot \omega_{ph}}{k_B} \quad (III.3)$$

où h est la constante de Planck et k_B la constante de Boltzmann. La température de transition est respectivement égale à 270 K et 260 K pour les pavés et les plaquettes. La fréquence de vibration de phonon correspond à une longueur d'onde de 16 μm ce qui correspond au domaine de réflexion de Reststrahlen.

Si la valeur d'énergie du site pour les plaquettes correspond à ce qui est observé dans la littérature^[99], celle des pavés est anormalement élevée. Elle ne peut s'expliquer que si l'on fait intervenir le facteur taille. Les pavés présentent une surface de 0,1 µm de côté et ont une épaisseur inférieure à 0,05 µm. Nous sommes donc dans le domaine nanométrique. Or pour de telles tailles de particules, les bandes sont déformées par un phénomène appelé déplétion électronique^[100] à la surface des grains¹. Ceci augmente l'énergie de site des électrons - et donc des polarons - et diminue la conductivité. Ce phénomène est d'autant plus important que la permittivité du composé est élevée. Or la présence de molécules d'eau polaires dans notre composé augmente considérablement sa permittivité puisqu'elle est égale à 100. Les électrons sont piégés à la surface des pavés. Notons que le fait que les électrons soient piégés à la surface des grains ne gêne nullement la réversibilité électrochimique, ils sont au contraire plus "accessibles" car plus proches du collecteur de courant.

IV-2. Etude du matériau à l'état lithié

L'influence de l'intercalation de lithium dans le matériau a également été étudiée. Des pastilles de WO₃.H₂O ont été lithiées dans des cellules swagelok puis recouvertes de laque d'argent en boîte à gants. Les mesures étant réalisées à l'air, les produits lithiés peuvent donc se dégrader. Cependant le suivi de la dégradation d'un échantillon lithié au cours du temps a mis en évidence la formation d'une couche isolante sur le pourtour de la pastille. Grâce à la compacité élevée de la pastille, cette couche progresse relativement lentement, si bien que le cœur du matériau est toujours visible même après une heure de dégradation. De plus, à basse température, l'environnement d'azote sec semble ralentir la dégradation, si bien qu'aucune modification du spectre n'est observée.

Des mesures en température sur les poudres lithiées de 0,064 et 0,37 lithium par atome de tungstène ont été réalisées sur les plaquettes et de 0,27 lithium par atome de tungstène pour les pavés. L'introduction de lithium modifie les courbes de la conductivité en fonction de la température en plusieurs points. Tout d'abord, contrairement à ce que l'on pourrait supposer, aucune des poudres n'obéit au modèle du gaz d'électrons libres où l'on verrait la conductivité diminuer continuellement avec la température. Toutefois, la conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lors de l'insertion. La conductivité des plaquettes et celle des pavés à température ambiante sont égales à 0,35 S.cm⁻¹ (pour x = 0,37) et 7.10⁻² S.cm⁻¹ (x = 0,27) respectivement. à température ambiante.

¹ La différence des niveaux de Fermi entre le matériau et le milieu extérieur donne naissance à un flux d'électrons du niveau le plus élevé vers le niveau le plus bas. Les électrons s'accumulent à la surface laissant derrière eux des éléments dopants ionisés. Cette distribution de charge non uniforme, appelée charge d'espace, crée un champ électrique qui s'oppose à la diffusion des électrons. La conduction n'est possible que pour les électrons susceptibles de franchir la barrière de potentiel supplémentaire, d'où la valeur élevée 0,81 eV.

taux d'insertion	x = 0	x = 0,06	x = 0,27	x = 0,37
pavés	1,3.10 ⁻⁴		7.10 ⁻²	
plaquettes	3,6.10 ⁻⁴	8,85.10 ⁻²		0,35

tableau 3-7 – conductivité (en S.cm⁻¹) des pavés et plaquettes pour différents taux d'insertion

Dans le cas des plaquettes (figure 3-37b), il est possible de distinguer deux régimes thermiques. Ce comportement est décrit par le modèle du petit polaron de Holstein^[98]. Contrairement au modèle précédent, celui-ci décrit le cas où l'interaction entre l'électron et le réseau est faible. N'étant pas piégés sur des sites distincts, les polarons peuvent voyager sur le réseau soit par saut, soit par effet tunnel. La première conséquence de l'introduction de lithium est donc la diminution du couplage entre l'électron et le réseau. Les charges positives sont en effet localisées entre les feuillets et non sur le réseau comme par exemple dans le cas des lacunes d'oxygènes. La conductivité σ est la somme de deux termes : σ_h et σ_t où σ_h est la conductivité par sauts thermiquement activés et σ_t la conductivité par effet tunnel (conductivité de bande). Pour les températures au-dessus de T_t , la conductivité est dominée par des sauts thermiquement activés et s'exprime à l'aide de la formule proposée par Holstein [98,101]:

$$\sigma_h = \frac{A}{T^{3/2}} \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right) \quad (III.4)$$

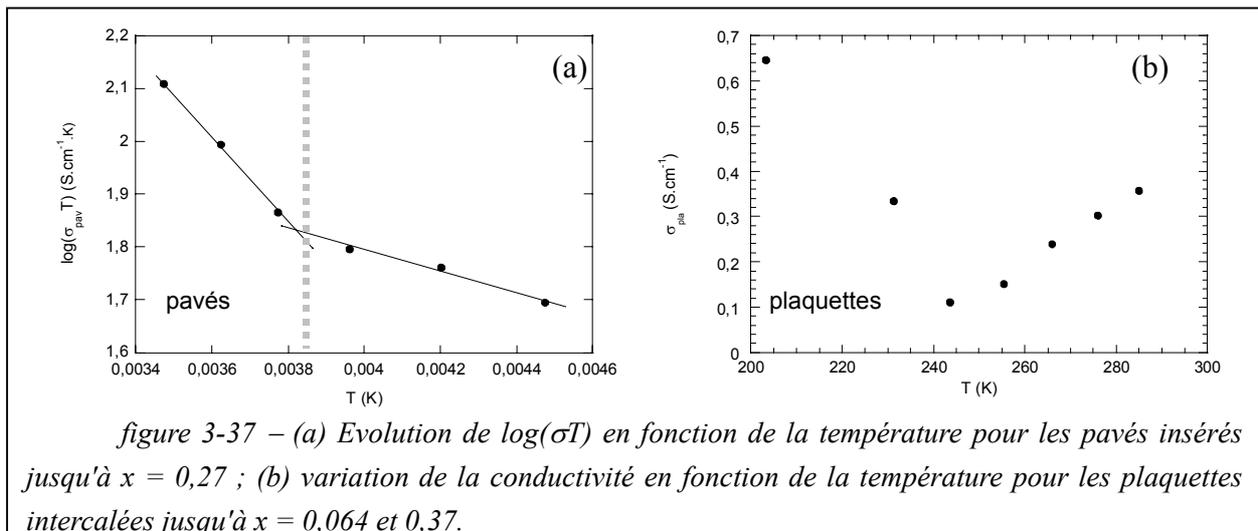
où A est un facteur pré-exponentiel, k_B la constante de Boltzmann et W l'énergie d'activation. L'énergie d'activation est de 0,21 eV pour les deux compositions. σ_t s'exprime par la formule :

$$\sigma_t = \frac{B}{T} g_T^{1/2} \exp(-2g_T) \quad (III.5)$$

avec B le facteur pré-exponentiel et g_T un paramètre caractérisant l'effet tunnel qui est égal à :

$$g_T = \gamma \left[\sinh\left(\frac{\hbar\omega_{ph}}{2k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (III.6)$$

où γ est la constante de couplage électron – vibration de réseau et ω_{ph} la fréquence de pulsation des vibrations de réseaux (phonon).



La température de transition a lieu pour une valeur égale à $0,3\hbar\omega_{ph}/k_B$. Pour les taux d'intercalation de 0,064 et 0,37, la température de transition est de 260K et 245 K respectivement, ce qui donne une longueur d'onde de phonons égale à 17 μm et 15 μm . γ vaut alors entre 5 et 5,6 comme le prévoit Holstein. Ce comportement a déjà été observé dans les YBaCuO à température ambiante par exemple^[102]. En dessous de T_t , la conductivité par effet tunnel (σ_t) domine le mécanisme de transfert électronique. σ_t a néanmoins une faible contribution à température ambiante. Ainsi une partie des électrons se délocalise par effet tunnel comme dans les métaux. Ils sont probablement responsables de la réflectivité du matériau. Mais le nombre de ces électrons est plus faible pour $x = 0,064$ donc la réflexion est également plus faible comme le confirme l'expérience (figure 3-27a). Néanmoins, les plaquettes présentent une réflexion relativement importante par rapport à la conductivité mesurée. Cette différence peut être interprétée par la forte orientation préférentielle des plaquettes qui s'alignent de façon à présenter à l'onde électromagnétique le plan des feuilletts où la conductivité est la plus élevée.

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ intercalé sous forme de pavés présente, quant à lui, le même comportement que la forme non lithiée (figure 3-37a), même si la conductivité est plus importante. La courbe de la conductivité en fonction de la température présente une allure caractéristique d'un mécanisme thermiquement activé avec un changement de pente à 263 °K. Les petits polarons sont donc piégés. Ceci est probablement dû au phénomène de déplétion mis en évidence dans le paragraphe précédent qui restreint la mobilité des électrons. Les électrons sont piégés à la surface des grains et ne peuvent se délocaliser par effet tunnel. La réduction de la taille aurait donc deux effets néfastes sur les propriétés optiques : une diminution de l'orientation préférentielle et une diminution de la délocalisation électronique à cause du phénomène de déplétion.

IV-3. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence le rôle de la taille, de la forme et de la présence d'eau sur les propriétés électriques et optiques de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tout d'abord, à l'état initial, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présente un comportement de polarons piégés dans les deux cas. Mais la présence d'eau et la petite taille des pavés conduisent à une forte localisation des électrons à la surface de ces derniers. Par conséquent, lorsqu'ils sont lithiés, les pavés présentent toujours un comportement de polarons liés, à la différence des plaquettes qui présentent un comportement de polarons libres. Cet effet, ajouté à l'orientation préférentielle, permet d'expliquer la propriété de réflexion plus élevée des plaquettes. Lorsque nous rechercherons de nouveaux matériaux, nous devons donc éviter de choisir des matériaux de taille nanométrique pour obtenir des réflectivités de type métallique élevées.

V- Bilan de l'étude de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Cette partie nous a permis de montrer l'intérêt de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en tant que matériau électroactif dans l'infrarouge. Plusieurs résultats importants ont été obtenus. Une étude complète des propriétés électro-optiques nous a permis de montrer d'une part l'existence de plusieurs phases et de retenir la phase α , et d'autre part de mettre en évidence l'influence de la morphologie des particules. Les particules de petites tailles facilitent la réversibilité, tandis que des particules fines et larges, du fait de l'orientation préférentielle, favorisent une réflectivité élevée à l'état réduit. Grâce à ces études, nous avons réussi à obtenir un matériau présentant un contraste ΔR de 19% pour un rapport de réflectivité ρ_R de 2, η_x est de 7,4. Ce dernier facteur peut être augmenté si l'insertion n'est pas poursuivie jusqu'au taux d'intercalation $x = 0,3$. Le matériau présente une tenue en cyclage remarquablement stable sur plus de 100 cycles. Le temps de commutation est d'environ 3 min en insertion mais 85 min en désinsertion. Les performances en terme de contraste sont diminuées du fait des problèmes de conduction électronique dans le matériau qui conduit à une irréversibilité sur le premier cycle.

Ce système se distingue de ceux décrits dans la littérature par l'emploi original d'une technologie mêlant des matériaux granulaires et des polymères. Les spectres de réflexion sont par conséquent assez différents de ceux présentés habituellement dans la littérature. Toutefois, notre système supporte la comparaison par rapport aux systèmes couches minces. La modélisation des spectres par la théorie de Drude a montré que l'ensemble matière + polymère présente des valeurs d'énergie de plasma et d'énergie de frottement du même ordre de grandeur que les meilleures couches-minces de $m\text{-WO}_3$.

Bien que le comportement optique du matériau se rapproche d'un métal, le comportement électronique n'obéit pas au modèle du gaz d'électrons libres. Les électrons sont

couplés à des distorsions de réseau formant des polarons. Dans les plaquettes de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ceux-ci peuvent devenir libres lorsqu'un nombre suffisant d'ions lithium y est intercalé. Les mesures de spectroscopie diélectrique ont également permis de montrer que la performance moindre des petites particules était due à une orientation préférentielle plus faible ainsi qu'à une plus grande localisation des charges due à des effets de taille.

Deux voies sont possibles pour améliorer le dispositif. La première consiste à chercher de nouveaux matériaux plus performants que $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La deuxième consiste à essayer d'améliorer la batterie optique. Nous avons d'ores et déjà remarqué que l'épaisseur de la couche active pouvait avoir une influence sur la réversibilité. Ceci fera l'objet des troisième et quatrième chapitres respectivement.

Quatrième chapitre : Nouveaux matériaux électroactifs dans l'infrarouge

I- Critères de choix pour les matériaux	119
II- Systèmes basés sur l'utilisation d'un métal	121
II-1. Etude préliminaire	122
<i>II-1.1. Exemple du couple Mg_2Ni/Mg_2NiH_4.....</i>	<i>122</i>
<i>II-1.2. Etude de la réflectivité de poudres métalliques</i>	<i>125</i>
<i>II-1.2.1. Etude de Mg et Ni.....</i>	<i>125</i>
<i>II-1.2.2. Etude de Cu</i>	<i>126</i>
II-2. Interprétation des résultats obtenus à l'aide d'un modèle à deux flux	128
II-3. Tests de nouveaux systèmes	131
<i>II-3.1. Le couple Cu/CuO.....</i>	<i>131</i>
<i>II-3.2. Système basé sur la formation d'un alliage lithium-métal.....</i>	<i>132</i>
<i>II-3.2.1. Le système Sb/Li₃Sb.....</i>	<i>132</i>
<i>II-3.2.2. Le système Al/LiAl.....</i>	<i>133</i>
<i>II-3.3. Conclusion.....</i>	<i>134</i>
III- Système basé sur l'utilisation d'un semi-métal : le carbone graphite	135
III-1. Présentation du carbone graphite	135
<i>III-1.1. Choix du carbone graphite.....</i>	<i>135</i>
<i>III-1.2. Présentation des carbonés graphites utilisés</i>	<i>136</i>
III-2. Propriétés électro-optiques des graphites	138
III-3. Bilan	142

IV- Systèmes basés sur l'utilisation d'un semi-conducteur	143
IV-1. Deux exemples de semi-conducteurs : m-WO₃ et LiCoO₂.....	143
<i>IV-1.1. Le trioxyde de tungstène monoclinique : m-WO₃.....</i>	<i>143</i>
<i>IV-1.1.1. Présentation et étude électrochimique.....</i>	<i>143</i>
<i>IV-1.1.2. Propriétés optiques.....</i>	<i>145</i>
<i>IV-1.2. L'oxyde de cobalt et de lithium LiCoO₂.....</i>	<i>146</i>
<i>IV-1.2.1. Présentation.....</i>	<i>146</i>
<i>IV-1.2.2. Mesure de la réflexion.....</i>	<i>147</i>
<i>IV-1.2.3. Interprétation.....</i>	<i>149</i>
IV-2. Réflexion diffuse par un matériau transparent.....	150
<i>IV-2.1. Mise en évidence de l'influence de la taille et de la morphologie sur la réflexion par le modèle à 2 flux.....</i>	<i>150</i>
<i>IV-2.2. Validation des résultats obtenus par le modèle.....</i>	<i>153</i>
IV-3. Nouveaux critères pour le choix de semi-conducteurs actifs.....	156
V- Bilan et conclusion	162

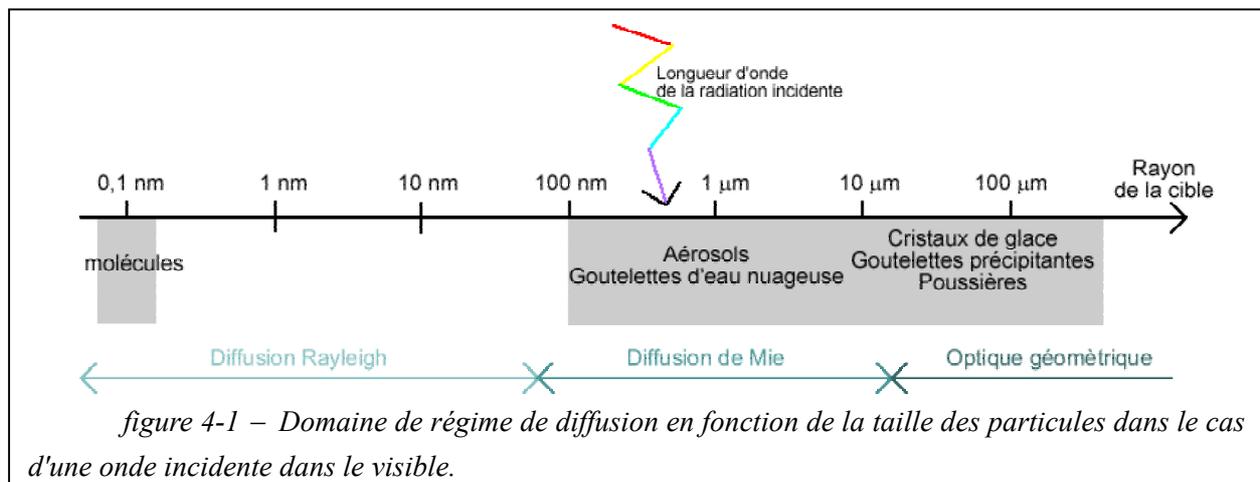
La réflexion des films plastiques de plaquettes de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est voisine de 20 % en bande II et III. Avec insertion d'ions, la réflexion augmente jusqu'à une valeur de 55 %. Le contraste maximum pour le film plastique de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en dehors de toute cellule, est donc de $\Delta R = 35\%$. Une amélioration notable de ce contraste passe par la recherche de nouveaux matériaux. C'est l'objet de ce chapitre.

Dans un premier temps, nous définirons quelques critères pouvant guider le choix de nouveaux matériaux en s'appuyant sur la bibliographie. Ceci nous conduira à étudier successivement quelques métaux, le carbone graphite et des semi-conducteurs. Afin d'expliquer le comportement optique de tous ces matériaux, nous serons amenés à utiliser un programme de calcul de la réflectivité selon un modèle à deux flux. Celui-ci permettra de comprendre les conséquences de l'utilisation de poudres pour les propriétés optiques, ce qui pourra nous aider à définir des critères pour le choix de matériaux. Le but de ce chapitre n'est pas de donner une étude complète de tous les matériaux abordés mais plutôt d'essayer de rationaliser le choix du matériau ainsi que sa morphologie. Seule une étude optique, éventuellement complétée par une présentation du comportement électrochimique pour les matériaux les plus intéressants, sera abordée.

I- Critères de choix pour les matériaux

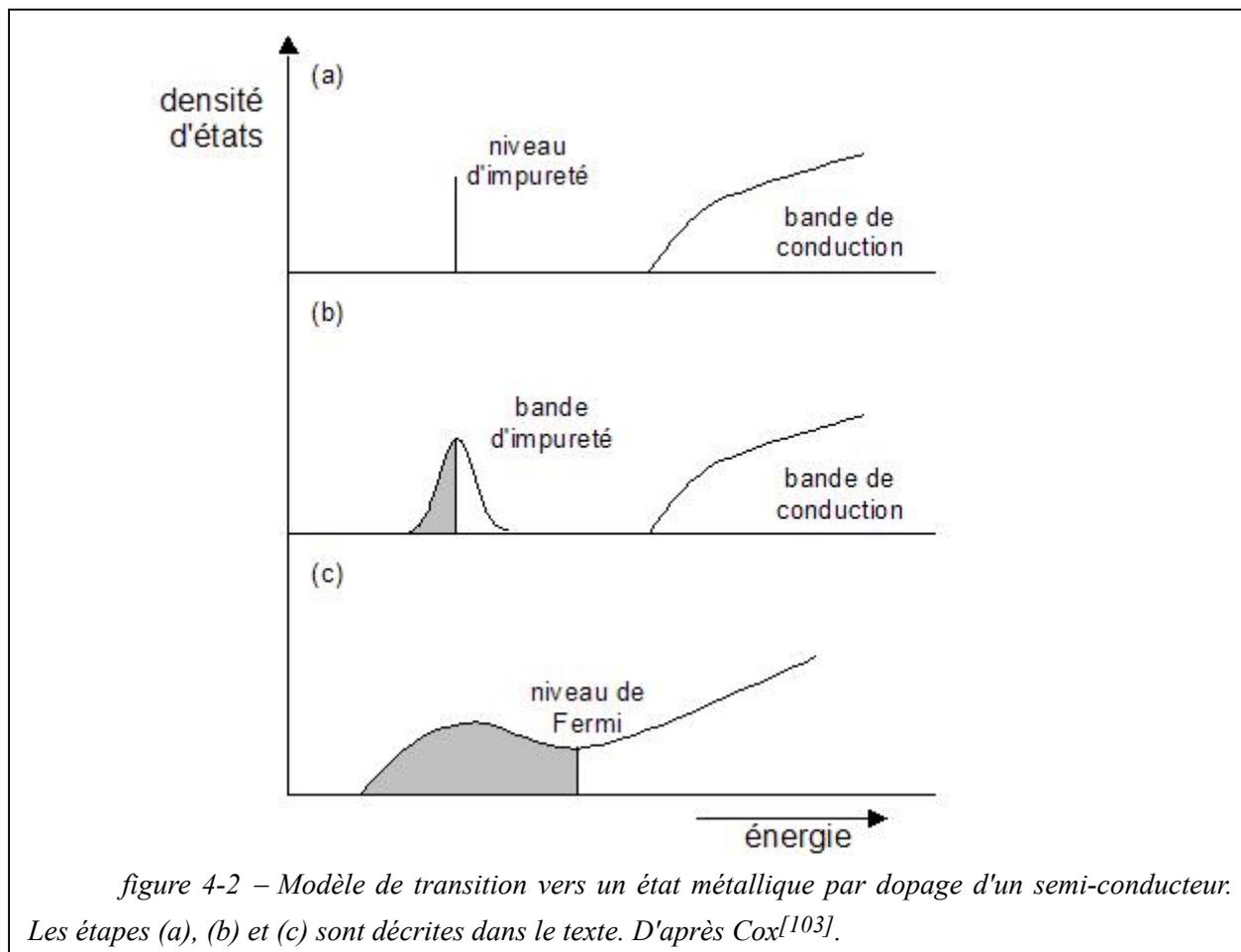
Peut-on définir des critères de choix pour guider la recherche de matériaux électroactifs dans l'infrarouge ? Commençons par détailler les phénomènes optiques qu'il est possible d'observer dans l'infrarouge moyen (MIR). En première place, nous trouvons l'absorption due notamment aux élongations de liaison. La plupart des composés donnent lieu à de l'absorption dans l'infrarouge. Parmi ceux qui ne sont pas soumis à cette règle, nous trouvons les composés métalliques, qui eux, sont réflecteurs. La réflexion est alors constante en fonction de la longueur d'onde, ce qui est intéressant pour obtenir un contraste sur un large domaine de longueur d'onde. Les bandes de Reststrahlen font aussi partie des bandes de réflexion dans l'infrarouge, mais elles concernent plutôt un domaine situé après la bande III, et leurs conditions d'obtention sont trop difficiles à prévoir. Enfin, il reste la diffusion puisque nous avons un milieu hétérogène. Toutefois, la littérature donne peu d'informations sur le comportement optique de poudre dans l'infrarouge. Nous savons simplement que celui-ci fait intervenir un paramètre d'échelle, défini dans le deuxième chapitre : $x_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_m a$, sur lequel nous pourrions intervenir via la taille des particules a . Ainsi, nous serons proches, pour des

particules de très grande taille, du composé massif et, pour des particules de petite taille, du modèle de diffusion de Rayleigh où la réflectivité décroît en λ^{-4} .



Le moyen le plus simple est d'envisager l'utilisation d'un composé présentant une transition métal-isolant. Nous assurerons ainsi une réflectivité élevée et indépendante de la longueur d'onde grâce au métal. Et nous pouvons espérer que l'absorption due aux vibrations de réseau de l'isolant soit suffisamment intense pour avoir une réflectivité faible, ce qui permettrait d'obtenir un contraste intéressant. $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ répond à ces critères même si le comportement de $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ n'est pas tout à fait celui d'un métal. C'est le cas également de $m\text{-WO}_3$ ^[18]. Dans ces deux composés, le passage de l'état d'isolant à celui de type métallique est assuré par l'insertion d'électrons et d'ions tels que l'ion lithium ou le proton. Dans un schéma classique (ne faisant pas intervenir le modèle polaronique), l'insertion d'ions dans un matériau peut être vu comme un dopage, puisque les électrons sont transférés du collecteur de courant vers le métal de la structure hôte. Le dopage d'un composé peut être décrit en trois étapes. Les électrons insérés commencent par former un niveau entre la bande de valence et la bande de conduction (figure 4-2a). Si l'insertion continue, le niveau s'élargit pour former une bande. Enfin, pour des forts taux de dopage, la bande est suffisamment large pour rejoindre la bande de conduction (figure 4-2c) comme pour les métaux. Il est alors possible d'espérer que d'autres matériaux d'insertion peuvent présenter un comportement optique de type métallique à l'état dopé.

La littérature nous fournit un autre exemple de matériau présentant une transition isolant-métal qui est a priori plus prometteur que les semi-conducteurs. Il s'agit de couples faisant intervenir des hydrures métalliques tel que $\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ou des alliages lithium-métal comme $\text{Sb}/\text{Li}_3\text{Sb}$ que nous avons décrits dans la revue bibliographique du premier chapitre. Les contrastes obtenus sur couches minces sont très élevés. Dans ce type de système, l'introduction d'ions conduit à changer la structure du métal, donc de modifier le recouvrement orbitalaire, ce qui a souvent pour conséquence d'éclater la bande de conduction du métal en deux, le faisant passer à l'état de semi-conducteur.



Nous nous intéresserons d'abord aux composés métalliques, puis au graphite qui est un cas particulier où le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est presque nul, et enfin aux semi-conducteurs.

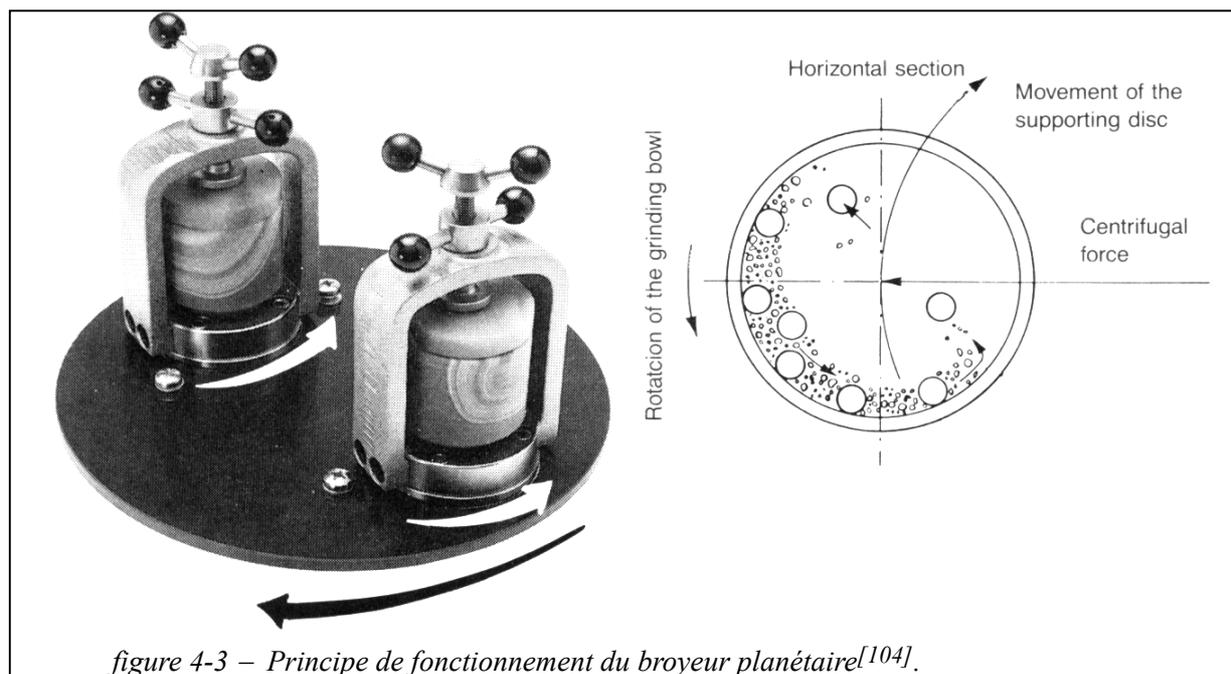
II- Systèmes basés sur l'utilisation d'un métal

Comme nous l'avons vu dans la revue bibliographique, la première transition métal-insolant avec des conséquences spectaculaires dans le domaine du visible a été décrite par Huijberts^[32] sur des couches minces d'yttrium et de lanthane, capables de former des hydrures. Ces couches, fortement réfléchissantes, deviennent transparentes lorsqu'elles sont hydrurées. Aujourd'hui, le système Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 semble être le plus intéressant au vu des résultats publiés par T.J. Richardson. Ce système présente en effet un contraste de 60 % à 2,5 μm (chapitre I, figure 1-6). Nous allons donc d'abord étudier ce système en espérant pouvoir transférer ces excellents résultats des couches minces aux poudres. Ce travail a été réalisé avec l'aide de Cyrille Varona lors de son stage de DEA au LCAES et en collaboration avec le LRCS.

II-1. Etude préliminaire

II-1.1. Exemple du couple Mg_2Ni/Mg_2NiH_4

Mg_2Ni a été synthétisé par mécanosynthèse. Cette technique repose sur la diffusion des atomes sous l'effet de températures et de pressions élevées obtenues grâce à des collisions avec des billes en acier. Les poudres de magnésium et de nickel sont introduites dans une cellule avec des billes. La cellule est ensuite placée sur un broyeur qui la met en mouvement.



La synthèse de Mg_2Ni a été réalisée sur différents broyeurs : broyeur vibratoire SPEX 8000 ou planétaire (figure 4-3) au CECM de Vitry. Les conditions de broyage sont précisées sur le tableau 4-1

	planétaire	SPEX
nombre et diamètre des billes	4 ou 3, Ø 16 mm	8, Ø 8 mm
rapport masse bille/poudre	10	10
temps de broyage (h)	18 à 40	72
vitesse (tours par minute)	600 (base), 600 (cellules)	1200

tableau 4-1 – conditions de broyage des poudres de magnésium et de nickel.

Après le broyage, l'intérieur de la cellule est recouvert de poudre d'aspect réflecteur. Les particules obtenues ont une taille comprise entre 1 et 10 μm pour les deux types de broyeurs comme le montre la figure 4-4. La diffraction des rayons X permet de vérifier que nous avons formé le produit désiré mais avec une cristallinité faible (figure 4-5a). Un recuit à 300°C pendant 34 heures permet d'augmenter la cristallinité (figure 4-5b). La composition de la poudre a été évaluée par μ -analyse X, elle présente un léger excès de magnésium (65 % atomique de Mg, contre 31% de Ni), assez peu d'oxygène (4 %), et des traces de fer.

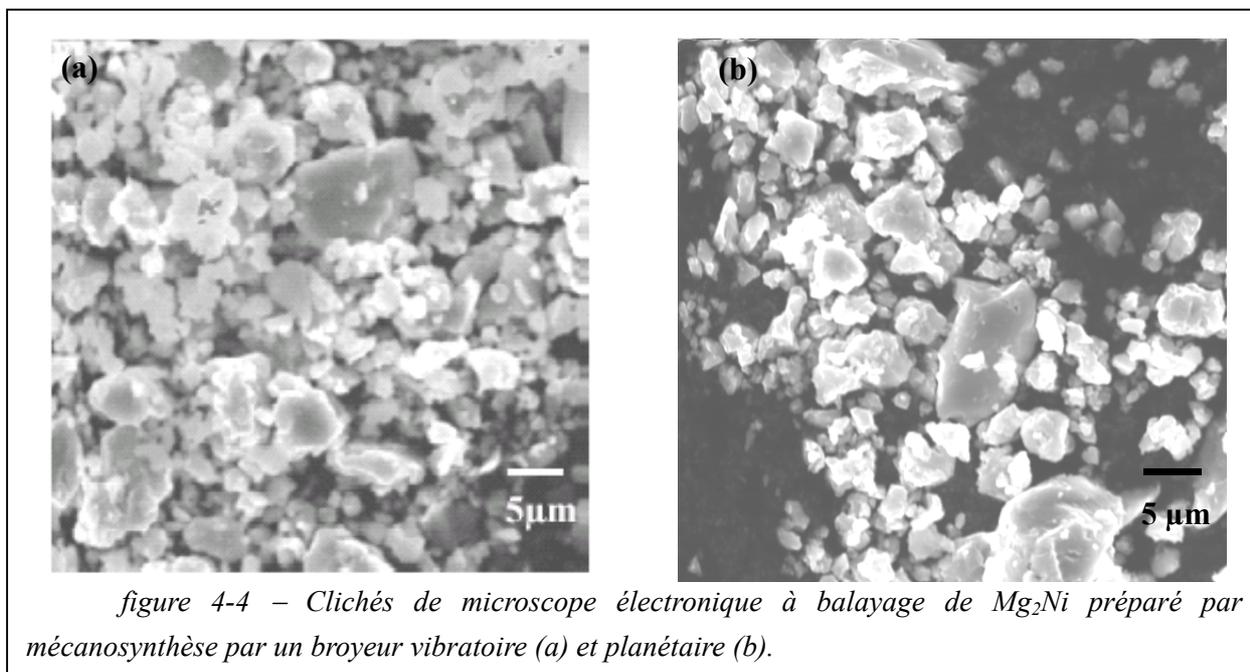


figure 4-4 – Clichés de microscope électronique à balayage de Mg₂Ni préparé par mécanosynthèse par un broyeur vibratoire (a) et planétaire (b).

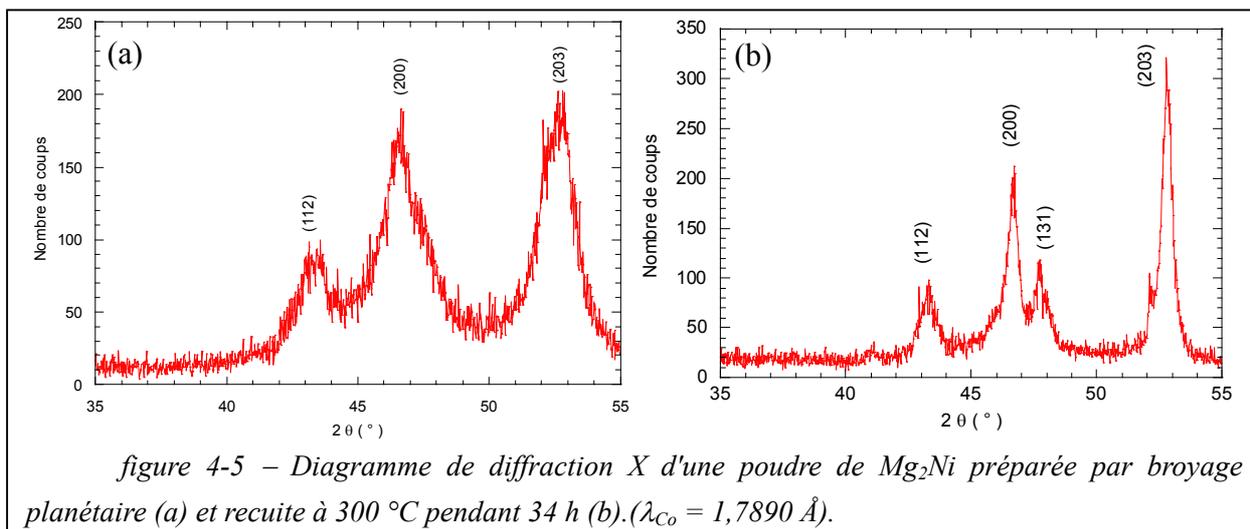
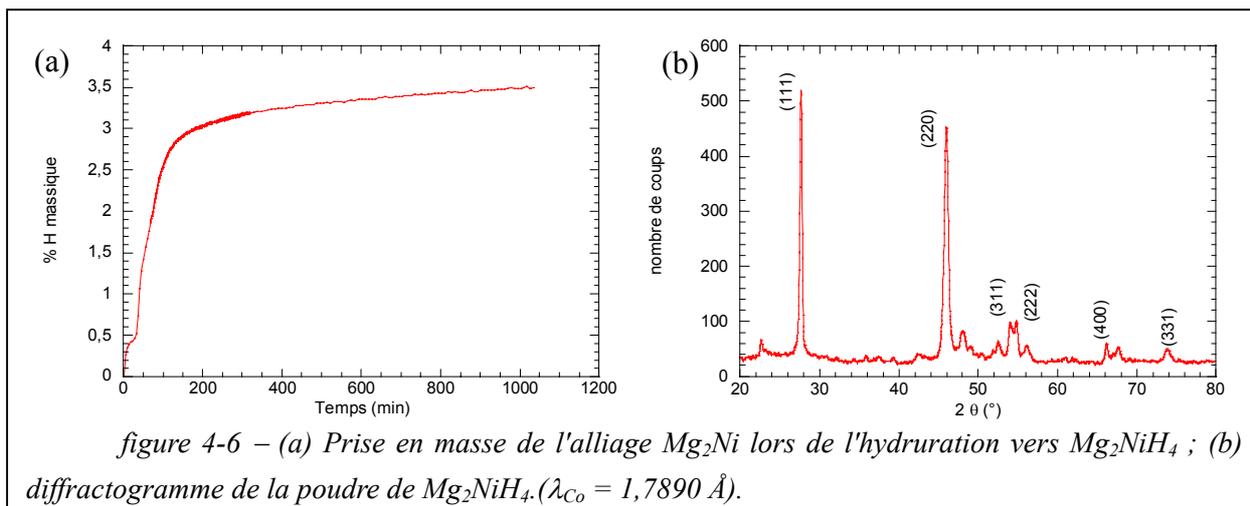
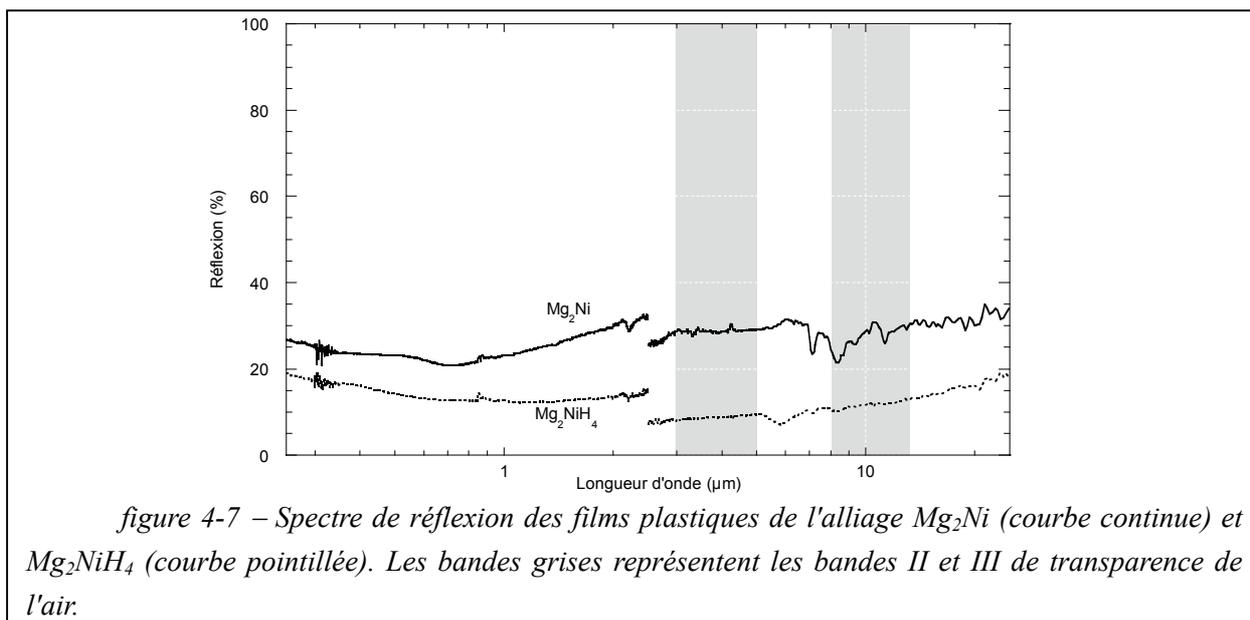


figure 4-5 – Diagramme de diffraction X d'une poudre de Mg₂Ni préparée par broyage planétaire (a) et recuite à 300 °C pendant 34 h (b). ($\lambda_{Co} = 1,7890 \text{ \AA}$).

Mg₂NiH₄ a été préparé par hydruation en phase gazeuse avec l'aide de R. Janot au LRCS. La poudre métallique est placée dans une cellule sous une pression d'hydrogène à la température de 300 °C pendant 20 heures. La réaction a été suivie à l'aide d'une thermobalance. Celle-ci permet de suivre la prise en masse de l'alliage. La composition Mg₂NiH₄ correspond à une augmentation de 3,6 % en masse de l'alliage Mg₂Ni. Expérimentalement, nous mesurons 3,5% (cf. figure 4-6a) ce qui laisse supposer que l'essentiel de l'alliage a réagi. Ceci est confirmé par le diagramme de rayons X de la poudre obtenue (figure 4-6b). Notamment la raie (111) à 2θ=28° caractéristique de Mg₂NiH₄ n'a pas été observée sur Mg₂Ni.



Les propriétés optiques ont été mesurées sur des films et sur les poudres avec le Cary 5E et le spectrophotomètre infrarouge de EADS (figure 4-7). Le changement d'appareil a lieu pour une longueur d'onde de $2,5 \mu m$. Nous observons un saut de la réflexion d'environ 10% d'un appareil à l'autre. Nous avons également constaté que les spectres de la poudre libre ou en film plastique étaient quasiment similaires, à l'exception du domaine MIR où nous observons des bandes d'absorption supplémentaires dues au polymère.



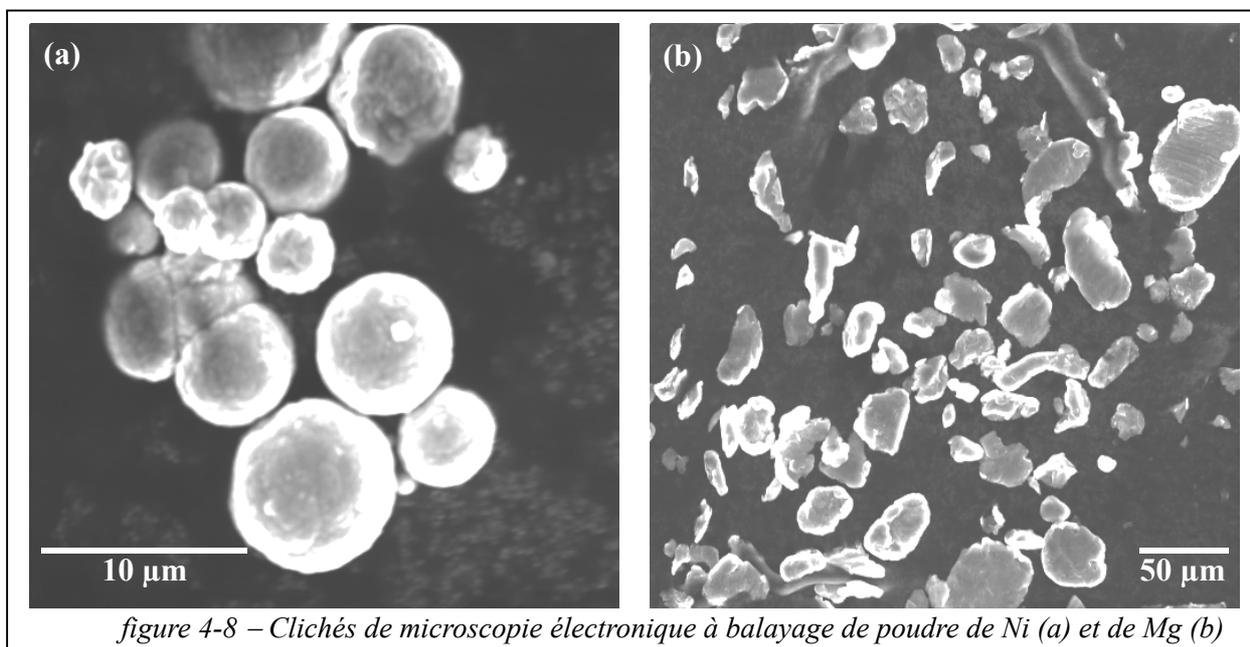
Un constat s'impose à l'examen de la figure 4-7 : le contraste est bien loin de celui espéré. Nous n'obtenons que 20 % de contraste à $5 \mu m$ contre les 60 % de T.J. Richardson du fait de la faible réflectivité de Mg_2Ni . L'étude réalisée sur $WO_3.H_2O$ montre l'accroissement de réflectivité obtenu en utilisant des grains en forme de plaquettes. Nous avons donc essayé de donner une forme de plaquettes aux grains de poudre de Mg_2Ni en les laminant entre deux rouleaux compresseurs. En tant que composé intermétallique, Mg_2Ni se prête peu à ce genre

de procédé. Toutefois, nous avons pu ainsi gagner 5 % de contraste, ce qui montre ainsi le bien-fondé de l'idée ; des moyens plus appropriés devraient être mis en oeuvre.

Nous n'avons donc pas réussi à obtenir une réflectivité élevée malgré l'utilisation d'un métal. Pourquoi ? Un métal n'est-il réflecteur que sous forme massive ou en couche-mince ? Ne supporte-t-il pas d'être divisé ? Ou bien, est-ce l'influence de la taille et de la morphologie qui est prépondérante ? Pour répondre à ces questions nous avons étudié la réflectivité de quelques métaux.

II-1.2. Etude de la réflectivité de poudres métalliques

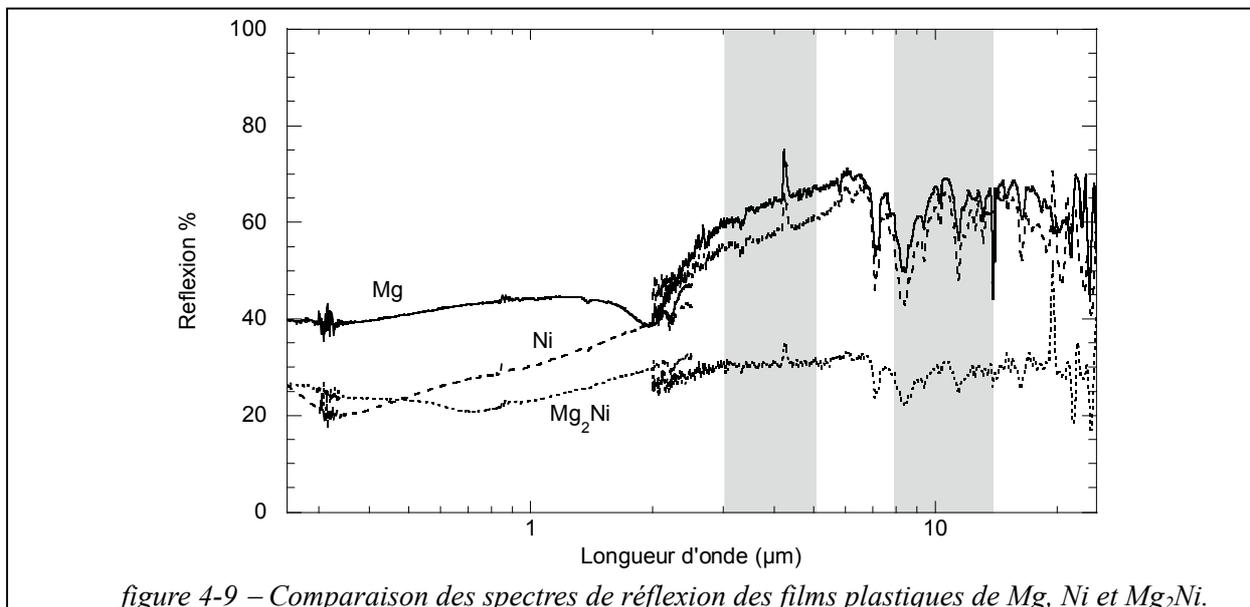
II-1.2.1. Etude de Mg et Ni



Les particules de magnésium et de nickel utilisées pour la synthèse de Mg_2Ni proviennent de chez Alfa Aesar. La morphologie des particules de nickel se présente sous forme de sphères de tailles comprises entre 2 et 10 μm , tandis que les particules de magnésium sont beaucoup plus grosses (10 à 50 μm) mais ne présentent pas de forme particulière (figure 4-8).

Les spectres de réflexion de films plastiques de Mg et de Ni dans le proche IR ne dépassent pas la valeur de 50 % de réflexion (figure 4-9). La réflectivité augmente cependant de façon notable dans l'infrarouge et atteint presque 70 % pour le film plastique de Mg. Ces poudres apparaissent donc plus réfléchissantes que l'alliage Mg_2Ni mais restent décevantes pour les poudres métalliques. Le magnésium est plus réflecteur que le nickel. Cette différence peut s'expliquer en partie en considérant la formule (II.16) qui montre qu'un métal sera d'autant plus réflecteur que sa conductivité est élevée. Or la conductivité du nickel ($\sigma = 1,43.10^5 \text{ S.cm}^{-1}$) est plus faible que celle du magnésium ($\sigma = 2,33.10^5 \text{ S.cm}^{-1}$) car les électrons

de valence 2p sont plus mobiles que les électrons 3d (extension des orbitales). La réflexion d'une poudre d'un métal très conducteur comme le cuivre devrait être plus élevée. Nous allons donc vérifier ces hypothèses en étudiant la réflexion de poudres de cuivre dans le paragraphe suivant.



	Sb	Ni	Mg	Al	Cu	Ag
conductivité à 295 K (S.cm ⁻¹)	0,24	1,43	2,33	3,65	5,88	6,21

tableau 4-2 – conductivités de quelques métaux à 295 K

II-1.2.2. Etude de Cu

Une étude plus complète a été menée sur le cuivre. Nous disposons de quatre poudres différentes : des sphères, tout d'abord, de tailles : 40-80 μm , 10-50 μm et 8-10 μm pour les plus petites soit un facteur de réduction de 10 environ par rapport aux plus grosses ; et enfin, un échantillon de grosses plaquettes de cuivre de taille comprise entre 40 et 90 μm donc comparable à celle des sphères les plus grosses (figure 4-10).

Les spectres de réflexion obtenus avec le cuivre diffèrent de ceux obtenus précédemment puisque la réflexion approche les 95 % dans l'infrarouge moyen pour les grandes plaquettes (figure 4-11). Certains métaux conservent donc des propriétés de réflexion élevées même à l'état divisé. Ensuite, nous pouvons remarquer que la réflectivité des différentes poudres de sphères de cuivre est peu influencé par la taille des sphères. Toutefois, la dispersion en taille des poudres mesurées peut réduire les différences entre les spectres observés.

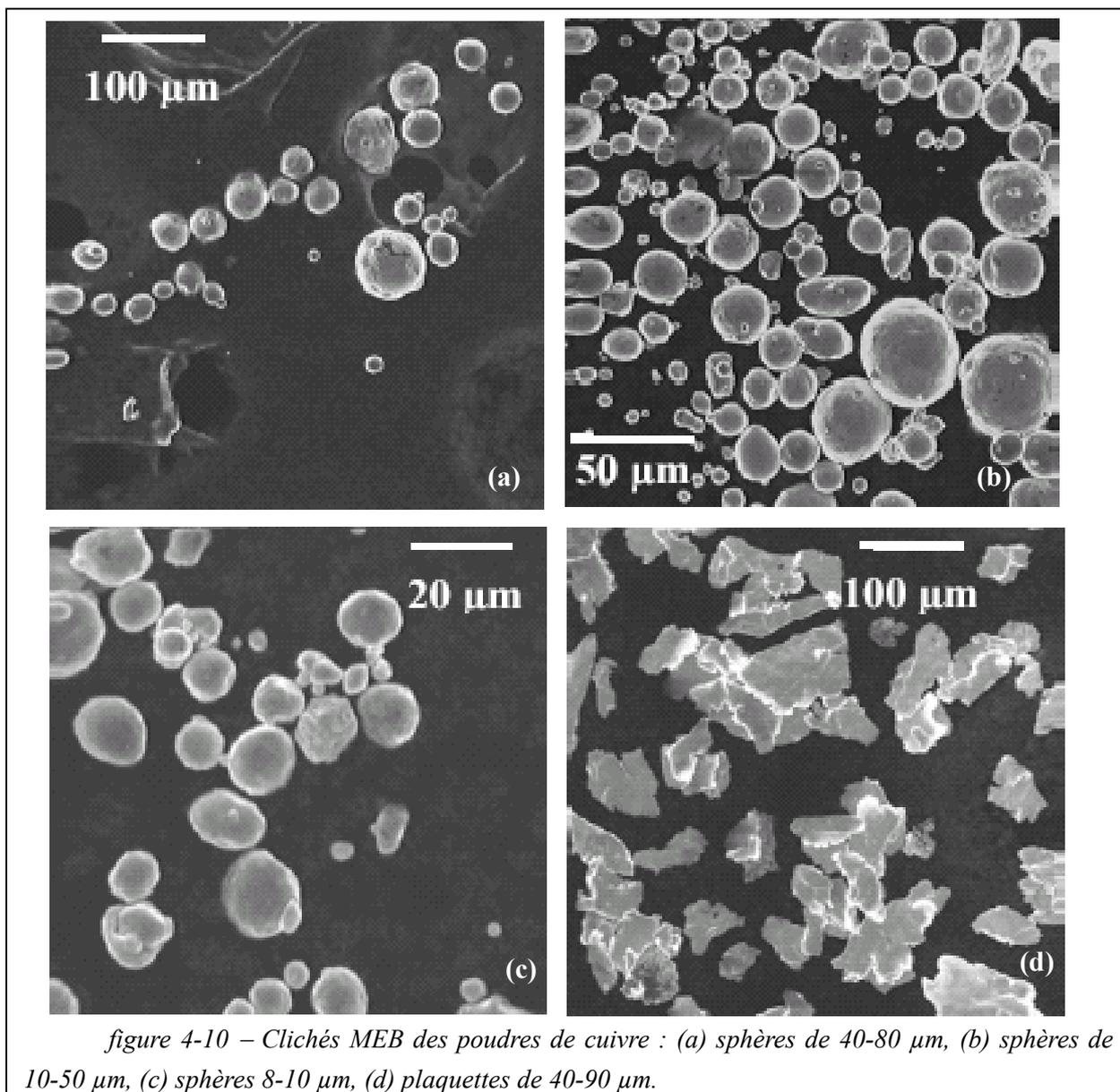
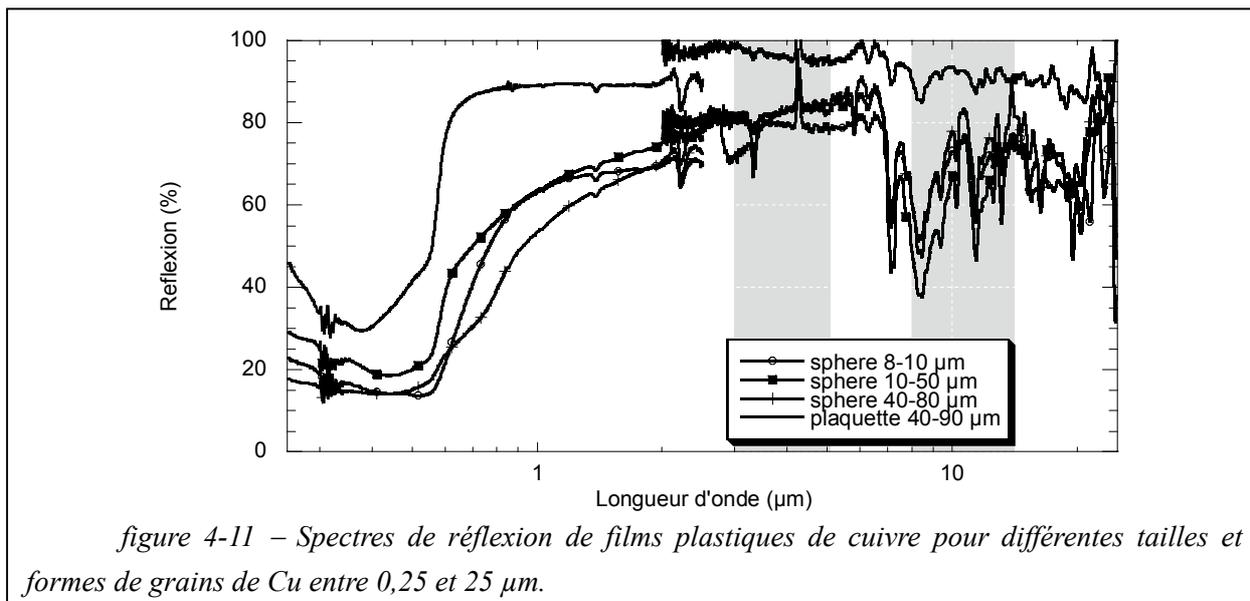


figure 4-10 – Clichés MEB des poudres de cuivre : (a) sphères de 40-80 μm , (b) sphères de 10-50 μm , (c) sphères 8-10 μm , (d) plaquettes de 40-90 μm .

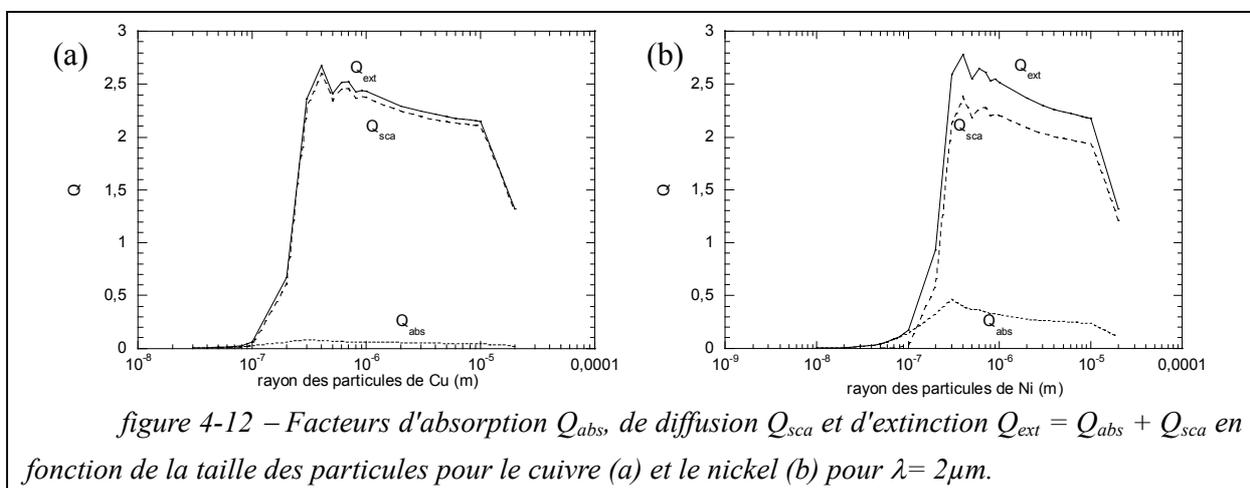
La taille des particules ne semble donc pas jouer un grand rôle. Au contraire, la morphologie semble très importante car on gagne 15 % de réflexion lorsque l'on passe des particules en forme de sphère à des plaquettes de taille comparable.

D'autres questions se posent alors : d'où vient la différence de comportement entre le cuivre et les autres métaux testés jusqu'ici ? Si la conductivité permet de classer les métaux, elle n'explique pas les différents comportements. Pour cela nous allons tenir compte du phénomène de diffusion. En effet, une poudre dispersée dans l'air ou dans une matrice plastique diffuse la lumière. La diffusion de la lumière par une particule est décrite par la théorie de Mie. Examinons ce que cette théorie va nous apporter.



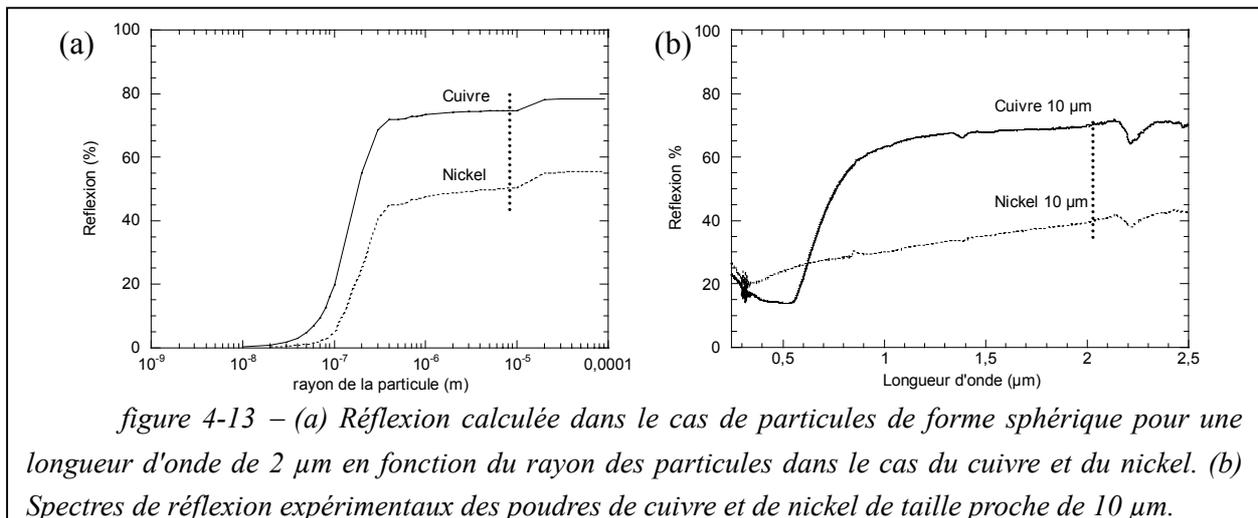
II-2. Interprétation des résultats obtenus à l'aide d'un modèle à deux flux

Pour essayer de comprendre le comportement optique observé des particules métalliques, nous avons utilisé une modélisation basée sur la théorie de la diffusion de Mie. Un modèle à deux flux réalisé à l'aide du logiciel Mathematica 5 (cf. annexe), permet, à partir de l'indice de réfraction complexe, de trouver les facteurs d'efficacité d'extinction Q_{ext} , de diffusion Q_{sca} et d'absorption Q_{abs} , en fonction de la taille des particules.



Nous pouvons remarquer que les valeurs des différents facteurs Q se divisent en deux domaines avec une frontière très marquée : le domaine nanométrique où les facteurs Q sont faibles et le domaine micrométrique où ils sont élevés. Les oscillations des facteurs Q sont dues à la présence d'une seule taille de particules dans le calcul. Ces oscillations peuvent être éliminées si l'on fait intervenir une distribution de particules. Sur la partie micrométrique, on retrouve la différence de comportement en réflexion des poudres de cuivre et de nickel puisque ce dernier est trois à quatre fois plus absorbant que le cuivre. A chaque fois que l'onde

électromagnétique rencontre une particule métallique, la plus grande partie du faisceau est réfléchi (diffusé) mais une petite partie est absorbée. Pour un matériau métallique, l'absorption est très faible. Mais une faible différence prend une grande importance sachant que la lumière incidente peut être réfléchi 50 fois avant de sortir. Poursuivons le calcul jusqu'au facteur de réflexion pour les deux métaux en utilisant les approximations de Kubelka-Munk^[72] (deuxième chapitre).



La courbe obtenue présentée sur la figure 4-13a est comparée aux spectres expérimentaux (figure 4-13b). Un bon accord est trouvé entre les deux figures (les pointillés représentent les positions respectives de taille égale à 10 μm et de longueur d'onde 2 μm). La différence de comportement entre les deux métaux est due aux coefficients d'absorption plus élevés pour le nickel. Or l'absorption d'un composé est déterminée par sa permittivité comme sa conductivité. Nous retrouvons les conséquences de la formule de Rubens et Hagen (II.16) : l'ordre des conductivités : nickel, magnésium, cuivre suit l'ordre des réflectivités dans l'IR (cf. tableau 4-2). Ceci nous permet d'établir un critère de sélection : tous les métaux ayant une conductivité inférieure à celle du nickel ne présenteront pas un comportement suffisamment réflecteur pour nous intéresser.

La taille des particules de cuivre utilisée était toujours plus grande que le micron. Or la figure 4-12 montre qu'au-delà du micron, la taille a peu d'influence sur la réflectivité. On comprend alors que le diamètre des sphères n'ait eu que peu d'influence sur les spectres de réflexion du cuivre.

L'évolution du spectre de réflexion en fonction de la taille des particules, prévue par la théorie de Mie, est présentée sur la figure 4-14. Pour des tailles supérieures au micron, le spectre ressemble à celui du composé massif : la réflexion augmente jusqu'à atteindre un palier ; au contraire, lorsque le rayon de la particule descend en-dessous du micron, la réflexion commence par augmenter puis atteint un maximum et enfin décroît en fonction de la longueur d'onde. C'est la diffusion de Rayleigh. Ce phénomène est d'autant plus important que

la taille des particules métalliques est faible. Une couche de particules métalliques de taille nanométrique constitue un milieu absorbant. D'ailleurs, quel que soit le métal, ces poudres sont généralement noires.

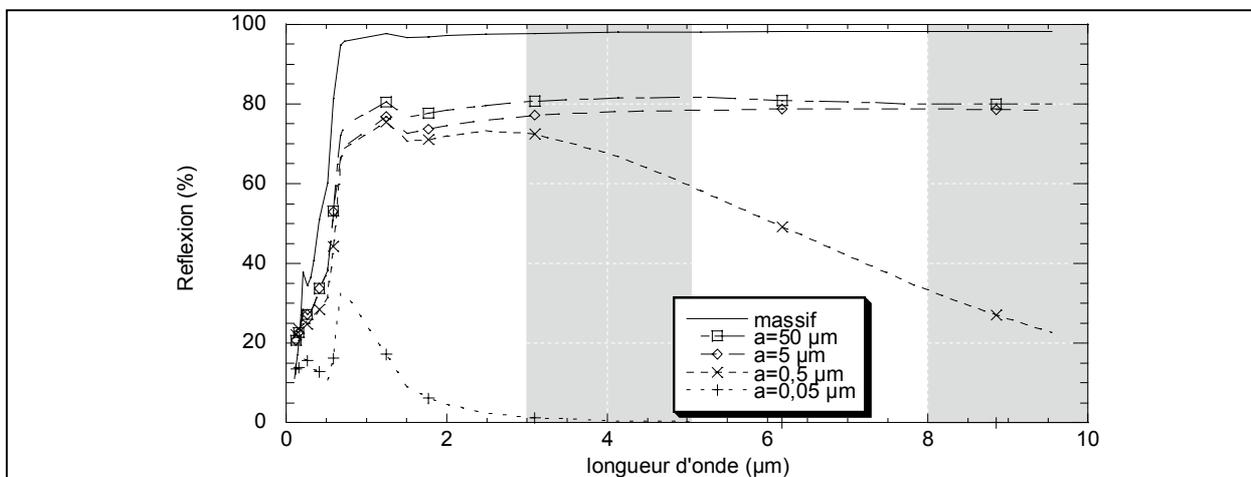


figure 4-14 – Evolution de la réflexion calculée en fonction de la longueur d'onde pour différentes tailles de sphère pour le cuivre.

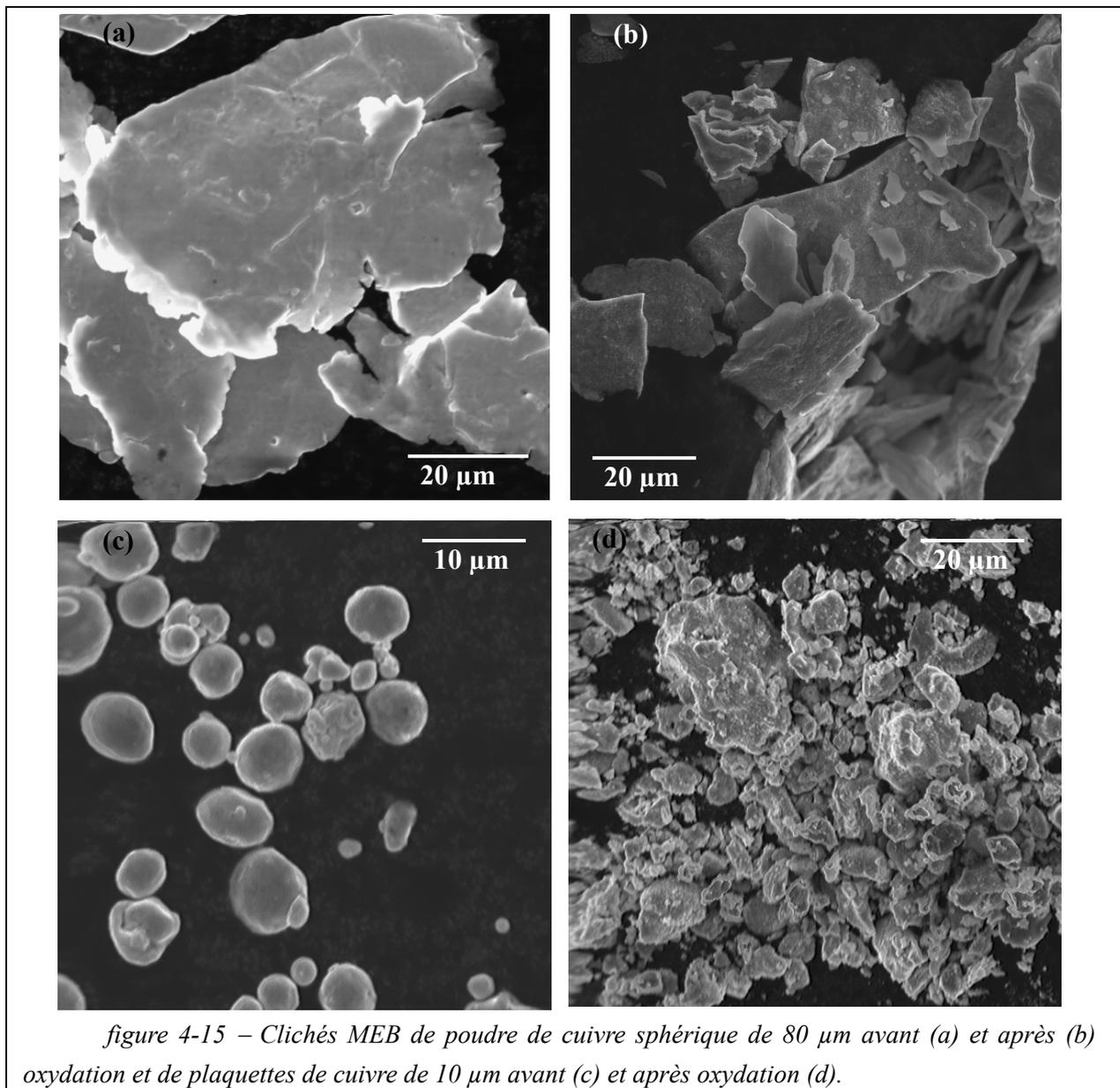
Une autre question se pose : quelle est l'influence de la morphologie ? C'est un facteur qui est mal décrit par la théorie de Mie. Cependant Mie introduit la notion de répartition du flux diffusé dans l'espace. Il prévoit notamment, dans le cas de particules sphériques, que plus la taille de la particule est proche de la longueur d'onde, plus le flux diffusé est dirigé vers le sens de propagation de la lumière, ce qui est peu favorable à l'obtention d'une réflectivité élevée. Qualitativement, on comprend que lorsque la lumière incidente arrive sur des particules en forme de plaquettes, le flux est préférentiellement diffusé dans le sens inverse de la direction de propagation de la lumière, ce qui n'est pas le cas des sphères et des aiguilles. C'est ce qui permet au cuivre en plaquette d'approcher les 100 % de réflexion dans l'infrarouge moyen et aux plaquettes de $\text{Li}_x\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ d'arriver à 55 % pour les particules les plus grosses alors que leur conductivité est seulement de $0,35\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. C'est aussi ce qui fait la supériorité des couches minces sur les poudres, car il n'y pas de flux diffusé dans le sens de propagation de la lumière sur une couche mince. Ceci explique la réflectivité plus importante des couches minces de WO_3 lithié, présentées dans la bibliographie, par rapport aux poudres de $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ lithié.

Cette étude montre que pour avoir une réflectivité très élevée, il faut un composé très conducteur, se présentant sous la forme de plaquettes de taille supérieure au micron. Nous avons une poudre répondant à tous ces critères : les plaquettes de cuivre. Peut-on envisager leur utilisation dans les batteries optiques ?

II-3. Tests de nouveaux systèmes

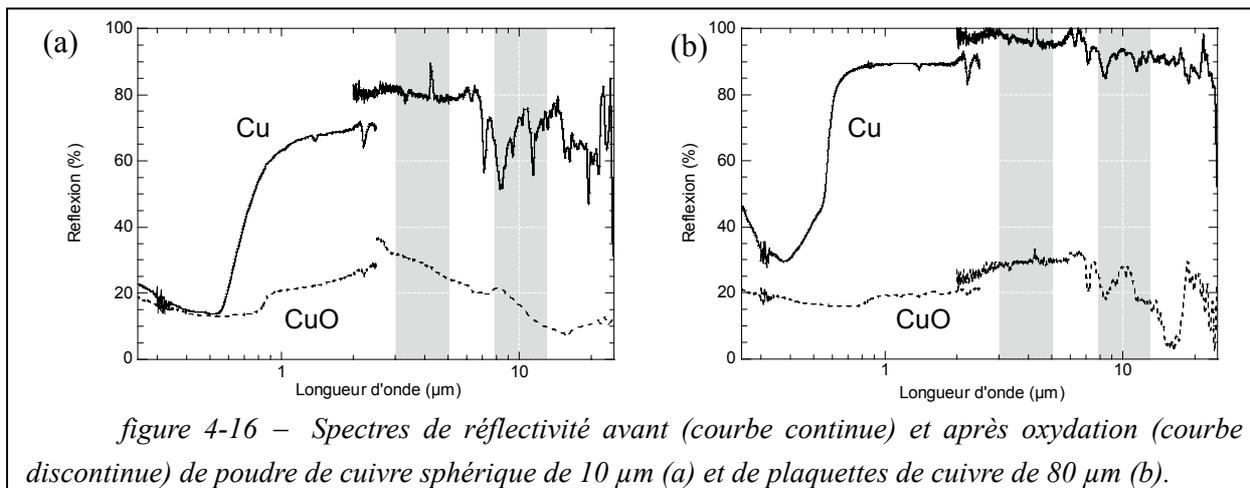
Nous présenterons dans cette partie quelques résultats obtenus sur des couples métal/non-métal en s'inspirant des travaux de T.J. Richardson sur les couches minces.

II-3.1. Le couple Cu/CuO



Nous avons oxydé deux poudres de cuivre à l'air dans un four : des petites sphères de 10 µm et des grosses plaquettes de 80 µm. Dans les deux cas, l'oxydation provoque la cassure des particules (figure 4-15). Ceci est favorable électrochimiquement puisque les particules plus petites cyclent plus vite, mais peut conduire, comme nous l'avons vu, à une diminution des propriétés optiques si la taille des particules devient inférieure au micron. Le contraste mesuré sur ces poudres est le plus élevé que nous ayons obtenu jusqu'ici, comme le montre la

figure 4-16. Le contraste est de 50 % sur une très grande gamme de longueur d'onde (1 à 7 μm) pour les petites sphères de 10 μm , et de 70 % pour les plaquettes les plus grosses.

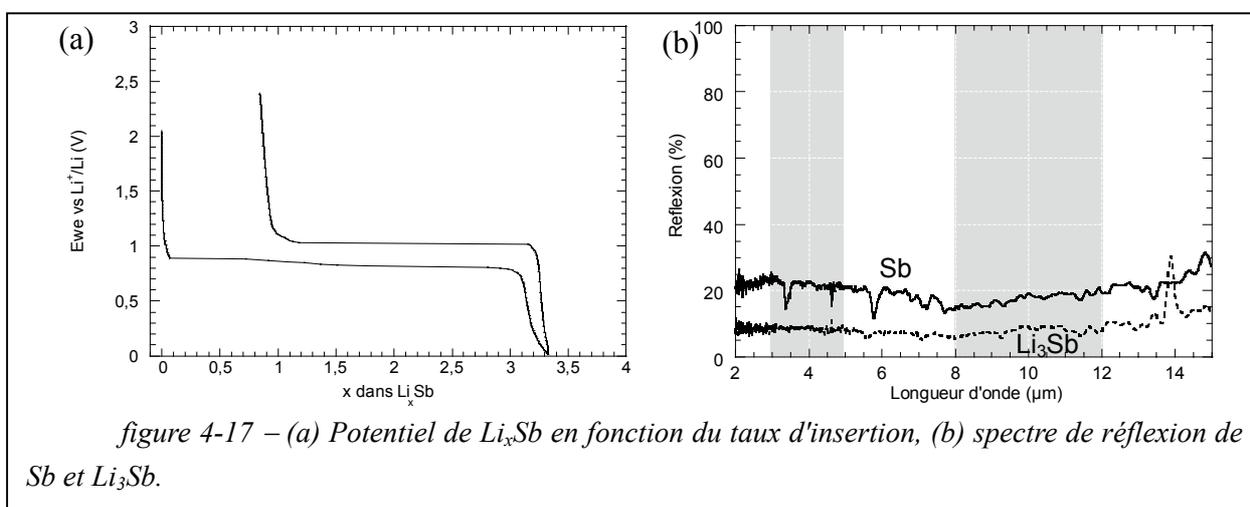


Cependant ce système est difficilement utilisable pour plusieurs raisons. Premièrement, la taille des particules diminue lors de l'oxydation ce qui laisse présager une diminution du contraste lors de chaque cycle oxydation-réduction. Deuxièmement, le cyclage électrochimique se fait en milieu fortement basique, milieu non compatible avec l'emballage aluminisé que nous utilisons. Nous avons donc cherché des systèmes comportant un métal capable d'insérer du lithium de façon à pouvoir conserver le milieu EC-DMC et la technologie PLiON.

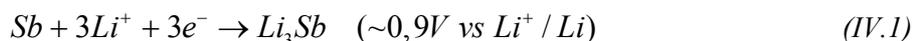
II-3.2. Système basé sur la formation d'un alliage lithium-métal

II-3.2.1. Le système Sb/Li₃Sb

Les systèmes métal/alliage métal-lithium comme Sb/Li₃Sb présentent-ils également une modulation de la réflectivité ? Si tel est le cas, nous pouvons utiliser les résultats précédents en s'affranchissant de l'utilisation d'un milieu basique comme électrolyte.



L'insertion de lithium dans l'antimoine, dont la signature électrochimique est présentée sur la figure 4-17, répond à la réaction suivante :



Les spectres de réflexion d'une poudre d'antimoine de taille comprise entre 10 et 50 μm et de la phase lithiée montrent que l'insertion a l'effet escompté, à savoir une diminution des propriétés de réflectivité lors de la réduction. Le contraste n'est que 10 %, car l'antimoine a une réflectivité faible en relation avec sa conductivité ($\sigma_{Sb} = 0,24 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$) et parce que la morphologie de la poudre utilisée n'est pas favorable à l'obtention d'une réflectivité élevée.

II-3.2.2. Le système Al/LiAl

Comme nous l'ont montré les études sur l'antimoine, nous pouvons utiliser les systèmes métal/alliage métal/lithium pour moduler la réflectivité. Ces systèmes ont été très étudiés par R.A. Huggins en tant que matériau de batterie^[105]. Parmi les matériaux très conducteurs pouvant former un alliage avec le lithium, nous trouvons : l'aluminium, l'argent et l'or. L'aluminium a été retenu car LiAl présente un coefficient de diffusion des ions lithium relativement élevée ($D = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 415 °C) et c'est celui qui fait preuve de la meilleure réversibilité électrochimique. LiAl a été très étudié dans les années 80 pour remplacer dans les batteries l'électrode négative de lithium métal, qui a l'inconvénient de former des dendrites^[106-109]. L'insertion de lithium est en accord avec l'équation (IV.2). Le système Li-Al présente plusieurs phases. La phase la plus riche en aluminium est aussi celle qui présente le coefficient de diffusion de lithium le plus faible ($D=10^{-16}$ et $10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 140 et 25 °C respectivement). De fait, le système Li-Al est utilisé entre les compositions $Li_{0,2}Al$ et $LiAl_0$.



Nous avons étudié la variation de réflexion d'un film plastique contenant des particules d'aluminium se présentant sous forme de plaquettes de 1 mm de large qui ont été conservées en boîte à gants afin de prévenir toute oxydation. Le film a été lithié en régime PCGA avec un courant limite équivalent à un courant de C/50 dans une cellule swagelok puis placé dans un sachet de polypropylène afin de pouvoir conserver ses propriétés lors de la mesure de la réflexion.

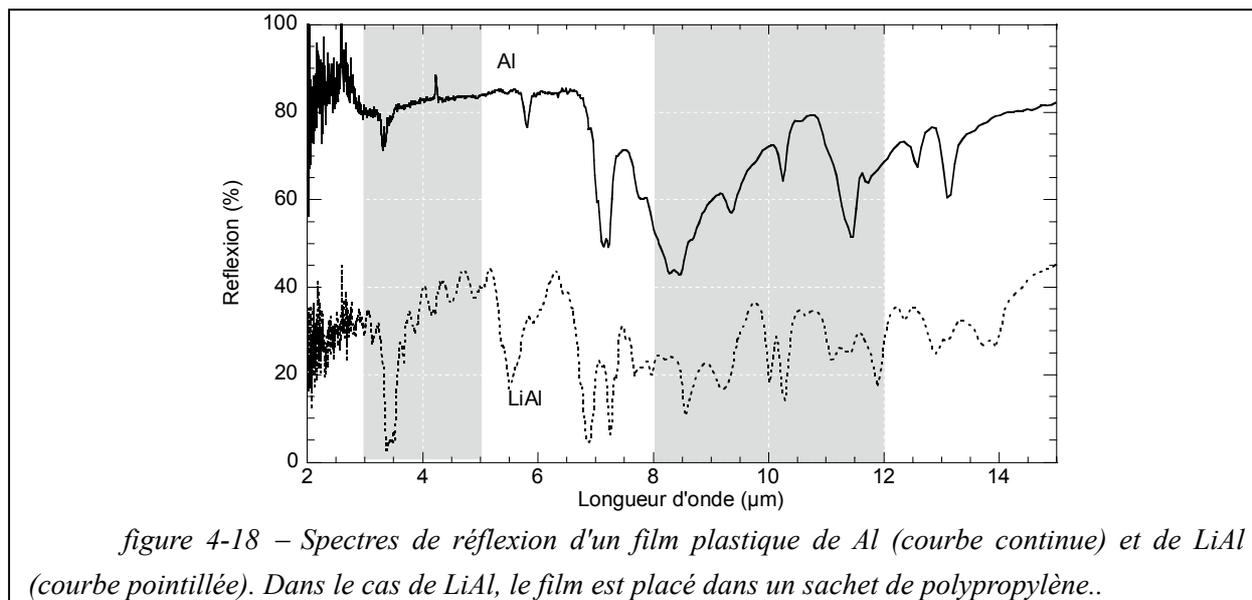


figure 4-18 – Spectres de réflexion d'un film plastique de Al (courbe continue) et de LiAl (courbe pointillée). Dans le cas de LiAl, le film est placé dans un sachet de polypropylène..

Comme le montre la figure 4-18, le contraste obtenu est très important, il est proche de 40 % en bande II grâce notamment à la réflexion élevée du film d'aluminium. Il faut toutefois noter que le film de propylène protégeant LiAl diminue la réflexion de ce dernier et accentue le contraste. Le contraste est plus faible en bande III du fait de l'absorption du polymère.

Cette étude confirme le fait qu'il est possible de trouver un système métal / alliage métal-lithium intéressant en terme de contraste. Toutefois la cinétique d'insertion reste faible.

II-3.3. Conclusion

Nous avons montré que l'utilisation de poudres métalliques ne permet pas forcément d'obtenir des réflectivités élevées. Le métal doit être très peu absorbant. Une conductivité élevée est favorable à une bonne réflectivité de la poudre. Celle-ci doit également être de taille supérieure au micron et se présenter sous la forme de plaquettes. Ainsi avec des plaquettes de cuivre de 80 μm, des contrastes ΔR de 70 % peuvent être obtenus.

Il est possible d'obtenir des contrastes optiques en utilisant des poudres de métal/non-métal comme pour les couches minces. Les systèmes basés sur le couple métal/oxyde métallique ne peuvent pas être malheureusement utilisés du fait de l'emploi de milieux fortement basiques. En effet, ces milieux ne permettent pas l'utilisation de sachet hermétique tel que nous le faisons dans la technologie PLiON. Toutefois, des systèmes faisant intervenir des alliages lithium/métal, ne nécessitant pas de milieu basique, comme le couple Sb/Li₃Sb et Al/LiAl ont été envisagés.

Toutefois, l'insertion de lithium dans des systèmes compacts tels que les métaux provoque une forte réorganisation structurale et texturale. Cette réorganisation s'accompagne d'une forte variation de volume comme nous pouvons le voir sur les films d'antimoine de la figure 4-19. Comme cette réorganisation prend beaucoup de temps, on ne peut pas espérer obtenir des temps de commutation suffisamment courts.



figure 4-19 – Film plastique de Sb (à gauche) et de Li_3Sb (à droite).

Les métaux ne semblent finalement pas être les composés électroactifs les plus appropriés pour notre étude. Nous allons maintenant nous intéresser au carbone graphite qui est un semi-métal.

III- Système basé sur l'utilisation d'un semi-métal : le carbone graphite

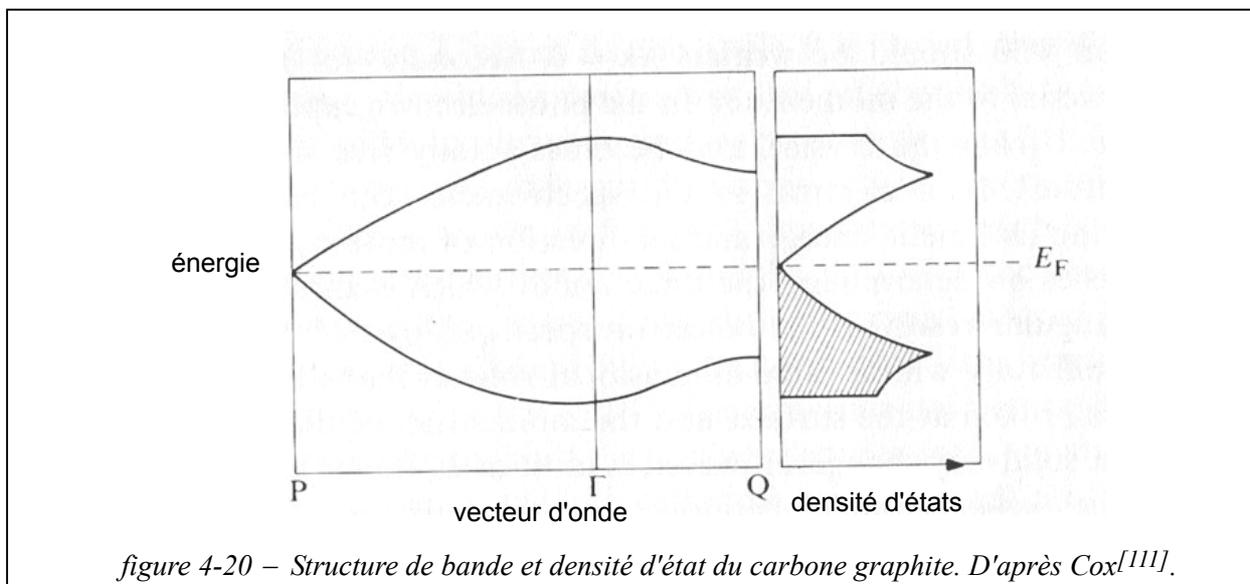
III-1. Présentation du carbone graphite

III-1.1. Choix du carbone graphite

Le graphite est une des formes les plus courantes du carbone. Plusieurs dizaines de milliers de tonnes sont synthétisées chaque année pour être utilisées dans de nombreux domaines de l'industrie^[110] comme lubrifiant mécanique, réfractaire, matériaux de batterie ...

Le graphite est un conducteur électrique mais ne présente pas d'éclat métallique et son aspect est sombre. Le calcul du diagramme de bande du graphite permet de comprendre l'origine de cette singularité (figure 4-20). Les bandes de conduction et de valence formées par les recouvrements orbitaux de type π se rejoignent en un seul point. Il ne faut aucune énergie supplémentaire pour permettre aux électrons d'aller de la bande de valence à la bande de conduction donc le composé est métallique. Mais le nombre d'électrons situé au niveau de Fermi est très faible, si bien que la fréquence de plasma se trouve en dessous de celles du visible. Le composé est noir.

Le graphite est également un composé d'insertion du lithium. Il est utilisé dans les batteries à ions lithium. Il présente l'intérêt d'avoir à la fois une capacité élevée (372 mAh/g pour LiC_6) et un potentiel d'insertion du lithium relativement bas. Nous pouvons donc espérer augmenter la densité électronique au niveau de Fermi et ainsi accroître la réflectivité du carbone lors de l'insertion.



III-1.2. Présentation des carbones graphites utilisés

	SFG6	SFG44	flake	MCMB2528
provenance	TIMCAL	TIMCAL	Alfa Aeser	Bellcore
forme	plaquettes	plaquette	flake	sphère
taille (µm)	15	4	20	15
cristallisé	oui	oui	oui	non

tableau 4-3 – caractéristiques des carbones graphites étudiés

Les différentes morphologies des carbones utilisés sont présentées sur la figure 4-21. Les carbones SFG (TIMCAL, suisse) peuvent être assimilés à des feuillets de formes irrégulières et de faible épaisseur. Nous avons vu que cette forme permet d'obtenir de meilleures réflectivités. La distribution en taille de ces particules est très importante. Les particules SFG44 sont plus grandes que les SFG6 (tableau 4-3). Nous n'avons pas utilisé du graphite naturel dont les particules sont très grandes, ce qui conduirait à des temps de commutation trop élevés. Le graphite flake (Alfa-Aezer) s'en approche. Enfin, nous avons utilisé un graphite très différent : le graphite MCMB2528 (Bellcore) qui se présente sous la forme de sphères de taille voisine de 15 µm.

Le graphite possède une structure hexagonale. Les atomes de carbone (hybridés sp^2) s'organisent en plans de graphène distants de 3,35 Å. Parallèlement à la forme hexagonale, il existe une forme rhomboédrique, qui est présente dans tous les graphites pulvérulents. Elle se distingue par un défaut d'empilement des plans de graphène.

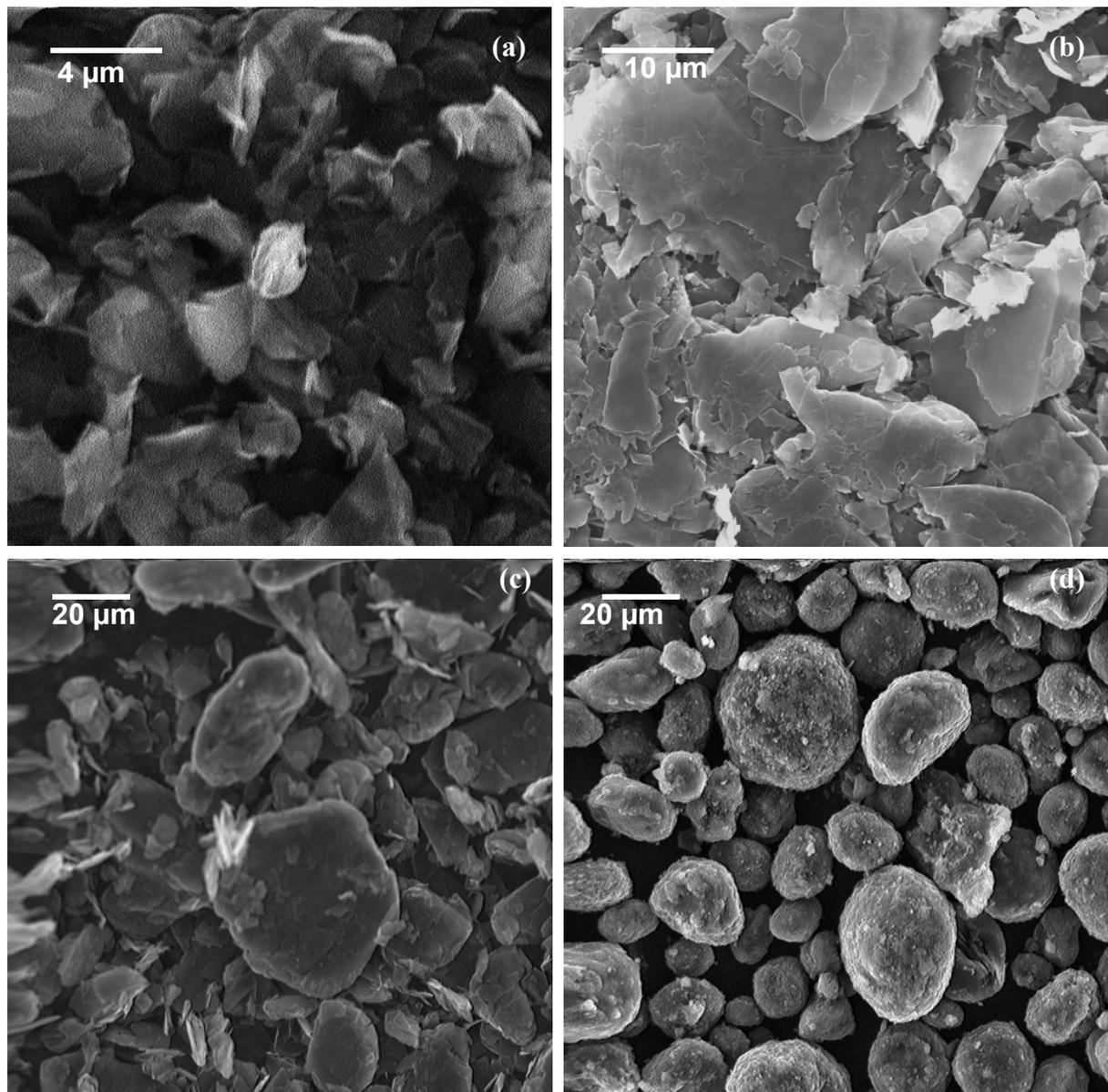
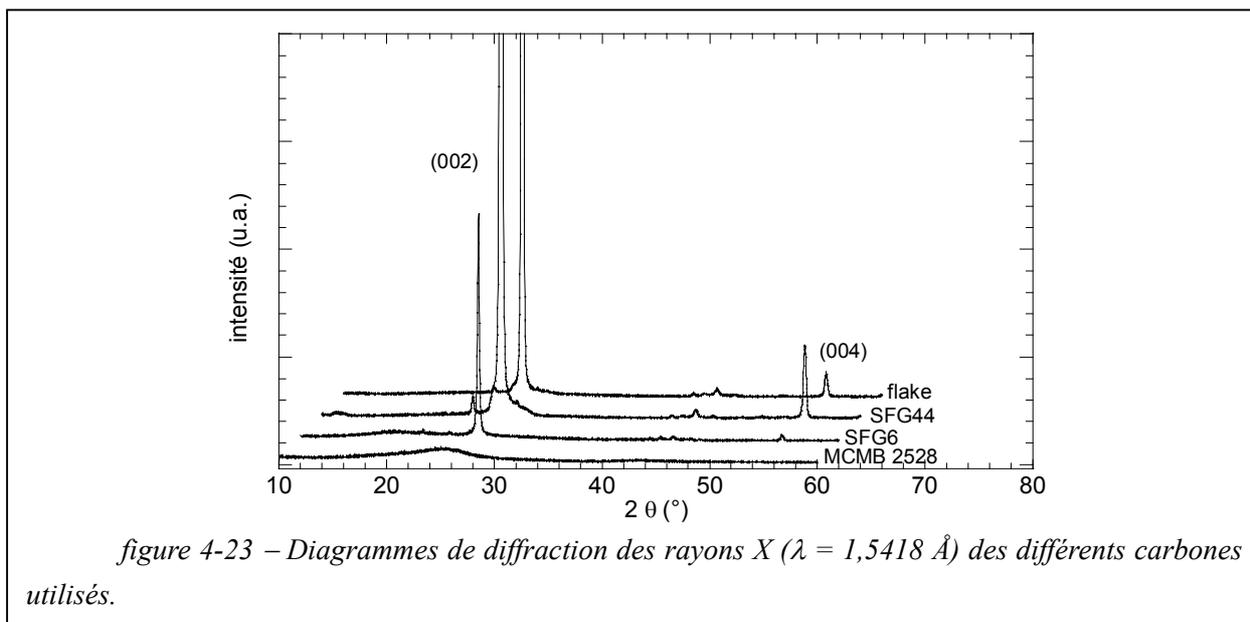
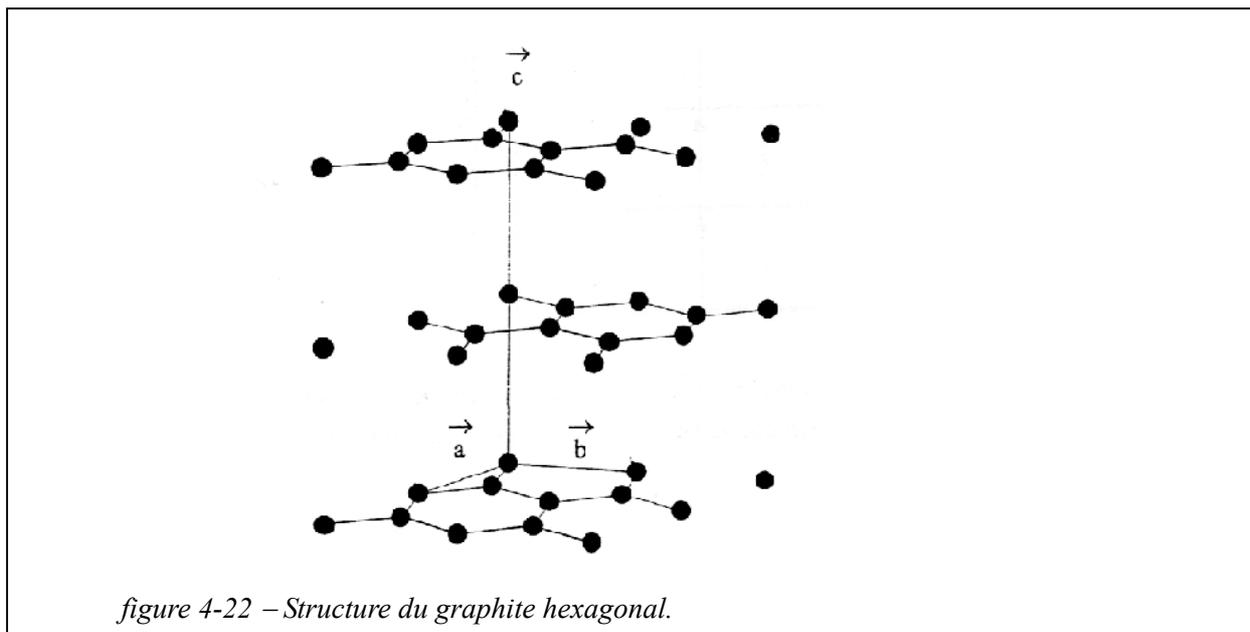


figure 4-21 – Clichés de microscopie électronique à balayage des poudres de SFG6 (a), SFG44 (b), flake (c) et MCMB2528 (d).

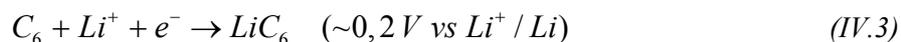
Les différentes poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X (figure 4-23). Le graphite MCMB2528 est plus amorphe que les autres poudres. La largeur de la raie principale (002) est similaire pour les graphites SFG6, SFG44 et flake. Ceci confirme les observations réalisées par Wilhelm^[110] qui a travaillé sur les carbones SFG et a montré que la taille des cristallites varie très peu avec la taille de grains. Nous avons également constaté la présence de graphite rhomboédrique dans les graphites SFG et flake.



Nous allons maintenant étudier les propriétés optiques de ces graphites.

III-2. Propriétés électro-optiques des graphites

L'insertion de lithium dans le graphite d'effectue selon la réaction suivante :

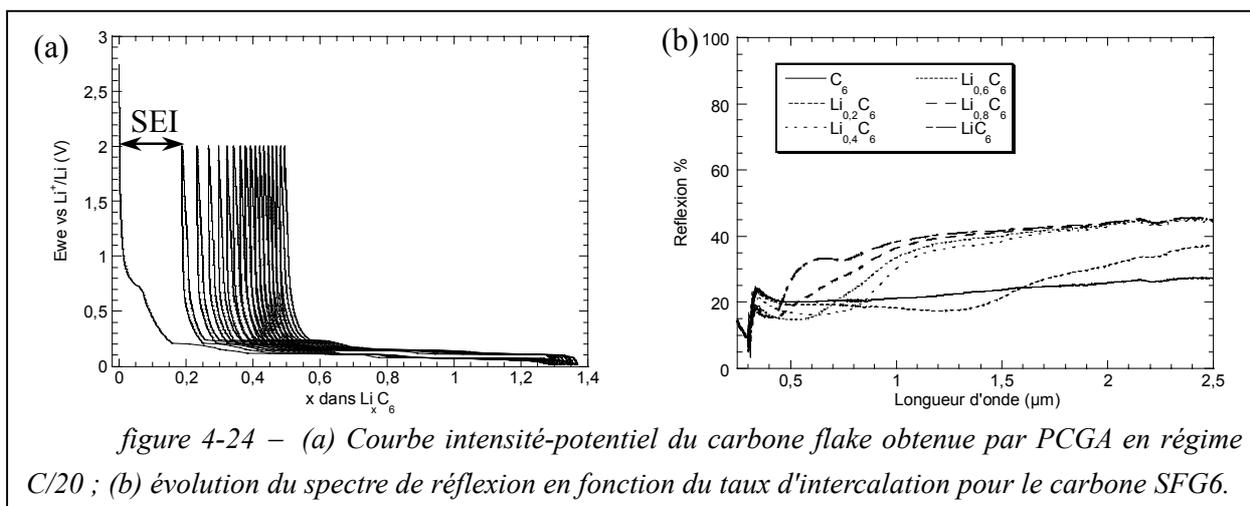


Les propriétés d'insertion des carbones graphitiques sont illustrées par la figure 4-24a dans le cas du carbone flake. Lorsque tous les sites du carbone sont remplis, le taux d'insertion est de 1 lithium pour six carbones. Cependant, le potentiel d'intercalation du carbone est très

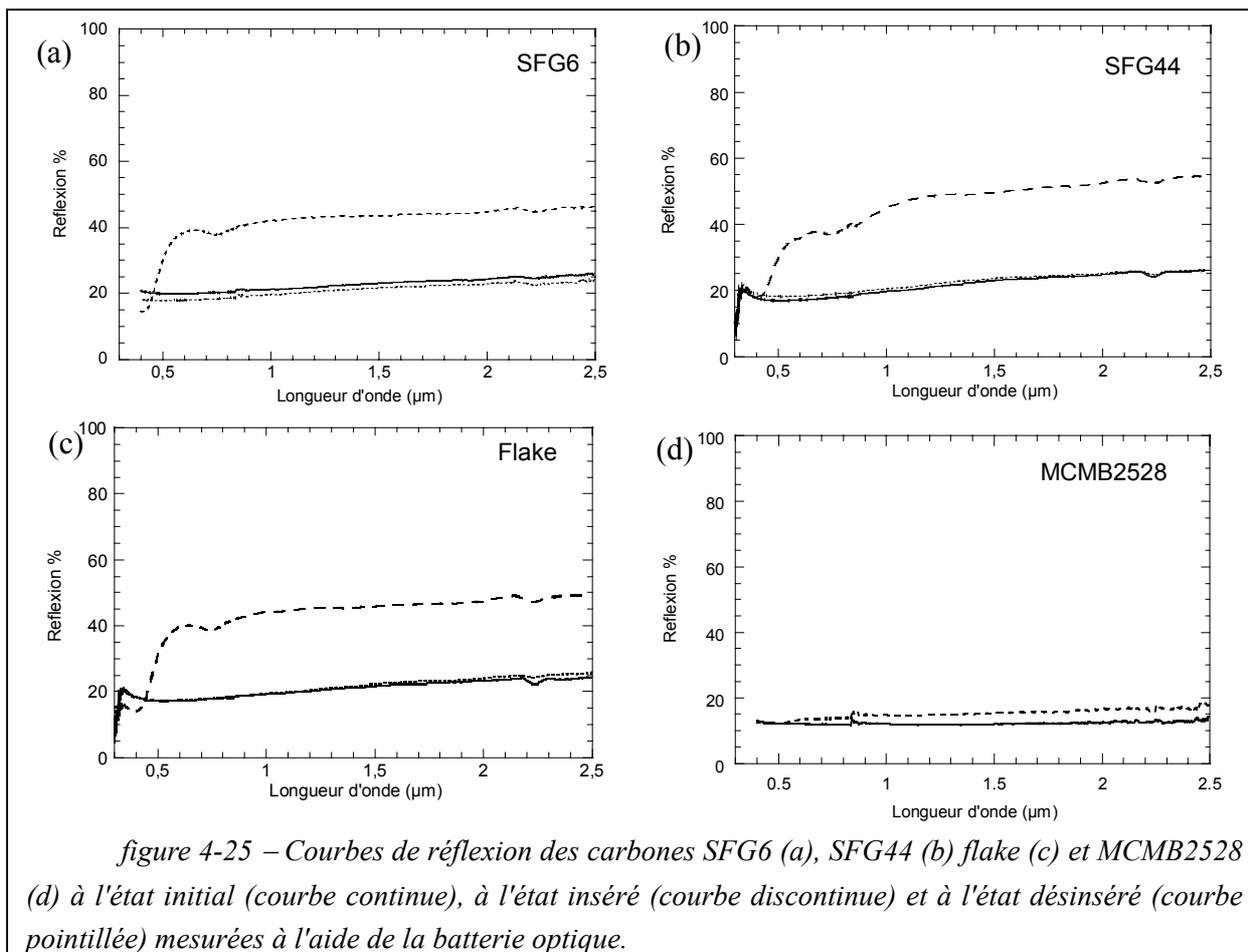
bas, surtout en dehors du domaine de stabilité de l'électrolyte. La dégradation de ce dernier à la surface du carbone lithié pour des potentiels inférieurs à 0,9 V vs Li^+/Li aboutit à la formation d'une couche de passivation^[112] (ou SEI pour "Solid Electrolyte Interphase") formée de composé organique ou inorganique, ce qui explique l'extra-capacité observée : le courant utilisé lors de la réduction a servi à insérer le lithium dans le carbone et à dégrader l'électrolyte. Il s'avère que ce film permet de meilleures performances électrochimiques, notamment en prévenant l'intercalation de molécules de solvant entre les feuillets de graphène. Une extra-capacité peut également être observée si les particules sont suffisamment fines, il peut alors y avoir intercalation de lithium en dehors des plans de graphène.

Ainsi, la capacité obtenue lors de la première insertion pour le carbone flake est de 1,3 atomes de lithium pour 6 atomes de carbone. Le même type de comportement a été observé sur les carbones de type SFG6 et SFG44 avec des capacités correspondant respectivement à 1,3 et 1,2 atomes de lithium insérés. Ensuite, lors du cyclage, la capacité est constante et égale à un lithium échangé.

Dans tous les cas, l'extra-capacité observée est voisine de la SEI, il est donc possible de considérer que l'intercalation de lithium dans le graphite est réversible.



L'évolution de la réflectivité dans le PIR en fonction du taux d'insertion de lithium est présentée sur la figure 4-24b. L'insertion de lithium permet, comme attendu, d'augmenter la réflexion du carbone. La courbe de réflexion rappelle un comportement de type Drude. Au fur et à mesure de l'insertion, la réflectivité augmente et la fréquence de plasma tend vers les hautes énergies. Celle-ci traverse le visible pour des taux d'intercalation proches de LiC_6 . La fréquence de plasma correspond à une longueur d'onde voisine de 0,4 μm et le carbone acquiert alors une belle couleur dorée caractéristique. Nous pouvons remarquer au stade LiC_6 une bande d'absorption vers 0,75 μm qui n'a pas été interprétée.



La figure 4-25 permet de comparer les propriétés optiques des différents carbones testés. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que tous les carbones possèdent des propriétés de modulation de la réflexion, excepté le carbone MCMB2525. Nous avons noté que ce carbone était amorphe. Or la cristallinité est un paramètre important pour permettre la délocalisation électronique, comme l'ont montré les études de R.B. Goldner sur WO_3 [26]. Les propriétés optiques des trois autres carbones sont comparables. Le SFG6 plus petit que les autres est un peu moins réflecteur. La forme en plaquette du SFG44 permet d'avoir une réflectivité à l'état inséré plus élevée que pour le carbone flake. Les caractéristiques de chacun des carbones sont reportées dans le tableau 4-7. L'efficacité optique présentée est faible car elle a été calculée pour l'insertion de 1 mole de lithium pour 6 atomes de carbone.

Nous avons ensuite vérifié les performances du carbone dans le domaine infrarouge.

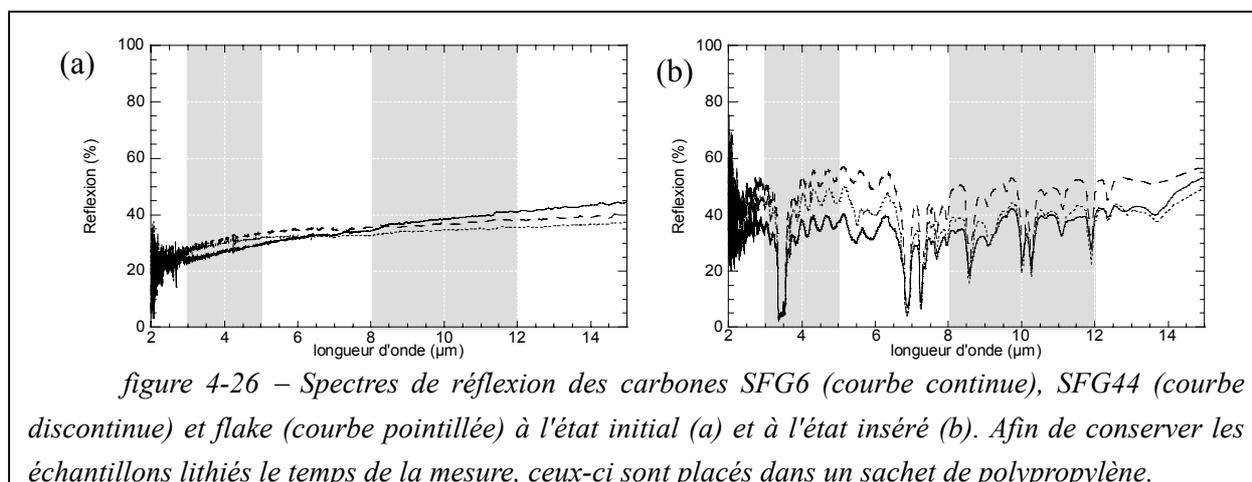


figure 4-26 – Spectres de réflexion des carbones SFG6 (courbe continue), SFG44 (courbe discontinue) et flake (courbe pointillée) à l'état initial (a) et à l'état inséré (b). Afin de conserver les échantillons lithiés le temps de la mesure, ceux-ci sont placés dans un sachet de polypropylène.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 4-26a, les propriétés optiques des différents carbones dans l'infrarouge sont semblables. Conformément à ce qui a été observé dans le visible, le carbone SFG44 au stade LiC_6 est légèrement plus réflecteur que les autres (figure 4-26b). Notons que la fenêtre de polypropylène diminue la réflexion du film mesuré. Par conséquent, le contraste observé est inférieur à 20%.

	SFG6	SFG44	flake	MCMB2528
ΔR	22	26	24	4
ρ_R	1,91	2,07	1,92	1,31
η_R	1,91	2,07	1,91	1,31
temps d'insertion	60 min	96 min	106 min	
temps désinsertion	13 min	15 min	10 min	

tableau 4-4 – Performances des carbones testés pour $\lambda = 2,4 \mu\text{m}$. (temps de commutation mesuré au second cycle).

Le temps de commutation a été mesuré pour les carbones de type SFG et flake. Contrairement à $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le temps d'insertion est plus long que le temps de désinsertion. Après une première insertion, il apparaît que la réflexion décroît rapidement lorsqu'un potentiel de 2 V par rapport à la contre électrode de lithium est appliqué. La réflexion retrouve sa valeur initiale en moins de 15 min pour les trois formes de carbone, comme il est possible de l'observer pour le carbone SFG6 dans la figure 4-27. La désinsertion n'étant pas totale, la réinsertion est plus rapide mais reste longue. Elle atteint 60 min pour le carbone SFG6 et 96 min pour le carbone SFG44. Les performances des différents carbones sont résumées sur le tableau 4-4. Le temps de désinsertion a été volontairement réduit à 15 min car nous avons observé qu'un temps de désinsertion plus long conduit à une désinsertion plus importante, mais sans gain de contraste, et par conséquent à un temps d'insertion plus long. De plus au bout de 15 min, nous obtenons une réflexion plus faible que la réflexion initiale. Ceci peut être due à l'absorption de la SEI non présente à l'état initial.

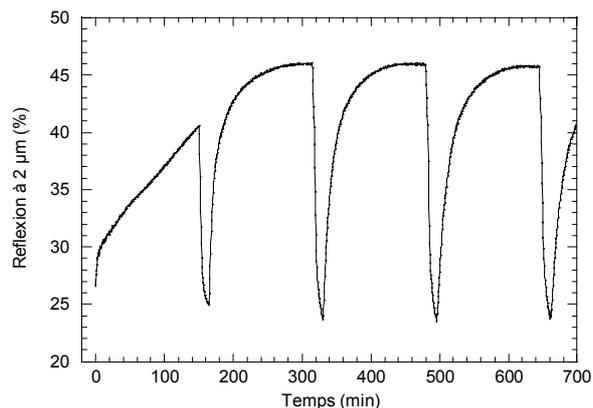


figure 4-27 – Evolution de la réflexion en fonction du temps pour une batterie optique comportant un film de carbone SFG6 et une contre électrode de lithium métal soumis à une différence de potentiel de 0 V pendant 150 min et 2V pendant 15 min.

L'intérêt du carbone en tant que matériau électroactif se trouve donc diminué du fait d'un temps d'insertion élevé. Cette observation n'est pas totalement comprise. Il est également surprenant que la réflectivité retrouve sa valeur initiale malgré une désintercalation partielle. Nous pouvons supposer que le faisceau n'est réfléchi que par la surface des grains qui se désinséreraient plus rapidement et par conséquent dont la concentration en lithium serait moins élevée que dans le cœur.

III-3. Bilan

L'insertion de lithium dans le carbone graphite provoque effectivement une augmentation de réflexion en accord avec le modèle de bande rigide. Des réflexions élevées peuvent être obtenues dans l'infrarouge. Nous avons pu vérifier que la valeur de cette réflexion dépendait de l'état cristallin, de la taille et de la forme des particules. Les meilleures performances en terme de contraste, parmi les carbones testés, sont obtenues avec le carbone de type SFG44 qui présente un ΔR égal à 26 % pour un $\rho_R = 2,07$. Toutefois, son intérêt est diminué par une réflexion à l'état initial assez élevée, qui réduit le contraste et le rapport de réflectivité, et par un temps d'insertion très long. Le carbone SFG6 dont les particules sont plus petites (4 µm contre 15 µm pour le SFG44) sera préféré car son temps d'insertion est de 60 min. Un compromis est donc à trouver entre l'utilisation de grosses particules favorisant une réflectivité élevée et de petites particules permettant l'obtention de temps de commutation faible.

IV- Systèmes basés sur l'utilisation d'un semi-conducteur

IV-1. Deux exemples de semi-conducteurs : $m\text{-WO}_3$ et LiCoO_2

IV-1.1. Le trioxyde de tungstène monoclinique : $m\text{-WO}_3$

IV-1.1.1. Présentation et étude électrochimique

Dans le troisième chapitre, nous avons écarté $m\text{-WO}_3$ pour des raisons de cinétique. Cependant, il est quand même intéressant de vérifier qu'il possède des propriétés de modulation de la réflectivité.

$m\text{-WO}_3$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ de symétrie orthorhombique. La maille de dimensions $a = 7,306 \text{ \AA}$, $b = 7,540 \text{ \AA}$, $c = 7,692 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,881^\circ$, contient 8 unités WO_6 . La structure est très proche de la structure cubique de ReO_3 . $m\text{-WO}_3$ s'écarte de cette structure seulement par une légère augmentation de l'angle entre a et c et par une rotation de l'axe des octaèdres WO_6 par rapport à l'axe b comme dans $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figure 4-28).

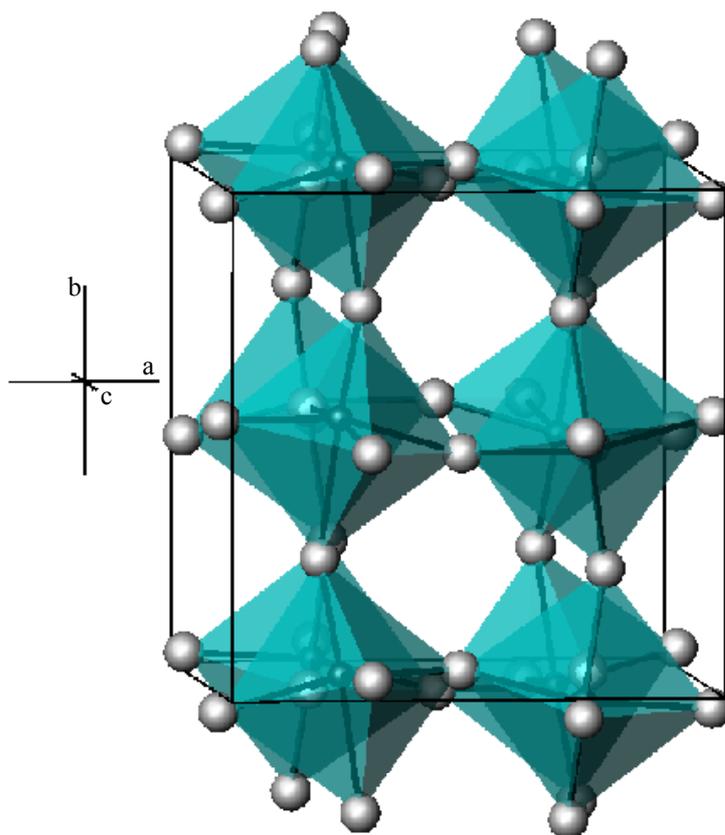
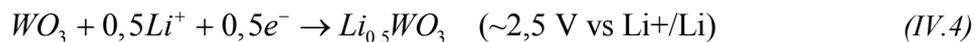


figure 4-28 – Représentation de la maille monoclinique de $m\text{-WO}_3$

L'insertion de lithium dans WO_3 se fait selon la réaction suivante :



La courbe du potentiel de Li_xWO_3 en fonction du taux d'insertion est présentée sur la figure 4-29. Elle a été obtenue avec une poudre de m- WO_3 (Johnson & Matthey) de taille voisine de 2 μm . Le taux d'intercalation à 2 V vs Li^+/Li au régime de C/20 n'est que de 0,2 au lieu de 0,5 décrit dans la littérature. De plus, nous pouvons observer une polarisation très importante du matériau lors du cyclage. Le taux d'intercalation à C/20 est donc probablement diminué par la cinétique d'insertion des espèces chargées.

Nous avons donc essayé de réduire la taille des particules. Les particules de m- WO_3 ont été préparées par déshydratation des pavés de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ synthétisé par la méthode de Freedman (cf 3^{ème} chapitre §I-2) puis broyées 15 minutes dans un broyeur vibratoire. Nous n'avons pas constaté de diminution de la cristallinité durant les 15 minutes de broyage. La poudre de m- WO_3 ainsi formée, cyclée en mode GITT, avec un courant équivalent à un régime de C/50, en laissant régulièrement le système relaxer jusqu'à ce que la dérive du potentiel en fonction du temps soit inférieure à 2mV/h, permet d'obtenir un taux d'insertion égal à 0,5 Li/W, comme le montre la figure 4-30a. La comparaison des figure 4-30a et b montre que la forme de la courbe du potentiel en fonction de la composition ne change pas en présence de carbone, mise à part une meilleure réversibilité comme pour $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. De plus, dans les deux cas, la décroissance du potentiel lors de la période de relaxation est très longue. Ces différents constats montrent que la cinétique d'insertion est limitée par la diffusion des ions lithium et non des électrons.

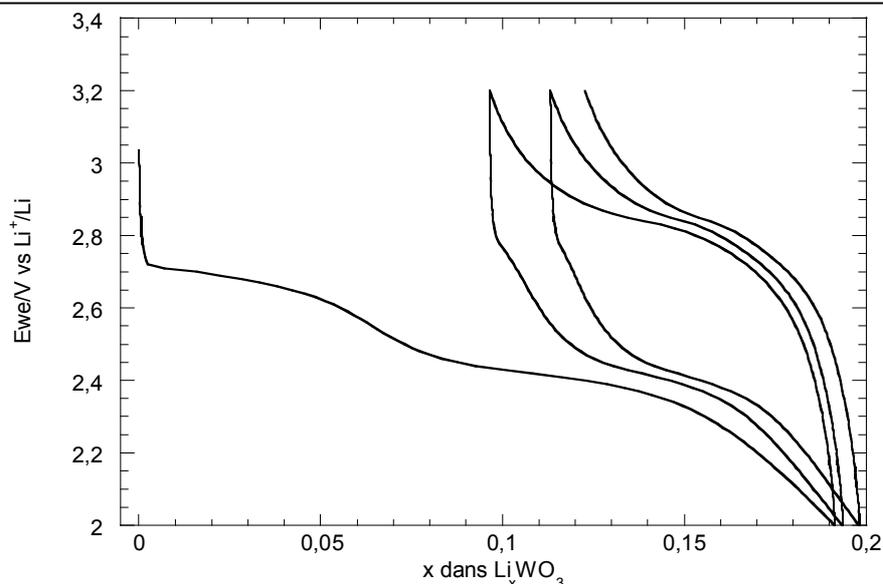
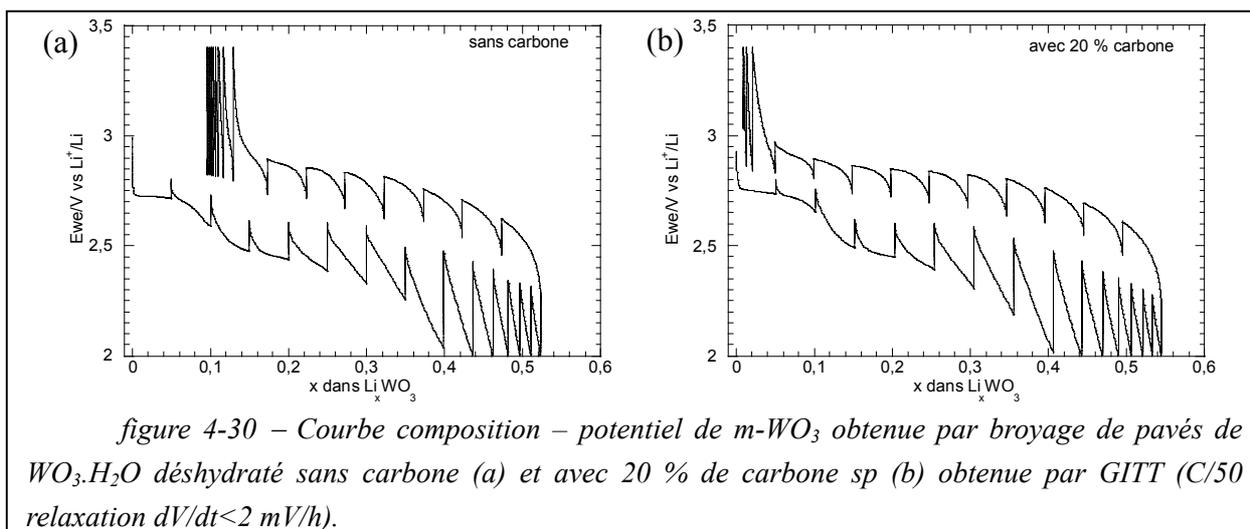
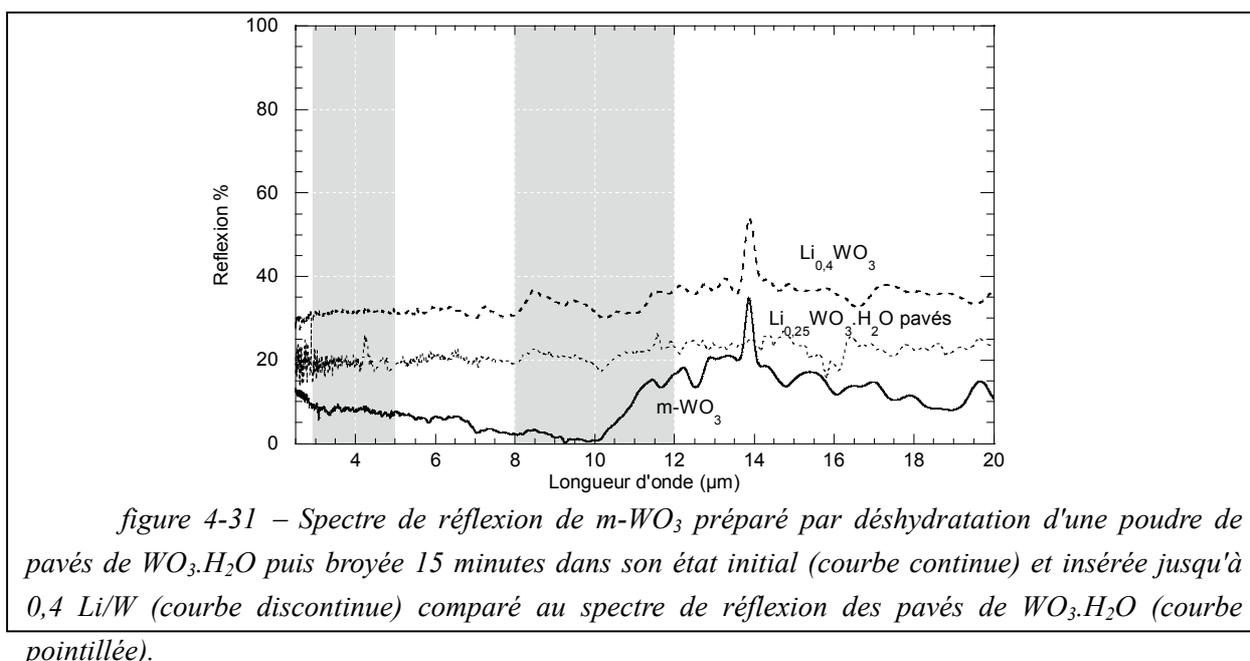


figure 4-29 – Potentiel de Li_xWO_3 en fonction du taux d'intercalation x (PCGA lente, courant de coupure correspondant à un régime de C/20).



L'insertion de lithium dans $m\text{-WO}_3$ conduit à de nombreux changements de phase qui se manifestent sous la forme de paliers dans la courbe du potentiel en fonction de la composition. Zhong et al^[113] ont étudié les modifications structurales de $m\text{-WO}_3$ au cours de la lithiation. Ils ont montré que ces transitions de phases étaient dues à des réorganisations structurales. La symétrie de $m\text{-WO}_3$ augmente au cours de l'intercalation : d'un système monoclinique, il passe à un système tétragonal puis cubique. La phase cubique présente une structure tout à fait similaire à ReO_3 . Comme nous le verrons plus loin, cette structure est favorable à l'obtention d'une réflectivité élevée.

IV-1.1.2. Propriétés optiques

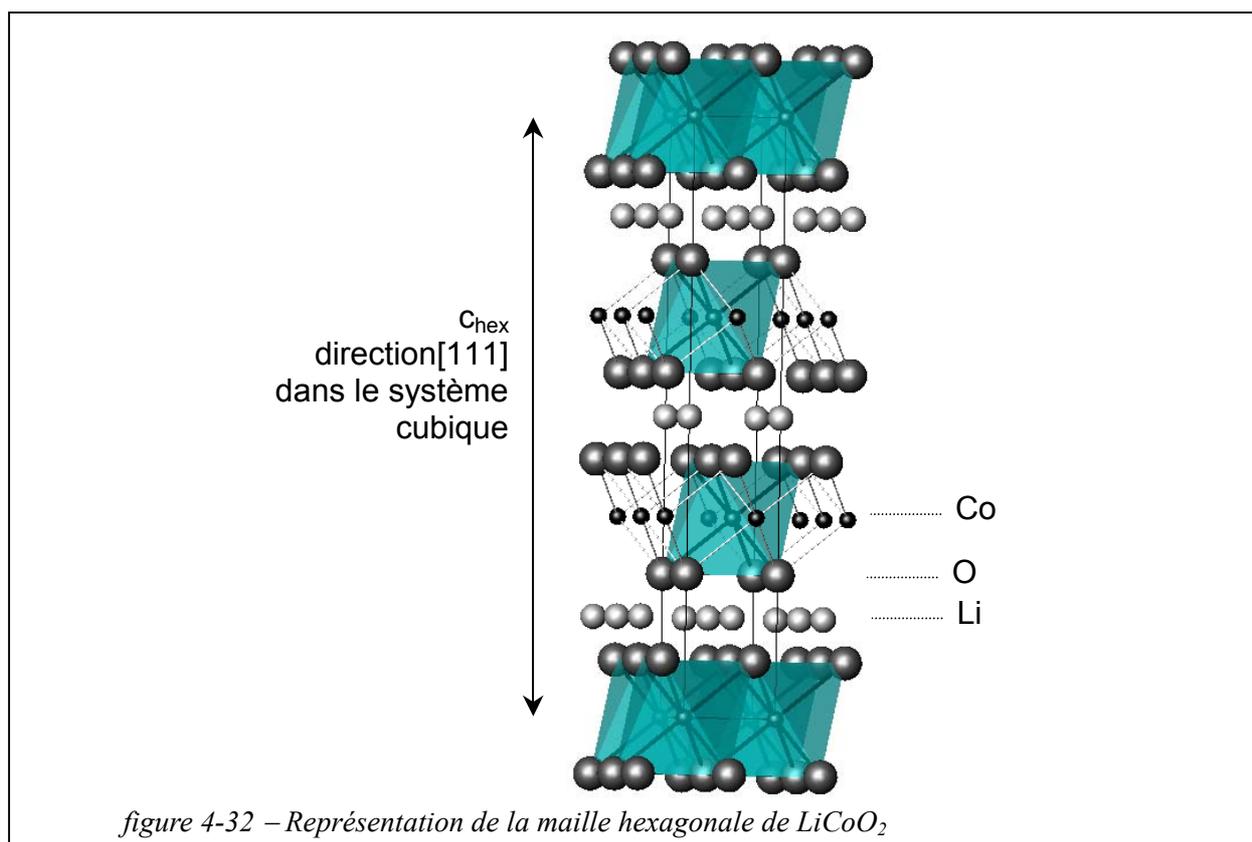


Nous avons vu qu'afin d'obtenir de bonnes propriétés d'insertion, nous devons avoir une poudre de $m\text{-WO}_3$ finement divisée. Celle-ci est préparée par le même mode opératoire

que celui défini précédemment. Les spectres obtenus à l'état initial et à l'état inséré sont présentés sur la figure 4-31. A l'état initial, le spectre est similaire à celui des pavés de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puisque la décroissance de la réflexion jusqu'à $10 \mu\text{m}$, due à la diffusion, dépend essentiellement de la taille des particules, comme nous le verrons plus loin. La bande de Reststrahlen est importante, montrant que la cristallinité a été conservée malgré le broyage. A l'état inséré, le matériau présente une réflectivité constante en fonction de la longueur d'onde. Comparée à la réflectivité des pavés de $\text{Li}_{0,3}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présentée en pointillés sur la figure ci-dessus, elle est plus élevée de 10 %. m- WO_3 est donc un matériau plus intéressant optiquement que $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, probablement à cause du fait qu'il n'y a plus d'anisotropie de conductivité. Des mesures de la réflectivité de particules plus grosses, issues de la déshydratation des plaquettes, ont été essayées mais les films plastiques n'étaient pas de couleur homogène du fait des difficultés d'insertion.

IV-1.2. L'oxyde de cobalt et de lithium LiCoO_2

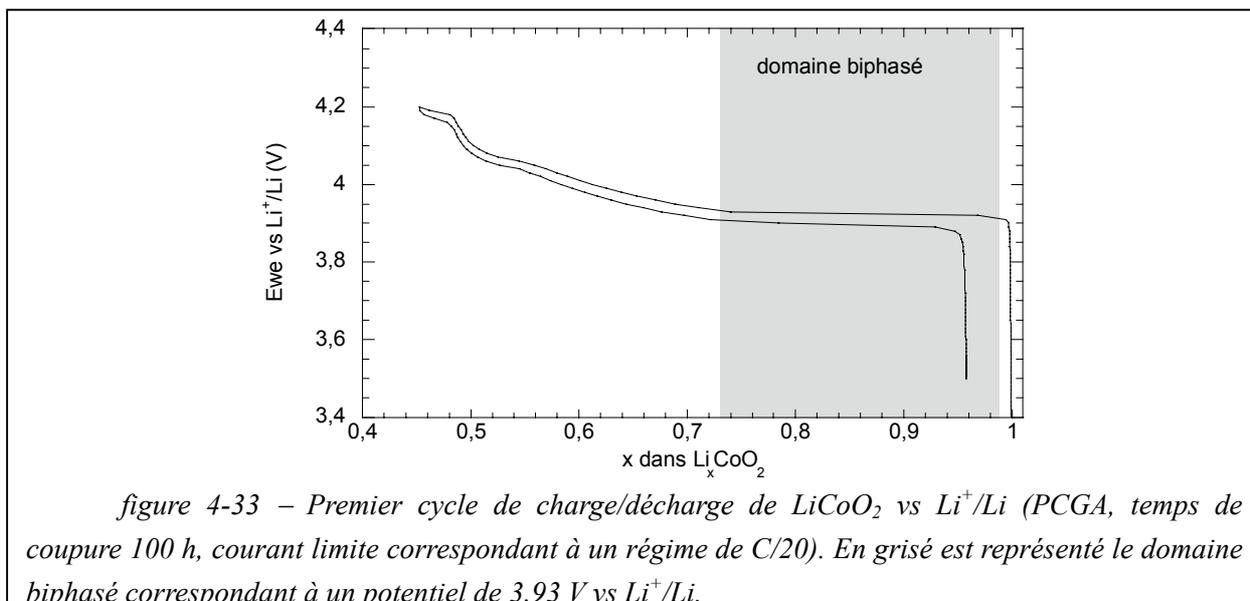
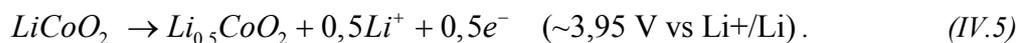
IV-1.2.1. Présentation



La maille élémentaire de LiCoO_2 , dérivée de NaCl , peut être décrite dans le système rhomboédrique mais la structure se décrit plus simplement dans un système de maille hexagonale dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Les atomes de cobalt et de lithium forment des plans séparés par des plans d'oxygène. Les atomes de cobalt sont sur des sites de coordination

6. La structure lamellaire formé par les octaèdres CoO_6 liés par les arêtes facilite la diffusion du lithium. Nous pouvons espérer obtenir une cinétique de diffusion élevée.

LiCoO_2 est, avec le carbone, le matériau le plus utilisé dans les batteries Li-ion. Il est couramment utilisé comme électrode positive grâce au potentiel élevé de la réaction :



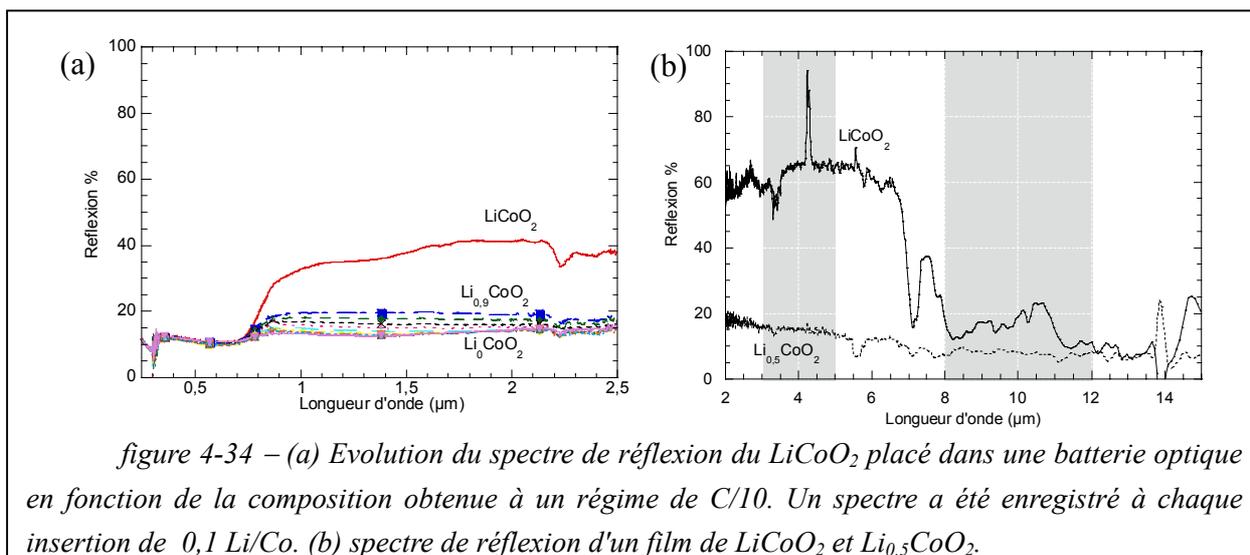
La désinsertion de LiCoO_2 est caractérisée par un plateau vers 3,95 V correspondant à un changement de phase entre les compositions $\text{Li}_{0,99}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$. A plus haut potentiel, on retrouve un domaine de solution solide, puis à 4,1 V, le système devient monoclinique puis à nouveau rhomboédrique.

La nature de la transition de phase vers 3,93 V a été étudiée notamment par Shibuya^[114]. Il a observé que la conductivité augmentait lors de l'extraction de lithium. M. Menetrier^[115] a montré ainsi que la conduction électronique de LiCoO_2 était thermiquement activée avec une conductivité à température ambiante voisine de $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ et une énergie d'activation de 0,16 eV. La conductivité de $\text{Li}_{0,7}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,55}\text{CoO}_2$ diminue légèrement lorsque la température augmente (de 15 à 13 S.cm^{-1} entre 150 °K et 280 °K pour $x = 0,55$). Nous pouvons donc espérer observer pour ces compositions un comportement de type métallique.

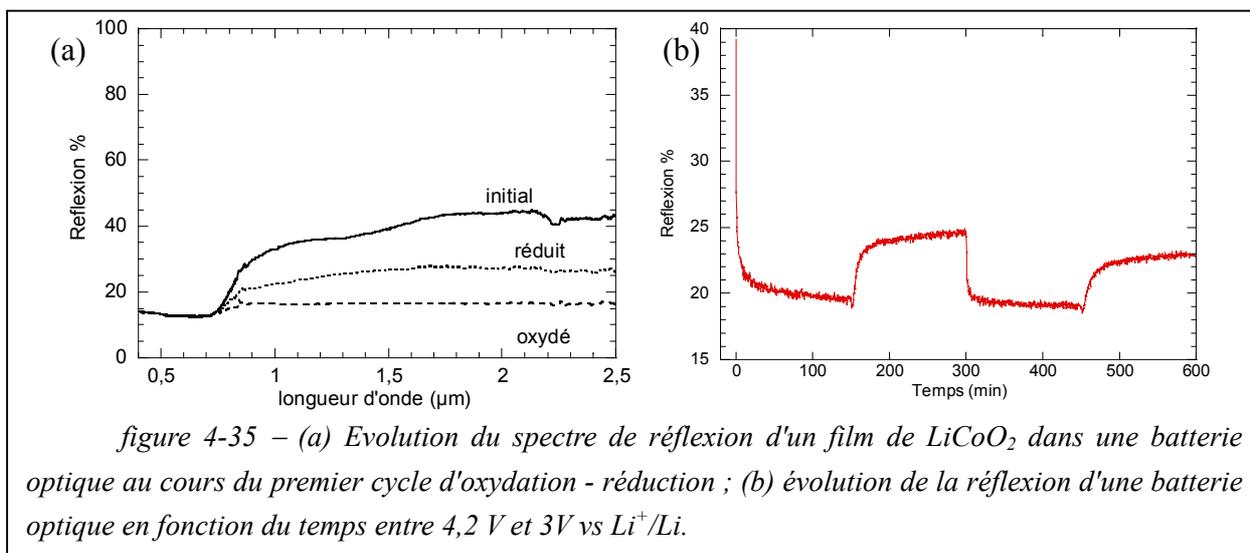
IV-1.2.2. Mesure de la réflexion

La poudre de LiCoO_2 utilisée dans cette étude provient de chez PCF. L'évolution de la réflexion dans le visible et le proche infrarouge en fonction du taux de lithium dans LiCoO_2 est présentée sur la figure 4-34a. Contrairement à ce que l'on pouvait envisager, la réflectivité de LiCoO_2 , semi-conducteur, est plus élevée que celle de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, métallique. Cette

décroissance de la réflexion a lieu principalement au début de la transition de phase entre les compositions LiCoO_2 et $\text{Li}_{0,9}\text{CoO}_2$. Cette évolution est confirmée par les mesures dans l'infrarouge présentées sur la figure 4-34b. La montée de réflexion pour LiCoO_2 dans le PIR aurait pu laisser penser que ce matériau a un comportement métallique, mais la chute brusque de la réflexion vers $7 \mu\text{m}$ réfute cette hypothèse. La courbe de $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ de réflectivité faible mais constante en fonction de la longueur d'onde fait penser à celle d'un métal faiblement conducteur. Menetrier^[115] évalue la conductivité de $\text{Li}_{0,55}\text{CoO}_2$ à température ambiante à 30 S.cm^{-1} . La conductivité est faible et le comportement optique de $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ est bien celui d'un mauvais métal. Cependant il nous faut également interpréter la courbe de réflexion de LiCoO_2 . Nous expliquerons ce comportement dans le paragraphe suivant.

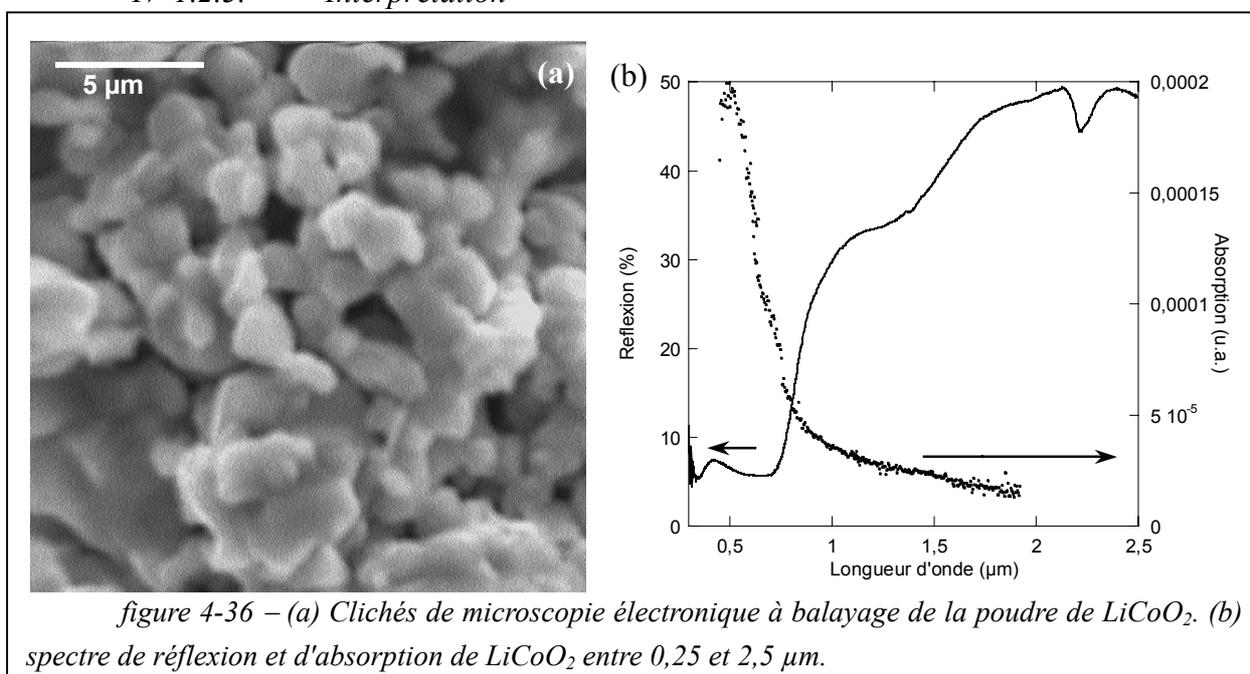


La variation de réflectivité entre LiCoO_2 et $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ permet d'obtenir un contraste ΔR de 45 % et un rapport de réflexion ρ_R de 4 en bande II. Peut-on envisager l' utilisation de LiCoO_2 en tant que matériau actif.



Sur la figure 4-33, nous pouvons observer que la désinsertion de lithium n'est pas tout à fait réversible. 0,05 atomes de lithium ne sont pas réinsérés dans la structure. Cette irréversibilité est observée même dans les électrodes contenant du carbone. LiCoO_2 n'est également pas réversible optiquement comme le montre la figure 4-35. Par conséquent, le contraste est fortement réduit. De la même façon que pour $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les temps de commutation sont déterminés à l'aide d'une batterie optique soumise à un potentiel fixe, et dont l'évolution de la réflexion est mesurée en fonction du temps (figure 4-35b). Nous remarquons également que la réflexion de LiCoO_2 ne revient pas à sa valeur initiale après un cycle charge-décharge. Les temps de désinsertion et d'insertion sont de plus très longs. Ils sont égaux à 35 min et 95 min respectivement.

IV-1.2.3. Interprétation



Comme nous l'avons vu, le nombre de phénomènes optiques pouvant donner lieu à de la réflexion est très restreint. Comme le comportement de LiCoO_2 ne peut être de type métallique car sa conductivité est thermiquement activée, son spectre doit correspondre à un phénomène de diffusion. La taille des particules de LiCoO_2 est légèrement supérieure au micron (figure 4-36a). La diffusion n'est pas de type Rayleigh (variation en λ^{-4}) comme pour $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Pour mieux comprendre le rôle de la diffusion, nous avons voulu effectuer les mesures d'absorption par photodéflexion thermique, méthode que nous avons présentée dans le paragraphe §II-3-2 du deuxième chapitre.

Le spectre d'absorption présenté sur la figure 4-36b est comparé au spectre de réflexion obtenu préalablement. Nous pouvons constater que l'absorption est importante

jusqu'à 0,8 μm puis devient plus faible lorsque la longueur d'onde augmente. La réflexion du matériau en poudre devient importante lorsque LiCoO_2 devient transparent. Lorsqu'une onde électromagnétique arrive sur un grain transparent, une partie du faisceau est diffusée, l'autre pénètre à l'intérieur du grain et en ressort sans avoir été absorbée. Ceci signifie que globalement l'onde est dispersée dans l'espace à cause de la diffusion sans être atténuée. Donc, pour un échantillon suffisamment épais, au fur et à mesure des rencontres avec les particules, l'ensemble du faisceau lumineux parvient à ressortir : la réflectivité est donc élevée. L'absorption de LiCoO_2 est faible mais non nulle, donc la réflexion est seulement de 50 %. Mais pour des matériaux moins absorbants, la réflexion peut être plus élevée. La diffusion par des corps transparents est notamment à l'origine de la réflexion des gouttelettes d'eau transparentes formant le brouillard.

L'obtention d'une réflexion élevée par un phénomène de diffusion est une conséquence importante de l'utilisation de poudres. Nous allons maintenant étudier plus en détail ce phénomène de diffusion grâce aux calculs que nous avons réalisés pour les métaux. Nous pourrions ensuite envisager d'utiliser ce phénomène de diffusion pour obtenir un film électroactif.

IV-2. Réflexion diffuse par un matériau transparent

IV-2.1. Mise en évidence de l'influence de la taille et de la morphologie sur la réflexion par le modèle à 2 flux

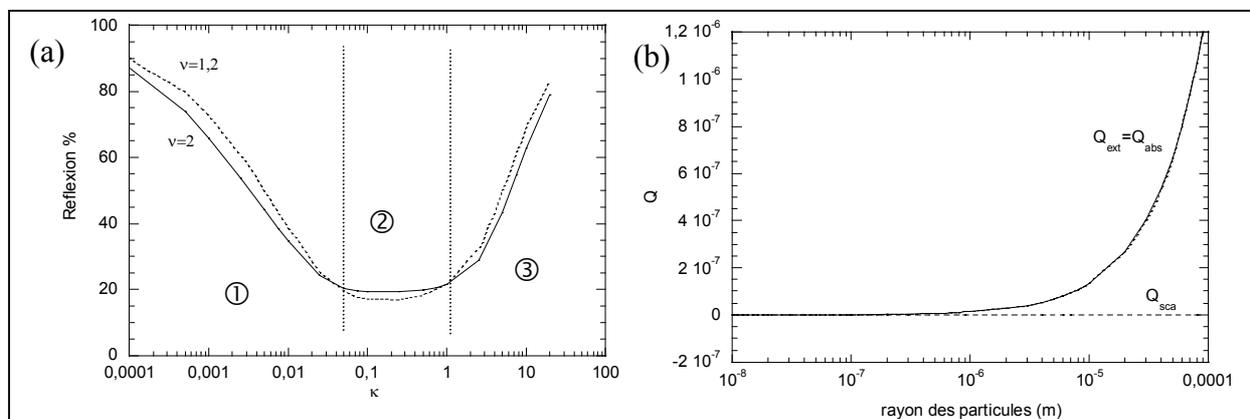
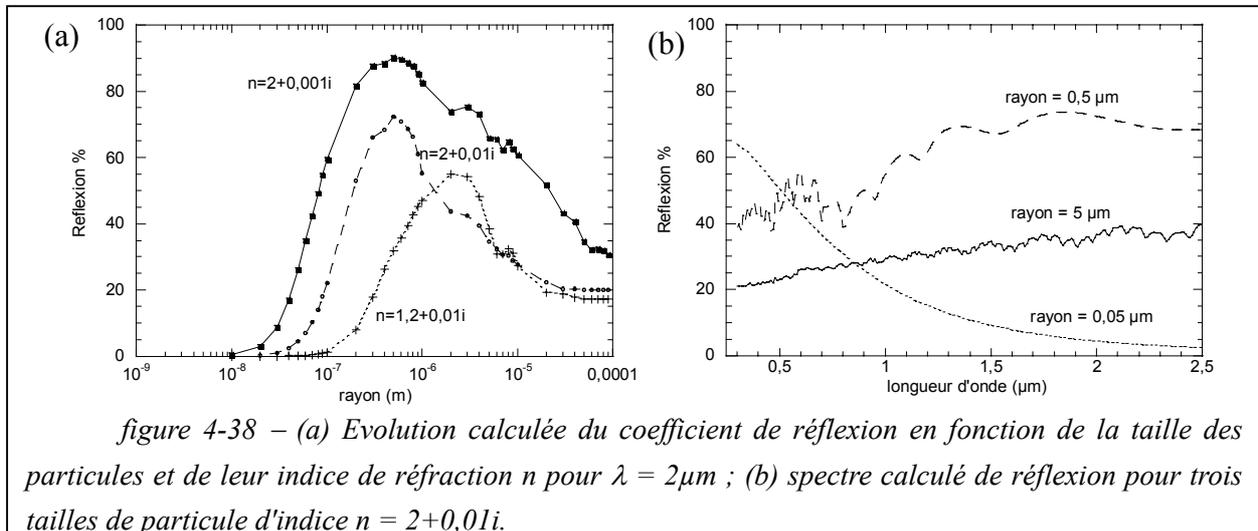


figure 4-37 – (a) Evolution calculée de la réflexion pour $\lambda = 2\mu\text{m}$ d'un milieu diffusant d'indice $n = 1$ contenant des sphères de $5\mu\text{m}$ de diamètre dont la partie réelle de l'indice de réfraction vaut 1,2 (pointillée) ou 2 (continue) en fonction de la partie imaginaire κ . (b) évolution calculée du facteur d'absorption Q_{abs} , de diffusion Q_{sca} et d'extinction $Q_{\text{ext}} = Q_{\text{abs}} + Q_{\text{sca}}$ en fonction de la taille des particules pour un matériau d'indice $\nu = 2$ et $\kappa = 0,01$ pour $\lambda = 2\mu\text{m}$.

La figure 4-37a présente l'évolution de la réflexion pour un système diffusant en fonction de la valeur de la partie imaginaire de l'indice de réfraction κ de l'inclusion. Elle montre que des réflectivités élevées peuvent être obtenues si κ est très élevé ou au contraire

très faible (zones ① et ③). Nous nous sommes déjà familiarisés avec la partie ① de la courbe qui correspond aux métaux. La réflexion augmente avec κ (dont dépend la conductivité). Ce comportement est identique pour tous les matériaux massifs étudiés, comme nous l'avons vu dans la première partie. Dans ce domaine de κ , la morphologie est prépondérante devant la taille des particules du moment que celle-ci ne descend pas au-dessous d'une taille critique.

Nous allons maintenant explorer le domaine ③ de la figure 4-37a correspondant aux faibles valeurs de κ . Les valeurs des facteurs d'extinction, de diffusion et d'absorption pour un matériau d'indice $n = 2+0,01i$ pour $\lambda = 2\mu m$ en fonction de la taille des inclusions sont présentées sur la figure 4-37b. Tout d'abord la valeur de ces coefficients est beaucoup plus faible que celles qui sont obtenues pour des matériaux possédant une valeur de κ élevée. Un matériau peu absorbant n'interagit presque pas avec l'onde lumineuse. La diffusion est très faible si bien que Q_{abs} est égal à Q_{ext} . L'absorption, bien que faible, n'est pas nulle et Q_{abs} augmente en fonction de la taille des particules : plus la distance parcourue dans la particule va être élevée, plus l'onde sera absorbée. Le principal phénomène en jeu est donc la réfraction de l'onde à chaque fois que celle-ci pénètre dans une particule, comme pour un prisme. Pour obtenir des réflexions élevées, il faudra sélectionner des matériaux peu absorbants afin que la réfraction soit plus importante que l'absorption. L'onde sera alors déviée et très peu absorbée, ce qui permettra d'obtenir des réflexions élevées. Quels sont les coefficients de réflexion correspondants ?



Le modèle à deux flux nous a permis de simuler l'évolution du facteur de réflexion pour $\lambda = 2\mu m$ en fonction de la taille des inclusions pour différents indices de réfraction complexe. Celle-ci est présentée sur la figure 4-38a. Nous observons deux évolutions différentes en fonction de la taille. Pour les particules les plus petites, la réflexion augmente avec la taille, arrive à un maximum puis diminue pour les particules les plus grosses car l'onde est atténuée lors de sa propagation dans le matériau. La taille adéquate pour obtenir le maximum de réflexion dépend de l'indice des particules et principalement de la partie réelle

de l'indice de réfraction. Ainsi, pour κ égale à 0,01 et pour une longueur d'onde de $2 \mu m$, le maximum de réflexion est atteint lorsque la taille des particules vaut $2 \mu m$ pour un indice $\nu = 1,2$ et $0,5 \mu m$ pour $\nu = 2$. L'alumine et la magnésie, par exemple, ont un indice ν proche de 1,75 : une poudre de ces matériaux aura donc un maximum de réflectivité pour une taille de grain proche du micron. κ a par contre une influence sur la valeur de la réflectivité obtenue. Pour une même valeur de ν , plus κ sera faible, plus la réflexion sera élevée. Cette étude montre que des réflexions élevées peuvent être obtenues avec des films plastiques contenant des matériaux peu absorbants à condition de choisir des particules de taille adaptée.

Quelle est la forme des spectres de réflexion ? Les spectres calculés pour différentes tailles de particule sont présentés sur la figure 4-38b. Nous retrouvons une distinction entre les tailles nanométriques et microscopiques. Lorsque les inclusions sont de tailles très faibles, la réflexion décroît en $1/\lambda^4$ conformément au modèle de Rayleigh. Pour des particules plus grosses, la réflexion oscille autour d'une valeur constante qui varie en fonction de la taille des particules. Si la taille des particules augmente, la forme de la réflexion en fonction de la longueur d'onde reste presque constante mais sa valeur diminue.

Nous sommes maintenant en mesure d'interpréter tous les spectres obtenus. $WO_3.H_2O$ bien que de taille micrométrique présente un spectre de réflexion par diffusion qui décroît en fonction de la longueur d'onde. Si la forme de plaquettes est favorable à l'obtention d'une réflectivité élevée lorsque κ est grand, elle est apparemment néfaste pour la réflexion par diffusion. Les plaquettes se comportent comme des particules plus petites. La forme d'aiguille ou de plaquette ne conduit plus à une diffusion isotrope qui est une des hypothèses du modèle. C'est également ce que suggéraient les simulations par le modèle à quatre flux. Toutefois, la réflexion de $WO_3.H_2O$ correspondant à un état de minimum de réflexion, il est donc intéressant que la réflectivité soit faible. Si $WO_3.H_2O$ était préparé en forme de sphères de tailles supérieures au micron, nous aurions probablement un comportement similaire à $LiCoO_2$. Lorsqu'il est inséré avec du lithium, $WO_3.H_2O$ devient pseudo-métallique, κ augmente, et sa forme en plaquettes lui donne une réflectivité au-dessus de 50%.

Le spectre obtenu pour $LiCoO_2$ est caractéristique d'un matériau peu absorbant de taille supérieure à la taille de réflectivité maximale. Dès que le matériau devient un peu absorbant dans le visible ou après $6 \mu m$, Q_{abs} augmente et la réflexion diminue. Lors de l'extraction de lithium, κ augmente et la réflexion devient égale à celle d'un matériau sphérique faiblement conducteur : elle est faible et indépendante de la longueur d'onde.

Cette étude montre qu'il est possible d'envisager la réalisation de système électroactifs par une voie tout à fait originale : en utilisant les propriétés de diffusion de matériaux peu absorbants.

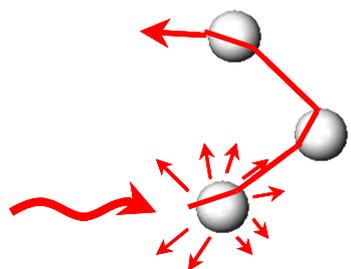
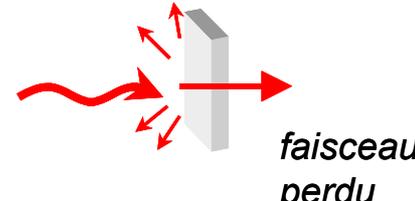
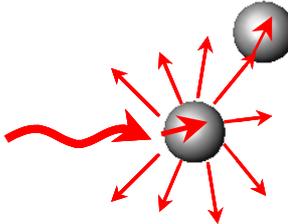
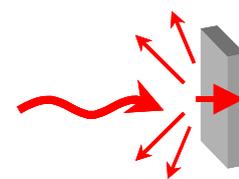
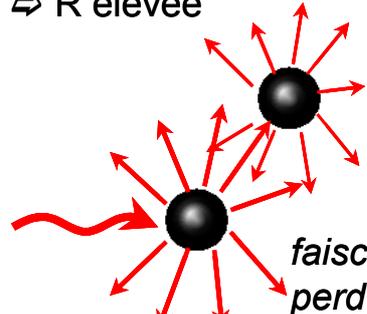
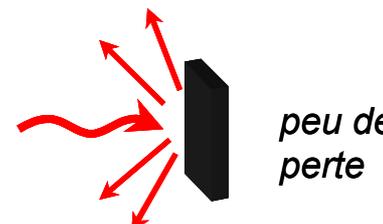
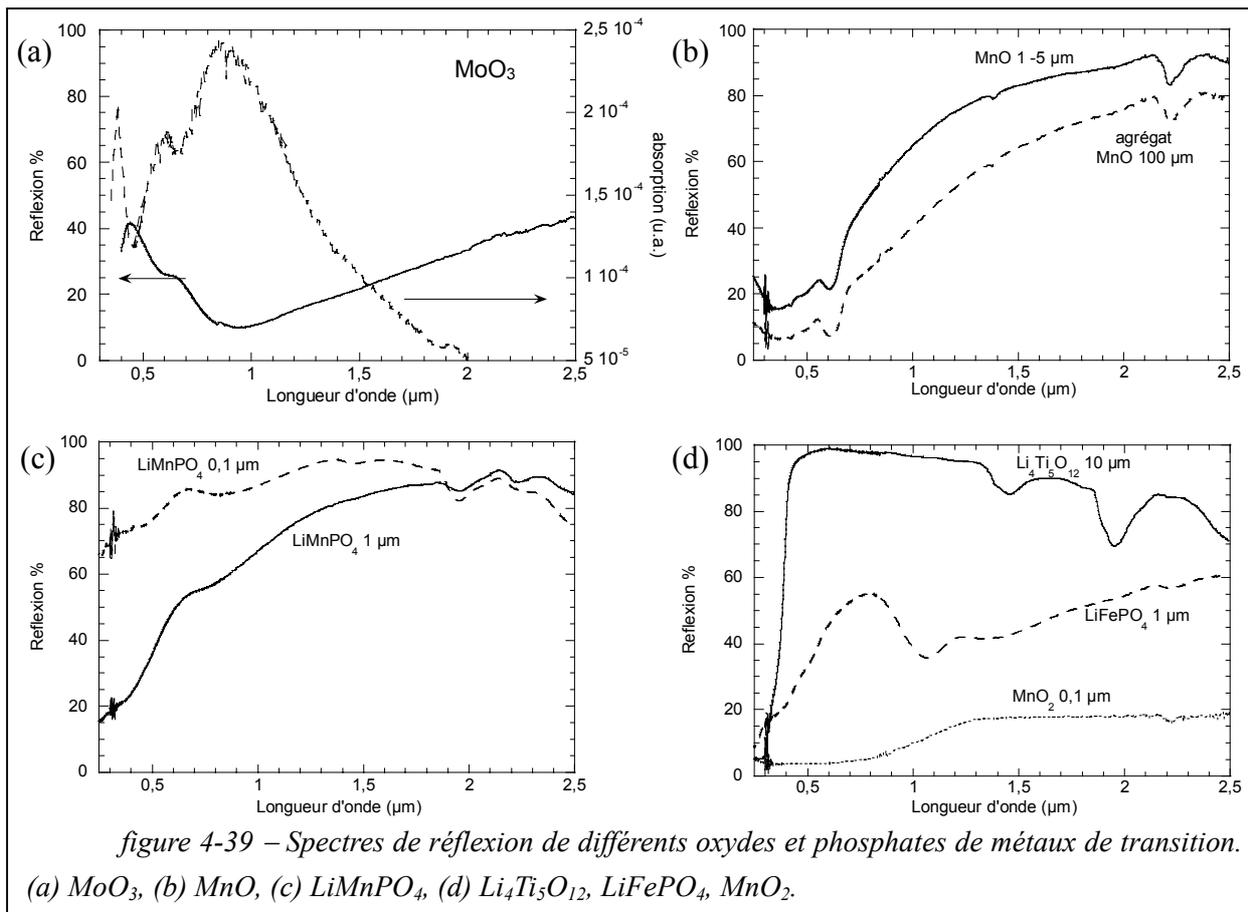
	sphère	plaquette
faible	<ul style="list-style-type: none"> peu d'absorption et de diffusion → réfraction ⇒ R élevée 	<ul style="list-style-type: none"> peu d'interaction → transmission ⇒ R faible ? 
moyen	<ul style="list-style-type: none"> diffusion mais absorption à chaque interaction ⇒ R faible 	<ul style="list-style-type: none"> diffusion faible et absorption à chaque interaction ⇒ R faible 
élevé	<ul style="list-style-type: none"> peu d'absorption à chaque interaction ⇒ R élevée 	<ul style="list-style-type: none"> plaquette favorise diffusion dans le sens de propagation inverse ⇒ R très élevée 

tableau 4-5 – tableau récapitulatif des schémas de diffusion en fonction de la partie imaginaire de l'indice de réfraction pour des particules de taille supérieure au micron et en forme de sphérique ou de plaquette

IV-2.2. Validation des résultats obtenus par le modèle

Nous avons mesuré la réflexion de différents oxydes ou phosphates de métaux de transition électrochimiquement actifs vis-à-vis du lithium. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 4-39.



Le spectre de réflexion de MoO₃, présenté sur la figure 4-39a, a une forme qui ne correspond pas a priori au modèle précédemment établi. Le spectre est composé d'une bande de réflexion vers 0,5 μm avec un épaulement vers 0,65 μm. Puis après avoir atteint un minimum vers 0,95 μm, la réflectivité croît à nouveau. La mesure de la déflexion photothermique présentée sur la figure 4-39a permet de mieux comprendre ce spectre. Il correspond bien à un phénomène de diffusion auquel s'ajoutent deux bandes d'absorption à 0,65 et 0,95 μm. La nature de ces bandes peut être discutée. Il s'agit probablement de bandes d'absorptions dues à la présence d'impuretés ou de défauts. Ceci permet de confirmer que la diffusion permet d'obtenir une réflectivité importante si le matériau n'est pas absorbant.

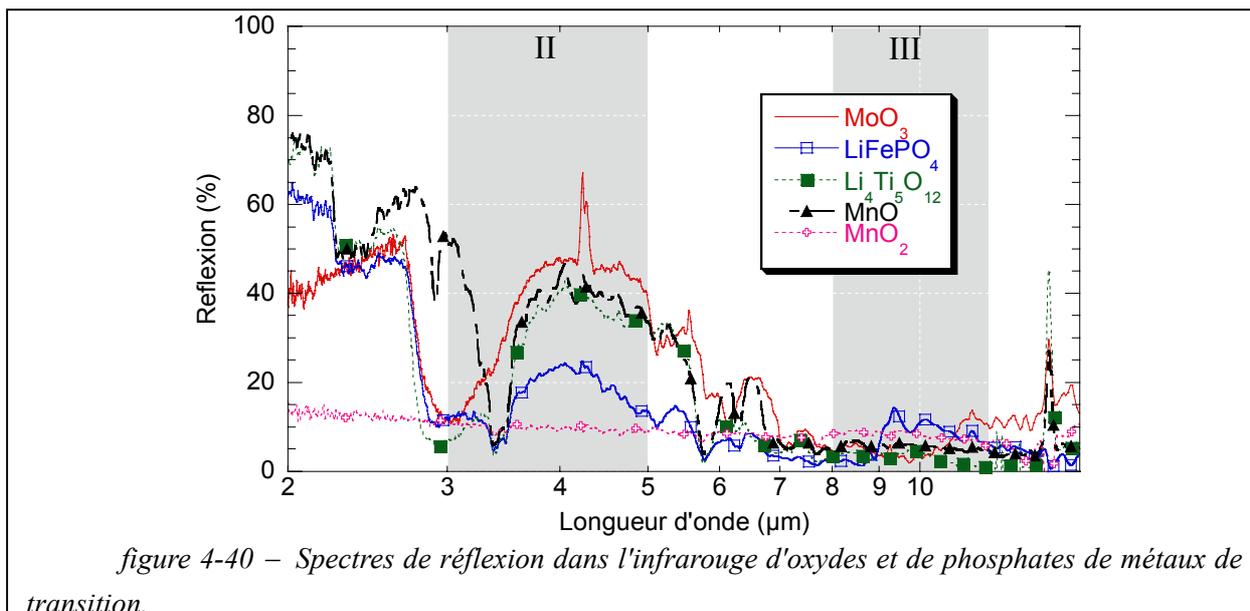
L'effet de la taille des particules sur le spectre de réflexion prédit par le modèle à deux flux a pu être vérifié sur deux composés : MnO et LiMnPO₄. L'oxyde de manganèse commercial se présente sous forme d'agrégat de taille d'environ 100 μm de particules de taille de l'ordre de 50 μm. Ces agrégats peuvent être facilement réduits par un broyage à la main. Les particules obtenues sont de taille comprise entre 1 et 5 μm. La réflectivité de celles-ci est bien plus élevée que celles des particules non broyées, plus grosses, comme le montre la figure 4-39b. Ces deux courbes ont la même forme que la courbe de la figure 4-38b correspondant aux particules les plus grosses. Il doit donc être possible d'augmenter la réflectivité en réduisant encore la taille des particules. Par ailleurs, il est possible, en modifiant les conditions de la synthèse, de préparer des grains de LiMnPO₄ de taille proche de

1 μm ou de 0,1 μm . Le spectre de réflexion de LiMnPO_4 de taille 1 μm est caractéristique d'une taille supérieure à la taille du maximum de réflexion. Par contre, le spectre de LiMnPO_4 de taille 0,1 μm est spécifique d'une taille proche de la taille du maximum de réflexion et probablement légèrement inférieure puisque la réflexion commence à décroître vers 2 μm . Ces deux composés permettent de confirmer l'évolution de la réflexion en fonction de la taille de particule calculée par le modèle à deux flux.

Enfin, la figure 4-39d présente quelques spectres d'autres matériaux testés. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se présente sous la forme de sphères de taille voisine de 10 μm . Le spectre correspond à celui d'un matériau présentant une réflexion élevée et légèrement décroissante en fonction de la longueur d'onde. La taille des particules est donc proche de la taille conduisant au maximum de réflectivité mais légèrement inférieure. La forme du spectre de LiFePO_4 s'interprète grâce aux mesures de réflexion photothermique (non présentées ici) qui font état d'une absorption vers $\lambda = 1 \mu\text{m}$. Par contre, le spectre de MnO_2 ne semble pas pouvoir s'interpréter par un modèle de diffusion. La forme du spectre rappelle plutôt celle des matériaux non stœchiométriques Li_xWO_3 ou $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.

La figure 4-40 présente les spectres de réflexion dans le PIR de quelques composés étudiés. Mis à part MnO_2 , tous ces composés ont un comportement similaire à LiCoO_2 . La réflexion est due à la diffusion. C'est-à-dire que la réflectivité est élevée tant que le matériau est peu absorbant. A partir de 6 μm tous les matériaux présentent des bandes d'absorption. Ils ne peuvent donc éventuellement être utilisés qu'en bande II. Le spectre de MoO_3 présente une bande d'absorption vers 3 μm . LiFePO_4 est absorbant sur presque toute la bande II. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est transparent entre 3 et 3,5 μm . MnO est le plus transparent puisqu'il possède seulement une bande fine vers 3,5 μm . LiCoO_2 , qui ne possède aucune bande d'absorption dans ce domaine de fréquence (figure 4-34b), est donc un des composés les plus intéressants optiquement, même si la réflectivité atteinte n'est pas très élevée (60 %).

Il serait intéressant de trouver un matériau qui ne soit pas absorbant en bande II. Cependant, les énergies correspondant au domaine de la bande II étant très faibles, il est difficile de trouver des composés ne présentant pas de bande de vibration ou de niveau d'impuretés pour cette gamme d'énergies.



Ce comportement semble général. Seul le spectre de MnO_2 ne peut être interprété par un modèle de diffusion. Sa réflectivité est constante en fonction de la longueur d'onde comme pour un composé de type métallique. MnO_2 possède 3 électrons sur l'orbitale t_{2g} . Celle-ci n'est donc pas totalement remplie, ce qui peut justifier un comportement métallique. Mais MnO qui possède 5 électrons d, a aussi des bandes non remplies, donc il doit aussi présenter un comportement métallique, ce qui n'est pas le cas. Quelle est l'origine de cette différence ? $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ non stœchiométrique présente une réflectivité élevée mais ce n'est pas le cas de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, pourtant aussi non stœchiométrique ! La présence d'une bande non entièrement remplie n'est-elle pas une condition suffisante pour avoir une forte réflectivité ? Ce sont les questions auxquelles on tente de répondre dans le prochain paragraphe.

IV-3. Nouveaux critères pour le choix de semi-conducteurs actifs

Parmi les oxydes de métaux de transition étudiés, seul $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présente optiquement un véritable caractère métallique. Les autres composés non stœchiométriques tels $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ mais aussi Li_xMoO_3 (voir plus loin) ou Li_xTiO_2 présentent un comportement faiblement réflecteur alors que leurs bandes ne sont pas remplies. Il en est de même pour la plupart des composés stœchiométriques mesurés qui ont un comportement de semi-conducteur sauf MnO_2 . Comment peut-on interpréter ces résultats a priori contradictoires ? Est-il possible de définir des critères qui puissent expliquer puis prédire le comportement des oxydes de métaux de transition ?

La lecture de deux ouvrages de P.A. Cox est de ce point de vue fortement enrichissante^[103,111]. La plupart des oxydes de métaux de transition ne présentent pas de comportement métallique. Seuls quelques composés tels que TiO , VO , ReO_3 ou la perovskite

$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ présentent une conductivité élevée. ReO_3 possède également une réflectivité très élevée^[116].

Dans un grand nombre de composés, les atomes de métal sont entourés de six oxygènes formant un octaèdre. La théorie des bandes prévoit alors que les cinq orbitales d des métaux, initialement dégénérées, forment des combinaisons linéaires avec les orbitales des oxygènes pour former deux bandes de symétrie t_{2g} et e_g . La bande t_{2g} qui peut accueillir six électrons est non liante. La bande e_g qui peut accueillir quatre électrons est antiliante. Ainsi, les composés ayant 6 ou 10 électrons d auront leur bande pleine et seront semi-conducteurs. Mais cela ne concerne qu'une faible partie des oxydes.

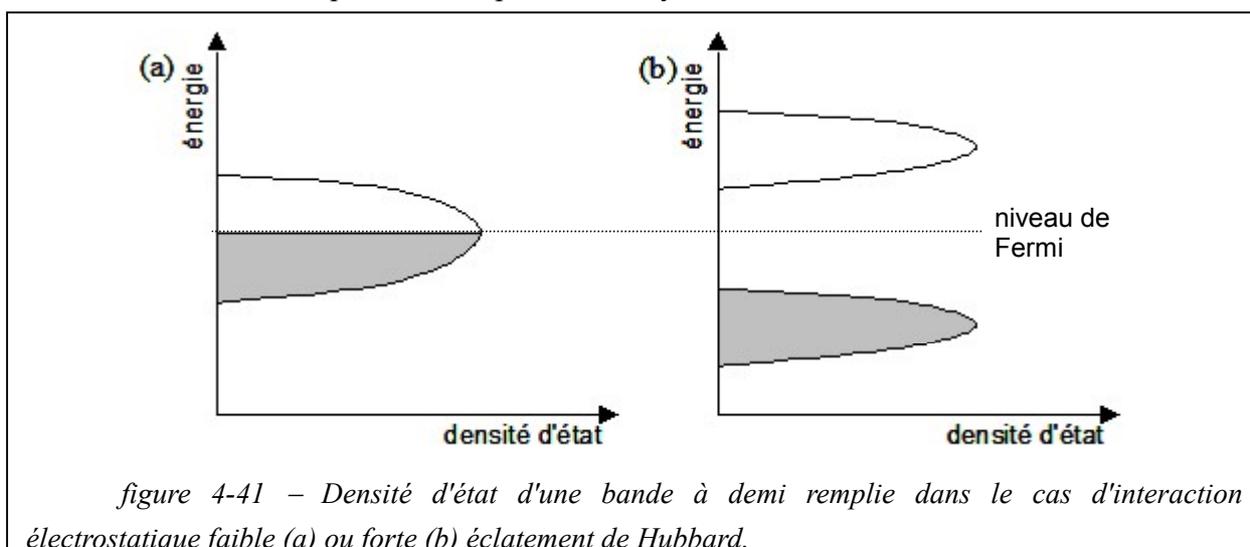
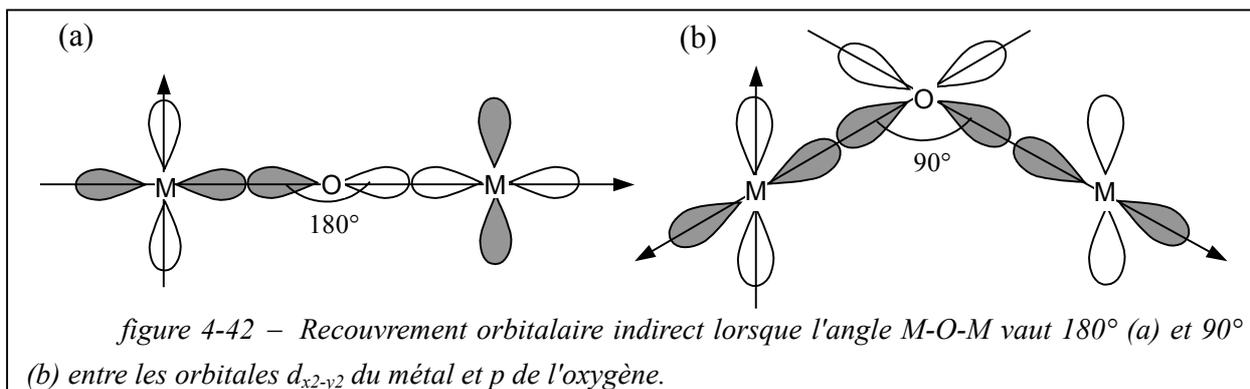


figure 4-41 – Densité d'état d'une bande à demi remplie dans le cas d'interaction électrostatique faible (a) ou forte (b) éclatement de Hubbard.

De fait, les oxydes de métaux de transition, même s'ils sont souvent décrits par des théories faisant intervenir la covalence des liaisons, sont principalement des composés iono-covalents. En d'autres termes, les liaisons covalentes sont faibles et les effets de répulsion électronique importants. Ceci peut avoir pour effet de lever la dégénérescence des bandes ou de les séparer en deux. Ce comportement est expliqué par la théorie de Hubbard (figure 4-41). Plus le recouvrement orbitalaire est faible, plus la répulsion électronique est forte, et plus il est facile de former des bandes pleines par éclatement de Hubbard. Les répulsions électrostatiques tendant à localiser les électrons, c'est seulement lorsque le recouvrement orbitalaire est fort que les propriétés métalliques peuvent être observées. Par exemple, pour MnO , la forte répulsion des 5 électrons d de spin parallèle (règle de Hund) font que les orbitales d sont séparées en deux : une bande complètement pleine contenant les cinq électrons d et une bande de conduction complètement vide. Le gap d'énergie entre les deux bandes est voisin de 1 eV.

Parmi les recouvrements orbitalaires, il convient de distinguer deux cas. Premièrement, le recouvrement direct métal-métal : celui-ci intervient dans les oxydes de métaux de transition à condition que les atomes soient suffisamment proches et leur orbitales assez étendues. C'est le cas pour TiO et VO qui possèdent une structure de type NaCl . Ce type

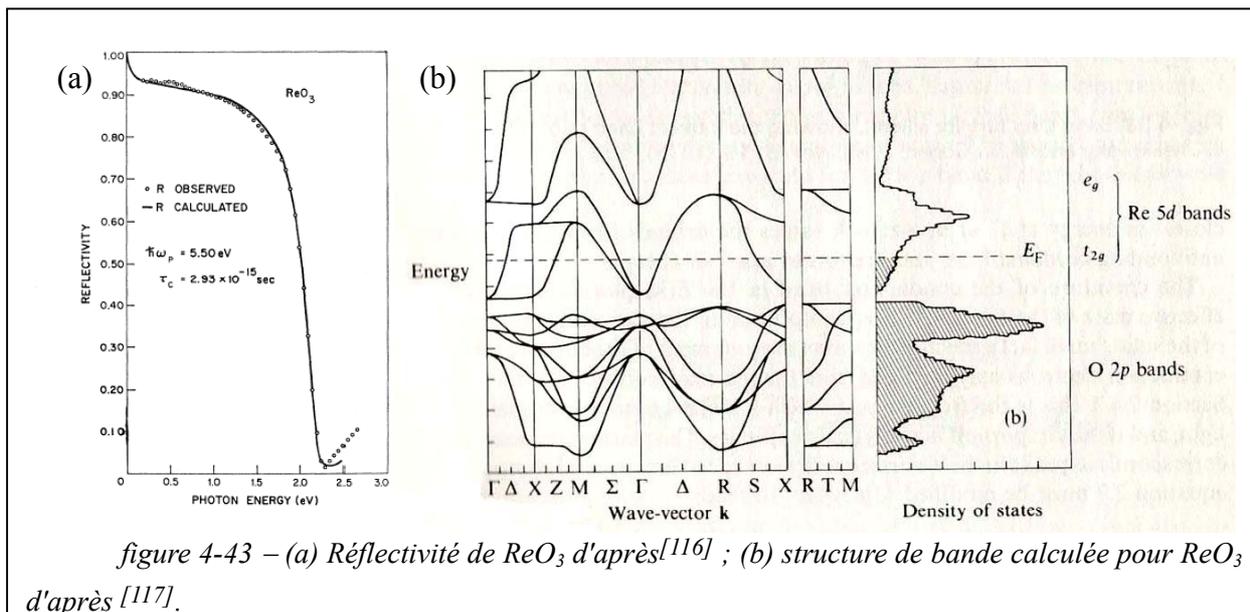
de recouvrement est favorisé par la présence de lacunes d'oxygène. Cependant, ces composés denses ne se prêtent pas à l'insertion d'ions. Deuxièmement, le recouvrement indirect par les oxygènes : les électrons se délocalisent alors d'un atome de métal à un autre via les atomes d'oxygène comme c'est le cas pour les deux composés sus-cités. Si ce recouvrement est très important, comme dans le cas de ReO_3 , les orbitales d sont larges et la structure électronique est mieux décrite par le modèle de bande.



Quels sont les paramètres qui interviennent dans le recouvrement orbitalaire ? Le premier est la position du métal dans la classification périodique. La taille des orbitales diminue le long d'une série et augmente lors du passage des orbitales 3d à 4d et d'une moindre mesure de 4d à 5d. Ensuite vient le degré d'oxydation : le recouvrement direct métal-métal est favorisé par un degré d'oxydation faible (TiO , VO). Les interactions indirectes sont favorisées par un degré d'oxydation élevé (ReO_3 ou LaNiO_3). Les répulsions électrostatiques sont plus faibles s'il y a peu de charges. Troisièmement, la largeur de bande étant déterminée par la covalence, elle est susceptible d'augmenter avec des partenaires dont la différence d'électronégativité est plus faible. Les halogénures ont souvent des électrons localisés, les oxydes et les sulfures sont intermédiaires, les chalcogénures et phosphures sont plus souvent métalliques. Par ailleurs, les bandes à demi-remplies ont moins de chance d'être métalliques car la répulsion électronique est très forte. La bande est alors séparée en deux en accord avec le modèle de Hubbard. La présence d'autres cations peut élargir les orbitales du métal comme dans $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ou $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Enfin, dans le cas de recouvrement indirect, la structure est très importante. Cela est illustré par la comparaison entre LiCoO_2 et LaCoO_3 . Nous avons vu que la structure de LiCoO_2 est de type NaCl où l'angle Co-O-Co vaut 90° : les ions Co^{3+} ne se recouvrent pas avec la même orbitale p de l'oxygène et par conséquent la bande d est étroite. Au contraire, dans la perovskite LaCoO_3 , l'angle Co-O-Co vaut 180° : le recouvrement est fort.

Ainsi, nous pouvons comprendre pourquoi ReO_3 présente le pouvoir de réflexion le plus élevé. Re est un élément 5d du début de série, donc les orbitales sont très développées. Le degré d'oxydation élevé ne laisse qu'un seul électron d, ce qui réduit les répulsions électroniques. La structure pérovskite sans atome dans les sites interstitiels permet un

recouvrement indirect entre les atomes de Re où l'angle Re-O-Re vaut 180° . La structure de bande est donc parfaitement décrite par la théorie des bandes (figure 4-43).



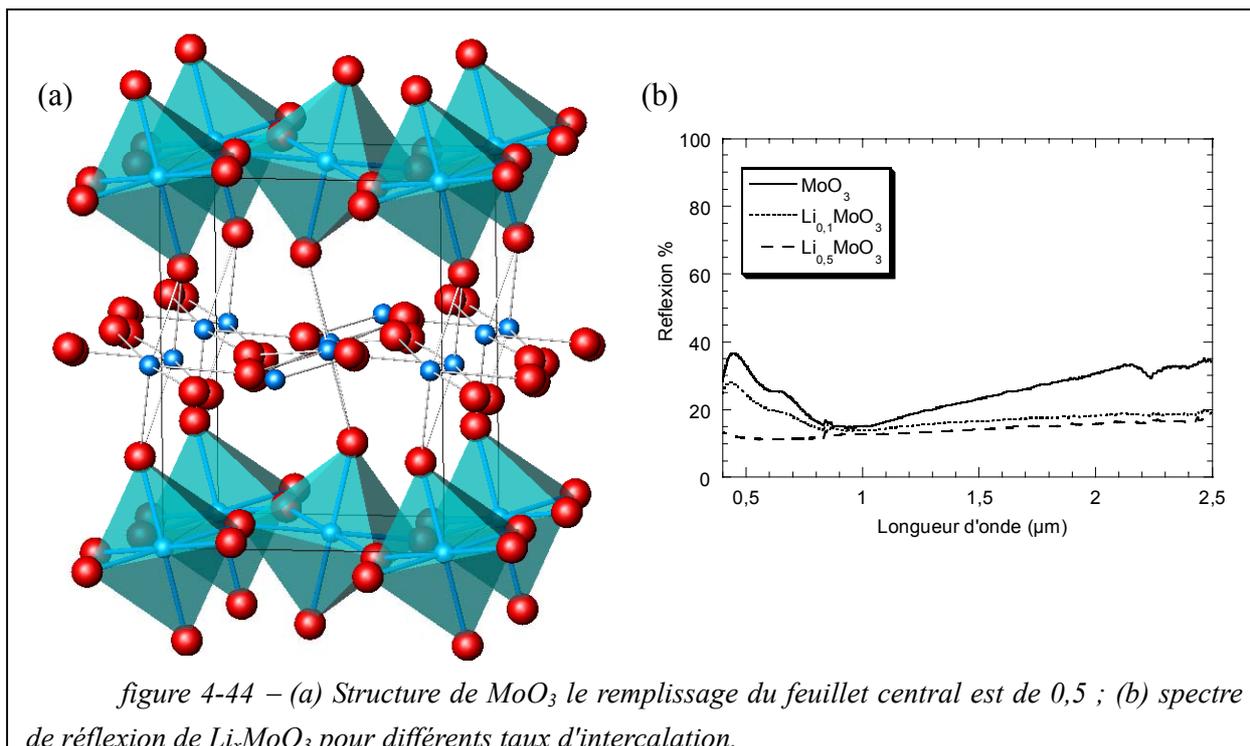
Ces considérations nous permettent de comprendre les spectres de réflexion obtenus sur les composés stœchiométriques. Les composés d^0 comme MoO_3 ou $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont naturellement isolants. LiCoO_2 qui est d^6 et voit sa bande t_{2g} remplie, est donc isolant, comme le confirment les calculs ab initio^[118]. MnO présente une structure de type NaCl, où le recouvrement entre les orbitales est fort. Comme la forte répulsion des 5 électrons d de spin parallèle conduit à un éclatement de Hubbard, MnO est donc isolant. Quant à MnO_2 , il possède 3 électrons sur la bande t_{2g} . Il est donc possible pour ce matériau d'avoir un comportement de type métallique. Toutefois, l'angle Mn-O-Mn vaut 132° et Mn est un élément 3d. Le recouvrement orbitalaire n'est donc pas assez important pour que le matériau présente une conductivité élevée.

Les groupes phosphates sont des ligands polyatomiques. Les électrons doivent changer plusieurs fois d'atomes pour passer d'un atome de métal à l'atome de métal voisin ce qui est défavorable pour la délocalisation électronique. La répulsion électronique est donc importante. LiFePO_4 et LiMnPO_4 ont donc un comportement optique diffusant.

Que se passe-t-il lorsque ces composés sont dopés ? Le schéma proposé en début de chapitre correspond au cas idéal. Mais de nombreuses modifications peuvent intervenir : par exemple, lorsque le dopage est suffisant pour conduire à la formation d'une bande, celle-ci peut éclater en deux selon le modèle de Hubbard si les interactions électrostatiques sont trop fortes. De même, si le dopage est très élevé, les électrons peuvent être piégés par la localisation d'Anderson ou sous forme de polarons. De plus, nous avons vu que, même si le dopage est suffisant pour que la bande d'impureté rejoigne la bande de conduction, le recouvrement orbitalaire peut ne pas être assez fort pour conduire à un comportement

métallique élevé. Nous avons déjà remarqué que $m\text{-WO}_3$ a une structure proche de ReO_3 par rapport à laquelle les axes des octaèdres sont inclinés. Lorsque le sodium est intercalé dans la structure, les octaèdres se redressent et adoptent une structure similaire à celle de ReO_3 . NaWO_3 a donc la même structure et le même diagramme de bande que ReO_3 et présente comme lui une réflectivité élevée. Toutefois la théorie de Drude décrit mal le comportement optique des métaux de transition.

Il est également possible d'interpréter la différence entre $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dans les deux cas, nous avons un composé non stœchiométrique, où des électrons sont présents sur la bande de conduction. Dans le cas de LiCoO_2 , le recouvrement orbitalaire est faible du fait de l'impossibilité de recouvrement indirect sans changer d'orbitale p de l'oxygène. La bande de conduction est donc étroite et la réflectivité faible¹. $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, du fait de la taille importante des orbitales 5d du tungstène et surtout de la structure plus favorable où l'angle W-O-W est proche de 180° dans le plan des feuillets, possède une réflectivité élevée. Nous avons également remarqué que les atomes de tungstène se rapprochent du centre des octaèdres lors de l'insertion, ce qui augmente encore le recouvrement orbitalaire.



La figure 4-44b permet d'expliquer le comportement réflecteur de Li_xMoO_3 . Pour des taux d'intercalation x compris entre 0,1 et 0,5, la réflectivité est faible. Mo est un élément 4d

¹ La théorie des bandes permet de relier la largeur de bande, qui dépend du recouvrement orbitalaire, à la masse effective de l'électron présent dans la théorie de Drude. Celle-ci est inversement proportionnelle à la largeur de bande. Donc plus la bande sera étroite, plus la masse effective sera importante et plus la réflectivité sera faible.

et non 5d : ces orbitales sont donc légèrement moins étendues. De plus, la structure de MoO_3 est proche de WO_3 comme le montre la figure 4-44. Toutefois les octaèdres sont distordus car le rayon du molybdène est faible et peut accepter une coordinence 5 au lieu de 6. Le recouvrement orbitalaire est donc moins bon. L'angle Mo-O-Mo vaut 157° . Ces faibles différences par rapport à WO_3 font que la réflectivité est moins importante même si A_xMoO_3 est métallique à température ambiante. Cet exemple permet de souligner l'importance de la taille des orbitales et de l'angle M-O-M. A priori, l'intercalation d'ions plus gros tel que K, Rb ou Tl permettrait de redresser les octaèdres et ainsi d'améliorer le recouvrement orbitalaire.

Ces considérations peuvent a priori s'étendre aux composés Li_xM , où M est un métal. L'introduction de lithium ne rend plus possible le recouvrement direct métal-métal. Les interactions électrostatiques deviennent importantes, ce qui peut provoquer un éclatement des bandes selon le modèle de Hubbard. Le composé Li_xM est donc soit de type semi-conducteur si les interactions électrostatiques sont fortes, soit métallique mais avec une délocalisation très faible comparable à $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.

En résumé, la prédiction du comportement optique d'un composé se fait en plusieurs étapes. Premièrement, le composé est-il stœchiométrique ou non ? S'il ne l'est pas, nous pouvons considérer que la bande n'est pas remplie. S'il est stœchiométrique, combien d'électrons d possède-t-il ? Les configurations d^0 , d^5 ou d^6 sont souvent de type semi-conducteur. Les composés d^1 possèdent fréquemment une bande pas totalement remplie. Ensuite, nous devons considérer la nature du recouvrement orbitalaire : nature et taille des orbitales, recouvrement direct ou indirect, angle de liaison ... Si le recouvrement orbitalaire est faible, la bande est divisée en deux selon le modèle de Hubbard. S'il est fort, alors le composé peut présenter un comportement métallique. Ces considérations nous permettent ainsi d'interpréter le comportement optique de l'ensemble des composés testés dans ce document.

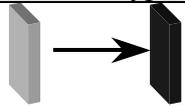
	commutation type LiCoO_2	commutation type $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
mode de commutation		
forme particule	sphère	plaquette
taille	taille optimale selon matériau	grande (! cinétique)
matériaux	pas de bande d'absorption en bande II et III	fort recouvrement orbitalaire M-O-M = 180°

tableau 4-6 – résumé des critères de choix de matériau pour les deux modes de modulation de la réflexion

V- Bilan et conclusion

Ce chapitre nous a permis d'explorer de nombreux matériaux et de mieux comprendre les implications de l'utilisation de matériaux en poudre. Afin d'essayer d'obtenir des réflectivités élevées, nous avons d'abord testé les propriétés optiques des métaux. Nous avons montré qu'à l'état divisé, ils pouvaient être assez absorbants à l'exception des métaux très conducteurs comme l'aluminium, le cuivre, l'argent ou l'or. Nous avons également confirmé l'importance de la forme en plaquettes des grains pour augmenter la réflexion. L'intérêt des métaux a été confirmé pour deux systèmes : Cu/CuO et Al/LiAl. Dans les deux cas, des modulations très importantes de la réflexion ont été obtenues (70 % pour le système au cuivre). Toutefois, ces performances sont éclipsées par des temps d'insertion très longs (plusieurs jours) et par une diminution de la taille des particules lors de l'insertion qui conduit à une perte de contraste si la taille devient inférieure au micron.

Le carbone graphite présente quant à lui de meilleures propriétés d'insertion. La nature particulière du carbone, qui est un semi-conducteur avec un gap nul, laissait présager de bonnes propriétés optiques ce qui a été confirmé par l'expérience. S'il est suffisamment cristallisé, il présente, à l'état inséré, une réflexion élevée. Toutefois le contraste est diminué par la forte réflexion du carbone dans son état initial. Les temps d'insertion élevés restreindront également son utilisation.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux semi-conducteurs. Nous avons observé qu'il était possible d'obtenir une modulation de la réflexion de deux façons différentes en fonction du comportement réflecteur du composé dopé. Si celui-ci est très réflecteur comme dans le cas de Li_xWO_3 ou $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, alors une forme de plaquettes permet d'augmenter la réflectivité dans l'infrarouge et d'avoir une réflexion faible pour l'état non inséré. Nous avons en effet montré que les plaquettes se comportaient comme des sphères de taille plus petites, et que l'on pouvait ainsi obtenir une réflexion diffuse de type Rayleigh, variant en λ^{-4} . Au contraire, si le composé non stœchiométrique n'est pas fortement réflecteur, des particules en forme de sphères permettent de réduire cette réflectivité d'une part et d'obtenir, si le composé est transparent et si la taille de la sphère est bien choisie, une réflexion diffuse élevée de type Mie d'autre part. Ce type de comportement est observé pour LiCoO_2 ou MoO_3 . Ces composés permettent d'obtenir des variations de réflexion très importantes tant que l'absorption reste faible. Par conséquent, une mauvaise réversibilité peut entraîner une absorption résiduelle et donc une diminution du contraste. Nous avons également montré que le comportement réflecteur était influencé par la structure de bande et par le recouvrement orbitalaire. Pour qu'un composé présente une réflexion élevée, il faut que la bande de valence ne soit pas pleine et que le recouvrement orbitalaire soit important. L'importance du recouvrement orbitalaire est illustrée par la différence entre la réflectivité élevée de WO_3 et celle faible de MoO_3 . La

taille des orbitales est voisine, mais la maille de MoO_3 est légèrement distordue ce qui diminue le recouvrement.

	$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	graphite sfg6	LiCoO_2
ΔR	19	22	10
ρ_R	2	1,91	1,85
η_R	7,4	1,91	3,7
temps d'insertion	3 min	60 min	90 min
temps désinsertion	85 min	13 min	20 min

tableau 4-7 – Performances obtenues pour $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le graphite SFG6 et LiCoO_2 pour une longueur d'onde de $2,4 \mu\text{m}$.

Les performances des principaux composés étudiés sont résumées dans le tableau 4-7. $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reste le composé le plus intéressant. Le carbone graphite permet d'avoir une modulation légèrement plus élevée pour une gamme de réflexion plus haute. LiCoO_2 perd beaucoup de son intérêt du fait de son irréversibilité, mais il ouvre une nouvelle voie de recherche pour un matériau électroactif dans l'infrarouge.

Dans tous les matériaux étudiés, le temps de commutation est trop élevé. Il est donc important de travailler sur le dispositif pour essayer de l'améliorer. Ceci fera l'objet du prochain chapitre.

Cinquième chapitre : Optimisation de la batterie optique

I- Etude des facteurs influençant les performances de la batterie optique.....	167
I-1. Rôle de l'électrolyte.....	169
<i>I-1.1. Absorption due à l'électrolyte.....</i>	<i>169</i>
<i>I-1.2. Influence sur le temps de commutation.....</i>	<i>172</i>
<i>I-1.3. Conclusion.....</i>	<i>173</i>
I-2. Rôle de la contre-électrode	174
I-3. Rôle de l'épaisseur de la couche active	176
I-4. Bilan	179
II- Réalisation d'une batterie aux protons.....	180
II-1. En milieu non aqueux : changement d'électrolyte liquide.....	181
<i>II-1.1. Mesure de la conductivité ionique.....</i>	<i>181</i>
<i>II-1.2. Réalisation de la batterie.....</i>	<i>182</i>
<i>II-1.3. Etude des propriétés optiques</i>	<i>182</i>
II-2. En milieu aqueux : changement de polymère.....	183
II-3. Conclusion.....	184
III- Bilan	184
Conclusion générale	187

La batterie optique nous a permis de tester de nombreux matériaux et d'obtenir de précieuses informations parmi lesquelles l'influence du taux d'insertion de lithium sur les propriétés optiques. Toutefois, le temps de commutation obtenu jusqu'à présent avec une batterie $WO_3.H_2O$ / lithium métal est trop élevé (2,7 minutes en insertion et 85 minutes en désinsertion).

Dans la première partie de ce chapitre, nous cherchons à améliorer les performances de la batterie, notamment en ce qui concerne sa transparence dans l'infrarouge et son temps de commutation après avoir étudié de quelle façon ces propriétés dépendent de différents paramètres.

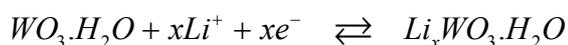
L'amélioration de la vitesse de commutation nous a ensuite conduit à développer une cellule souple à protons. Deux systèmes ont été proposés : le premier utilise un sel protoné en remplacement du sel $LiPF_6$ dans le solvant non aqueux éthylcarbonate et diméthylcarbonate (EC-DMC) ; le second propose d'utiliser un polymère hydrophile et est en cours de dépôt de brevet. Il ne sera donc pas présenté dans ce document.

I- Etude des facteurs influençant les performances de la batterie optique

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, la batterie optique est composée de l'empilement suivant :

collecteur de courant, matériau "réservoir" d'ions, séparateur, électrode, carbone, matériau actif

Le tout est placé dans un sachet hermétique muni d'une fenêtre. Jusqu'à présent, le matériau de contre-électrode utilisé était le lithium métal. Le couple Li^+/Li étant rapide, nous nous sommes ainsi affranchis de la cinétique de la contre-électrode. Toutefois, l'utilisation de lithium métallique risque fortement d'engendrer la formation de dendrites de lithium lors de la désinsertion de lithium de l'électrode. Ces dendrites ont été à l'origine des défaillances des premières batteries produites. C'est pourquoi le lithium métal a été remplacé par $LiCoO_2$. L'échange d'ions dans la batterie peut être exprimé par les deux demi-équations suivantes :



Le bon fonctionnement de la batterie repose alors sur un bon équilibrage des masses de chacun des matériaux d'électrodes. Ceux-ci doivent être pesés de façon à égaliser les

quantités de lithium échangées de part et d'autre du séparateur. $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et LiCoO_2 ont une capacité massique respectivement égale à 34 mAh/g et 137 mAh/g. Le rapport massique entre les deux matériaux est donc idéalement de 4,03.

De plus, le domaine de potentiel de cyclage doit être choisi de façon à ne pas détériorer les matériaux. La différence de potentiel entre $\text{Li}_{0,3}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et Li^+/Li est voisine de 2,3V. $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ présente un potentiel aux environs de 3,9 V vs Li^+/Li . La différence de potentiel entre les deux électrodes est donc de 1,6 V. Cependant afin de ne pas risquer de réduire $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jusqu'à la phase β , nous avons limité la différence de potentiel à -1,5 V vs LiCoO_2 . En oxydation, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ peut monter jusqu'à 4,2 V vs Li^+/Li . Nous avons décidé arbitrairement d'imposer à $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en oxydation une différence de potentiel de 1,5 V vs LiCoO_2 . Nous garderons ces deux bornes de potentiel : -1,5 V vs LiCoO_2 en réduction et 1,5 V vs LiCoO_2 en oxydation pour tous les tests effectués dans ce chapitre avec une contre électrode en LiCoO_2 . Nous avons vérifié que nous retrouvons les trois pics en réduction de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lorsqu'il est cyclé face à LiCoO_2 , comme nous pouvons le constater sur la figure 5-1. Aucun pic supplémentaire n'apparaît en oxydation jusqu'à 1,5 V vs LiCoO_2 . On peut donc supposer que LiCoO_2 ne subit aucune modification dans ce domaine de potentiel.

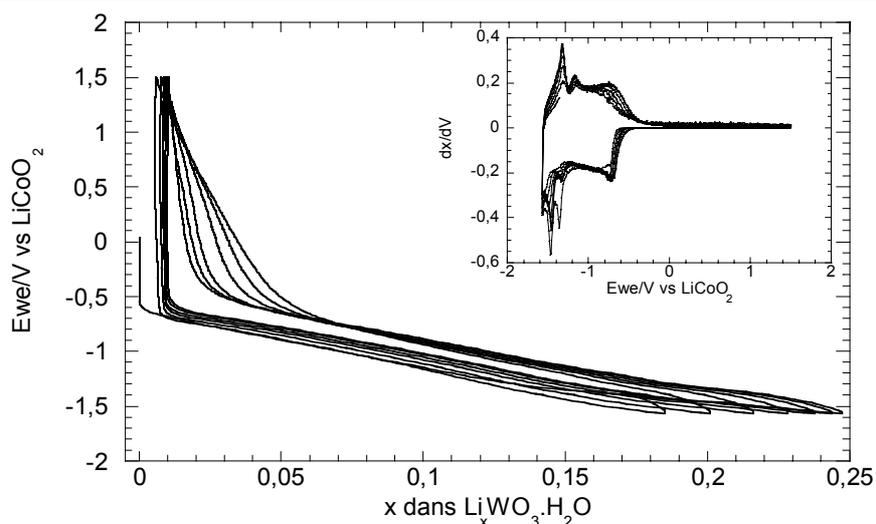


figure 5-1 – Evolution du potentiel de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ face à LiCoO_2 en fonction du taux d'insertion obtenu par PCGA pour un courant limité à $C/20$. En insert : dérivée du taux d'insertion par rapport au potentiel en fonction du potentiel de LiCoO_2 .

Par ailleurs, quand les mesures du contraste optique dans le visible ont été réalisées, nous avons utilisé une fenêtre en verre qui n'est évidemment pas transparente dans l'infrarouge. Elle peut alors être remplacée par une feuille de polypropylène (PP) ou des fenêtres de GASI (germanium, arsenic, sélénium et iode) produites par la société Umicore IR glass (figure 5-2). Nous avons utilisé fréquemment une fenêtre en PP qui a l'avantage d'être flexible et plus transparente même si les bandes d'absorption et les franges d'interférence peuvent rendre l'interprétation des résultats plus difficiles.

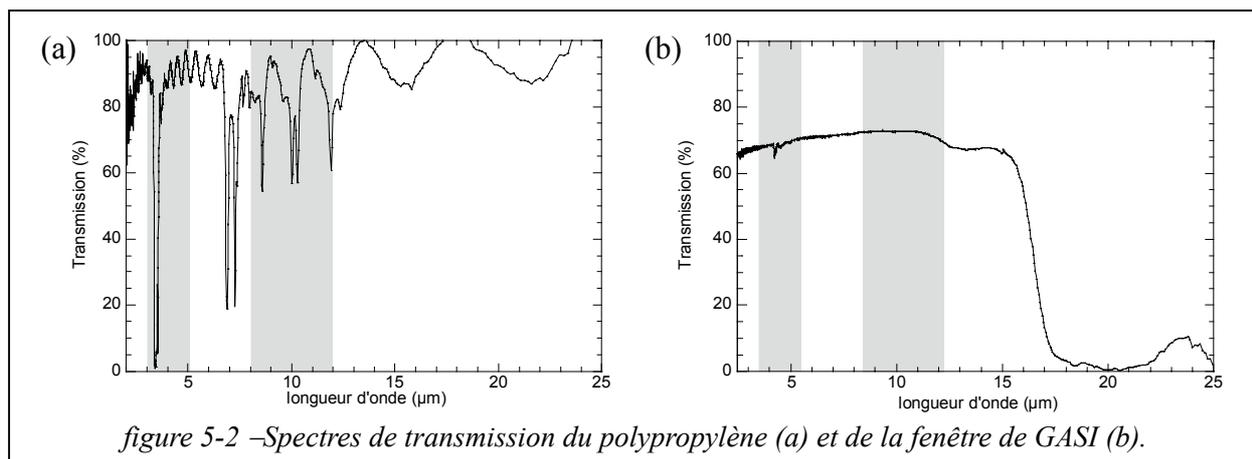


figure 5-2 – Spectres de transmission du polypropylène (a) et de la fenêtre de GASI (b).

Dans cette partie, nous nous préoccupons principalement de l'amélioration du temps de commutation. Le nombre de paramètres influençant sa durée est très important. Nous nous sommes restreints à l'étude de la concentration en électrolyte, de la quantité de matière de la contre-électrode et de l'épaisseur de la couche active. Toutefois, d'autres paramètres tels que la température de laminage ou l'épaisseur du séparateur, entre autres, peuvent être étudiés.

Nous avons déjà observé dans la première partie que le temps de commutation au cours du premier cycle était légèrement différent de celui correspondant aux cycles suivants. Par souci de concision, nous ne présenterons pas les résultats obtenus au cours du premier cycle.

I-1. Rôle de l'électrolyte

Un électrolyte gélifié est constitué par un électrolyte liquide : sel LiPF_6 dissous dans le mélange EC-DMC (nommé LP30) et un polymère capable d'absorber l'électrolyte liquide : le PVdF-HFP. L'électrolyte liquide remplit les pores laissés vacants par le dibutylphtalate (DBP). Du temps de contact entre la cellule poreuse et l'électrolyte liquide dépend l'imprégnation du polymère. Si le contact est prolongé pendant 5-10 min, la masse de cellule augmente de 45 % environ. Nous étudierons ici l'influence de la quantité d'électrolyte liquide absorbée par la matrice plastique sur les performances optiques.

I-1.1. Absorption due à l'électrolyte

Les spectres de réflexion dans le proche infrarouge correspondant aux états de maximum et minimum de réflexion d'une batterie optique $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{LiCoO}_2$ munie d'une fenêtre en polypropylène sont présentés sur la figure 5-3. Toutefois, le contraste observé est diminué par l'absorption du PP. Il est inférieur à 30 % en bande II (contre 35 % sans la fenêtre) et à 10 % en bande III (contre 40 % sans la fenêtre). La figure 5-4 permet d'attribuer ces bandes au PP ou au LP30. Nous pouvons remarquer que l'électrolyte est responsable d'une part non négligeable de l'absorption, notamment en bande III.

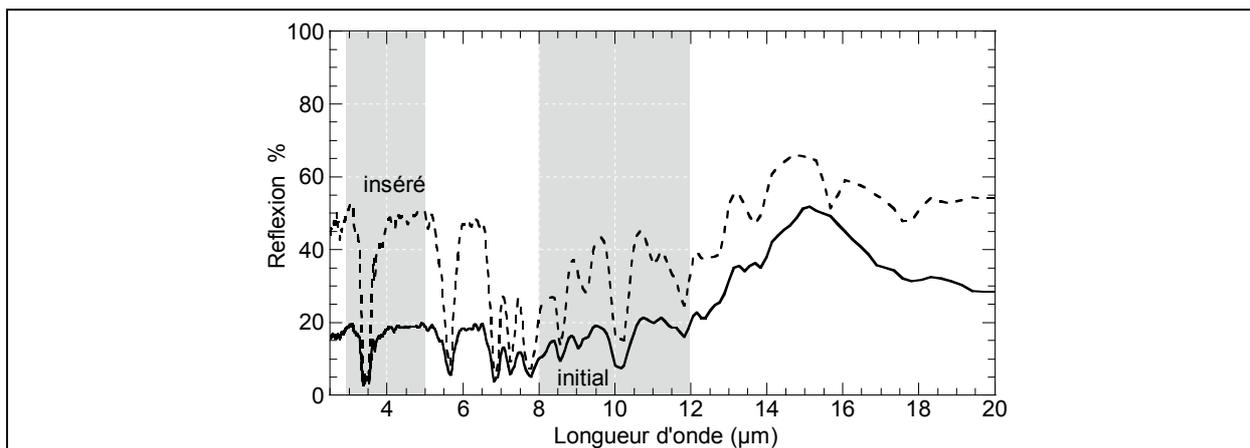


figure 5-3 –Variation de la réflexion en fonction de la longueur d'onde d'une batterie optique munie d'une fenêtre en polypropylène dans son état initial et son état inséré.

Peut-on réduire l'absorption due à l'électrolyte ? Nous pouvons penser que l'absorption de l'électrolyte liquide est due à une petite pellicule de solvant excédentaire à la surface du film qu'il serait possible d'éliminer avec un papier absorbant. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si l'absorption n'est pas due à la pellicule mais à l'électrolyte liquide contenu dans le film, alors un autre solvant moins absorbant que le mélange EC-DMC doit être trouvé.

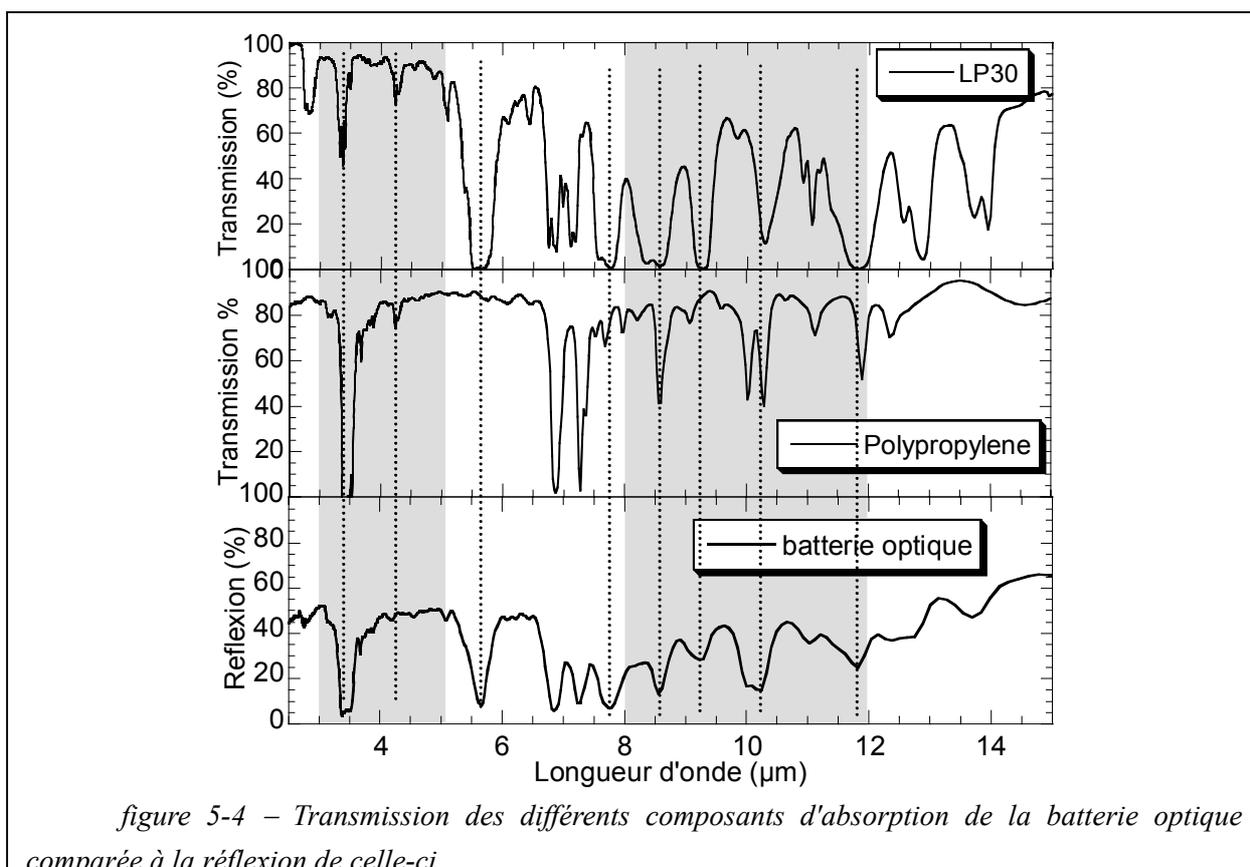


figure 5-4 – Transmission des différents composants d'absorption de la batterie optique comparée à la réflexion de celle-ci.

Pour remplacer le mélange EC-DMC, il faut trouver un solvant moins absorbant dans l'infrarouge capable d'être absorbé par le PVdF-HFP et de dissocier le sel de lithium LiPF_6

(donc d'avoir une constante diélectrique élevée). De plus, pour des raisons pratiques, ce solvant doit être liquide à température ambiante et stable électrochimiquement dans la fenêtre de potentiel utilisée. Tous ces critères permettent d'éliminer un grand nombre de solvants. L'association dans le LP30, du EC présentant une constante diélectrique très élevée ($\epsilon_r=90$) qui est solide à température ambiante avec du DMC qui est liquide mais peu dissociant ($\epsilon_r=3,2$) forme un mélange liquide et suffisamment dissociant pour le sel LiPF_6 . Parmi les autres solvants, le plus intéressant semble être l'acétonitrile qui possède une constante diélectrique égale à 37,5. Nous avons également relevé le DMSO ($\epsilon_r=49$) la N-méthylacétamine ($\epsilon_r=179$), le N-méthylformamide ($\epsilon_r=182$) et le formamide ($\epsilon_r=109$) en tant que solvant potentiel, mais ceux-ci possèdent beaucoup de bandes dans l'infrarouge ou ont une tension superficielle trop élevée, comme le formamide qui ne mouillera pas le polymère.

La conductivité de l'électrolyte gélifiée PVDF-HFP – acétonitrile – LiPF_6 est cependant plus faible que celle de l'électrolyte PVDF-HFP – LP30 (respectivement $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Enfin, l'acétonitrile étant fortement volatil, la préparation des batteries avec ce solvant doit être rapide. Signalons que le couple C_6/LiC_6 qui se trouve en dehors de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'acétonitrile, ne peut être utilisé.

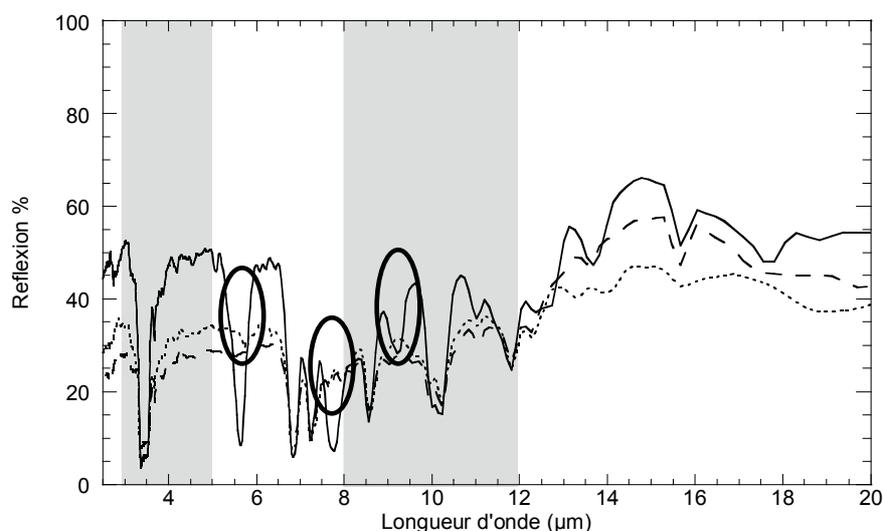
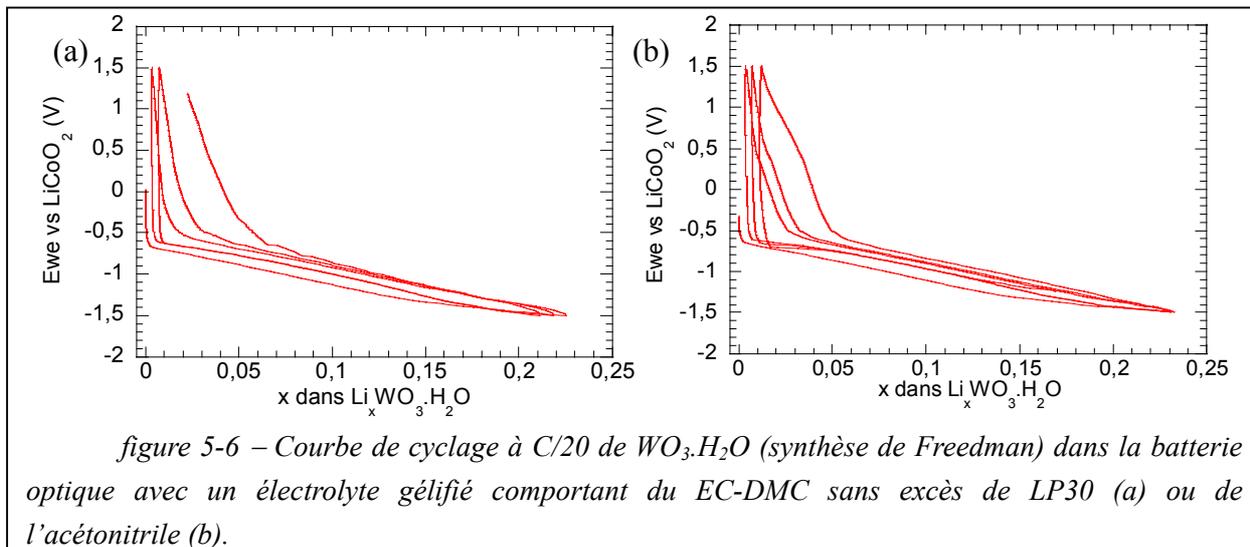


figure 5-5 – Spectres de réflexion de la batterie optique avec un électrolyte gélifié comportant du EC-DMC sans excès de LP30 (courbe discontinue) ou de l'acétonitrile (courbe pointillée) comparés à celui de la batterie optique dans la configuration initiale (courbe continue).

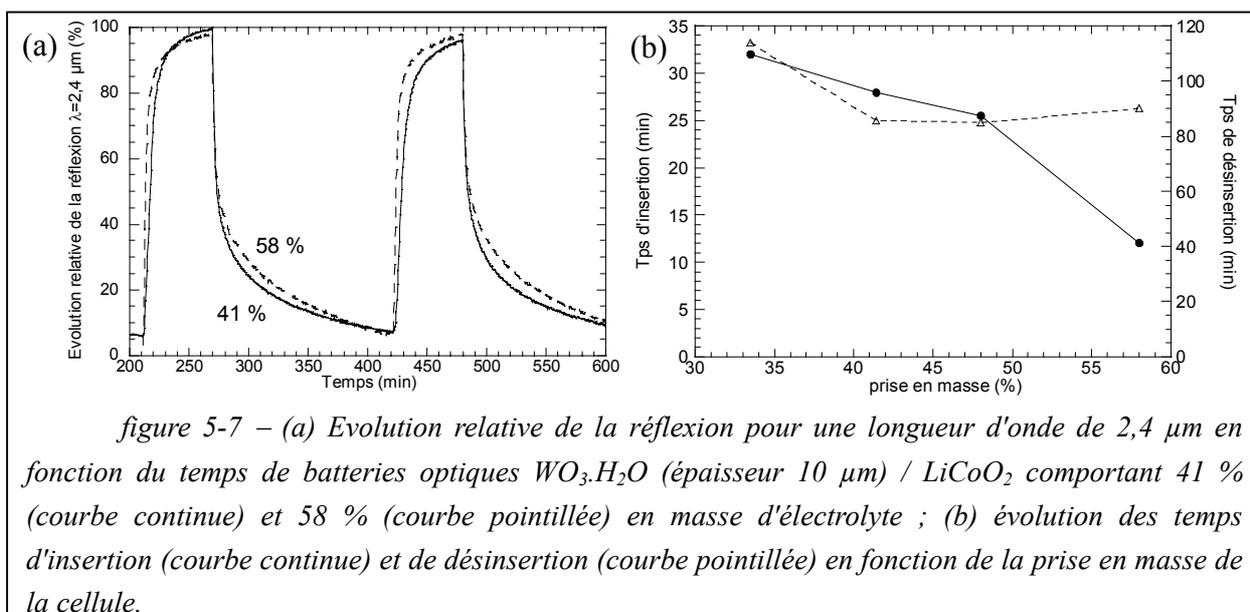
Si l'excès de solvant est absorbé ou si le mélange EC-DMC est remplacé par l'acétonitrile, les bandes d'absorption dues au LP30 peuvent être supprimées comme nous pouvons le constater sur la figure 5-5. Les principales bandes d'absorption de l'électrolyte qui sont entourées ne sont plus visibles. Les propriétés de cyclage sont également conservées (figure 5-6). Notons toutefois que l'utilisation de l'acétonitrile conduit à ces résultats, moins à cause de sa faible absorption dans l'infrarouge qu'en raison de sa forte volatilité qui permet au solvant de s'évaporer. Il est par conséquent fréquent que la cellule ne cycle pas à cause d'un

manque de solvant. Nous préférons donc la solution consistant à enlever la pellicule de solvant à la surface de la cellule.



Comment peut-on expliquer la disparition des bandes d'absorption lorsque la pellicule de solvant à la surface de la cellule est enlevée ? Nous pouvons formuler deux hypothèses. La première consiste à penser qu'il y a très peu de diffusion de volume et donc que l'absorption lors de la propagation de l'onde électromagnétique reste faible. Dans la deuxième hypothèse, l'électrolyte verrait ses bandes d'absorption déplacées du fait des interactions avec le polymère.

I-1.2. Influence sur le temps de commutation



La conductivité de l'électrolyte gélifié dépend de la quantité d'électrolyte liquide emprisonnée dans le polymère. Il est possible de quantifier la quantité d'électrolyte liquide en

mesurant la prise en masse de la cellule avant et après immersion dans l'électrolyte liquide selon la formule :

$$\text{prise en masse} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (V.1)$$

avec m_0 la masse de la pastille avant immersion, et m_t la masse après un temps t dans l'électrolyte.

Plus le temps d'immersion augmente, plus la prise en masse augmente, ce qui doit conduire à une augmentation de la conduction et donc à une diminution du temps de commutation.

La figure 5-7a présente l'évolution de la réflexion d'une batterie optique $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{LiCoO}_2$ d'environ $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour deux prises en masse d'électrolyte différentes. La batterie est soumise à une différence de potentiel de $-1,5 \text{ V}$ vs LiCoO_2 pendant 60 min lors de l'insertion puis à une différence de potentiel de $1,5 \text{ V}$ vs LiCoO_2 pendant 90 min lors de la désinsertion. Rappelons que le temps de commutation correspond au temps nécessaire pour effectuer 95 % de la modulation maximale. Nous avons constaté que la variation de la quantité d'électrolyte liquide conduisait à une variation du maximum de réflexion. Celui-ci est plus important lorsque la quantité d'électrolyte est faible (la pellicule d'électrolyte à la surface du film n'a pas été retirée). Nous avons donc renormé la réflexion sur une échelle de 0 à 100 comme sur la figure 5-6 de façon à mieux comparer les cinétiques d'insertion et de désinsertion.

Nous constatons qu'entre 30 % et 60 % de prise en masse, la quantité d'électrolyte semble avoir un effet principalement sur le temps d'insertion (figure 5-7b). Celui-ci, de façon prévisible, diminue lorsque la prise en masse augmente. Il passe de 32 minutes à 12 min pour les prises en masse les plus élevées. A l'inverse, le temps de désinsertion reste très long quelle que soit la quantité d'électrolyte absorbée. Il est compris entre 90 et 110 minutes selon les échantillons.

1-1.3. Conclusion

La quantité d'électrolyte dans la batterie optique mesurée par sa prise en masse a principalement une influence sur la transparence de la batterie optique. Nous avons montré qu'une pellicule se formait à la surface de la cellule. Celle-ci peut être éliminée par absorption sur une feuille de papier. Cette élimination permet d'améliorer les propriétés optiques sans diminuer les performances en cyclage.

Le temps de commutation reste quasiment constant lorsque la quantité d'électrolyte varie à l'intérieur de la cellule. D'autres paramètres semblent gouverner la cinétique de désinsertion. Les valeurs obtenues étant plus élevées que celles mesurées préalablement avec une contre électrode en lithium métal, nous pouvons penser que la contre-électrode a une

influence sur le temps de désinsertion. Nous allons donc étudier ce paramètre dans le prochain paragraphe.

I-2. Rôle de la contre-électrode

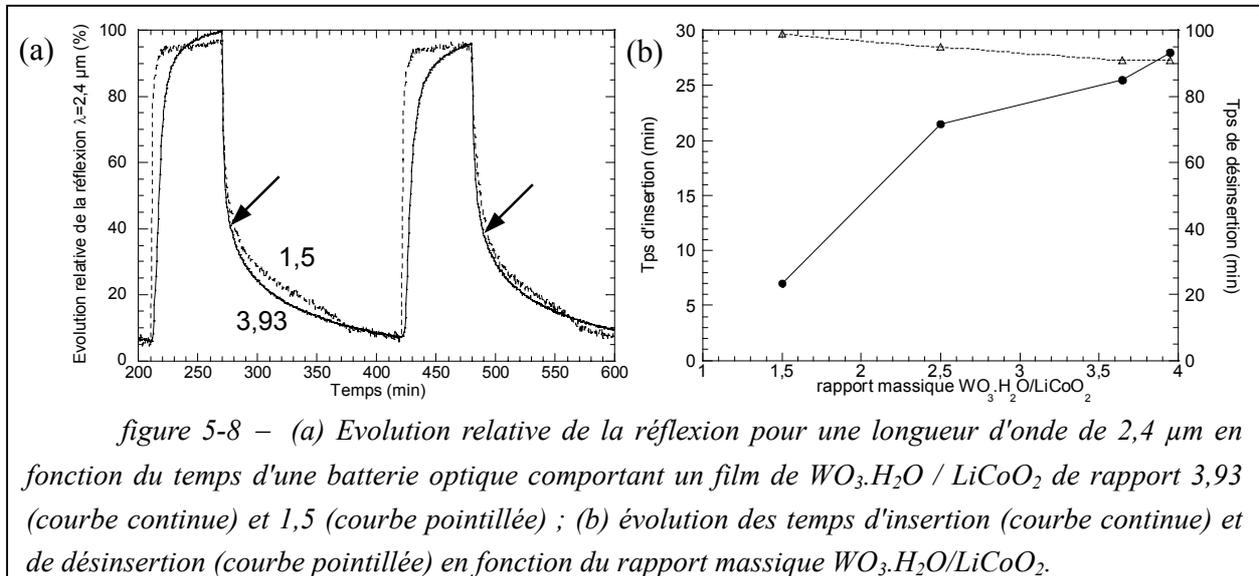


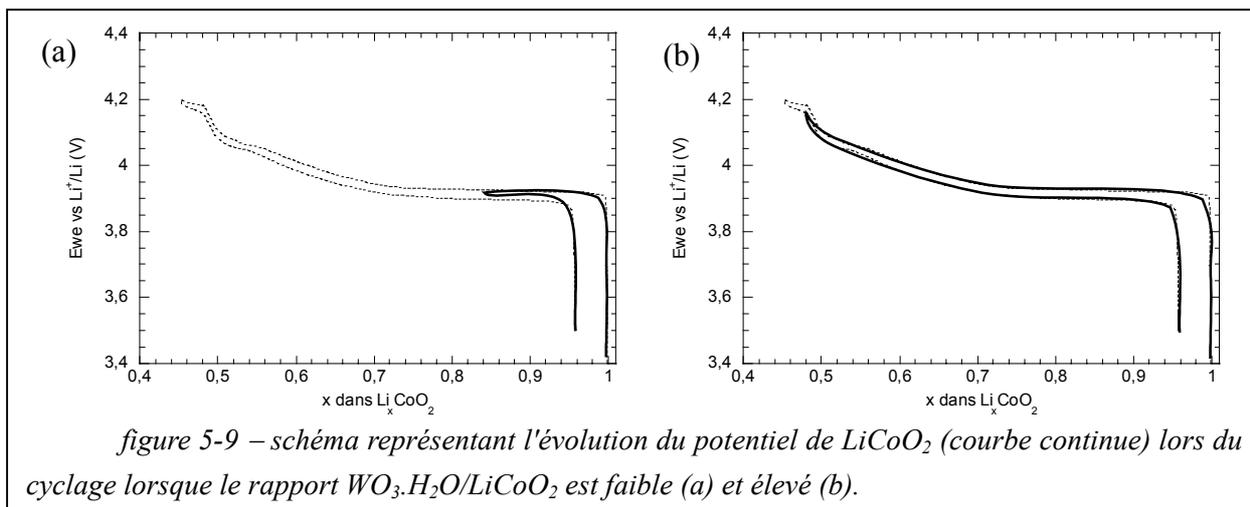
figure 5-8 – (a) Evolution relative de la réflexion pour une longueur d'onde de 2,4 µm en fonction du temps d'une batterie optique comportant un film de $WO_3.H_2O / LiCoO_2$ de rapport 3,93 (courbe continue) et 1,5 (courbe pointillée) ; (b) évolution des temps d'insertion (courbe continue) et de désinsertion (courbe pointillée) en fonction du rapport massique $WO_3.H_2O/LiCoO_2$.

Nous avons vu que la masse des deux matériaux doit être choisie de façon à ce que chacune des deux électrodes présente la même quantité de charge. Comment évoluent les temps de commutation si ce rapport diminue, c'est-à-dire si $LiCoO_2$ se trouve en excès ? Dans une batterie Li-ion, les ions lithium doivent migrer d'une électrode vers l'autre et les temps de commutation dépendent de l'électrode qui possède la cinétique la plus lente. On peut donc s'attendre à ce que l'une ou l'autre électrode limite la cinétique de commutation.

La figure 5-8a montre l'évolution de la réflexion en fonction du temps pour des batteries optiques ayant des rapports massiques $WO_3.H_2O/LiCoO_2$ entre 3,93 et 1,5. Nous observons qu'un excès de $LiCoO_2$ permet d'obtenir un temps d'insertion plus court. Le temps de désinsertion est, quant à lui, plus long, notamment du fait de la rupture de pente qu'il est possible d'observer sur la courbe pointillée (flèches sur la figure 5-8a). Cette tendance se vérifie sur la figure 5-8b. Il est intéressant de noter qu'un large excès de $LiCoO_2$ permet de passer d'un temps d'insertion de 28 min à un temps 7 min.

Ce résultat peut être interprété en terme de différence de potentiel à la lumière de la figure 5-9. Rappelons tout d'abord la forme de la courbe du potentiel de $LiCoO_2$ en fonction de la composition : elle comporte principalement un palier situé à 3,9 V vs Li^+/Li correspondant à 0,24 ion échangé suivi d'un domaine de solution solide entrecoupée de changements de phase. Lorsque l'équilibre des charges est réalisé, c'est-à-dire lorsque le rapport $WO_3.H_2O/LiCoO_2$ est voisin de 4, pendant que $WO_3.H_2O$ insère 0,3 atome de lithium, $LiCoO_2$ en libère 0,5. Le potentiel de ce dernier est voisin de 4,2 V vs Li^+/Li , donc celui de

$\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est voisin de 2,7 V vs Li^+/Li puisque la cellule est soumise à une différence de potentiel de -1,5 V vs LiCoO_2 . Au contraire, lorsque le rapport massique $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{LiCoO}_2$ est faible, LiCoO_2 ne cycle que sur la première partie de la courbe. Par exemple, lorsque ce rapport vaut 1,5, seul 0,19 ion lithium sur les 0,5 disponibles sont utilisés dans la réaction. Le potentiel du plateau étant voisin de 3,9 V vs Li^+/Li , le potentiel de $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vaut alors 2,4 V vs Li^+/Li . Ce potentiel est plus bas que lorsque la cellule est équilibrée, la force électromotrice est alors plus importante, ce qui justifie une cinétique plus rapide.



Notons par ailleurs que la quantité de lithium insérée n'est pas strictement la même dans les deux cas (puisque les potentiels finaux de $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont différents). La quantité de lithium insérée est plus faible lorsque la masse de LiCoO_2 est importante (la réflexion maximale n'est alors que 30 % au lieu de 38 %).

Par ailleurs, LiCoO_2 n'est pas tout à fait réversible puisque 0,05 lithium ne réintègre pas la structure. Lorsque seulement 0,19 ions lithium ont été désinsérés, la proportion de lithium non ré-inséré est importante. La ré-insertion des ions lithium dans LiCoO_2 est donc difficile ce qui conduit à une augmentation du temps de désinsertion.

LiCoO_2 n'est pas un système rapide puisque sa quantité influe sur la vitesse de commutation. Nous avons par ailleurs observé que les batteries optiques utilisant du lithium métal avaient un temps de commutation plus court (2,7 minutes en insertion et 85 min en désinsertion). Une autre solution est d'utiliser un système ne faisant pas intervenir de transfert de charge comme le carbone activé (noté CA par la suite). De telles batteries asymétriques utilisant la technologie PLiON ont été proposées par Amatucci^[119]. Récemment, Kubo a développé une cellule électrochrome utilisant une contre-électrode en carbone activé^[120].

Nous avons utilisé un tissu de carbone activé de surface spécifique égale à 466 m^2/g qu'il est possible de découper facilement. Les morceaux de tissu sont ensuite immergés dans une solution de carbone MCMB et sp et de PVdF-HFP dans de l'acétone. Une fois séchés, ces morceaux de tissus peuvent être laminés à une grille d'aluminium puis avec le séparateur.

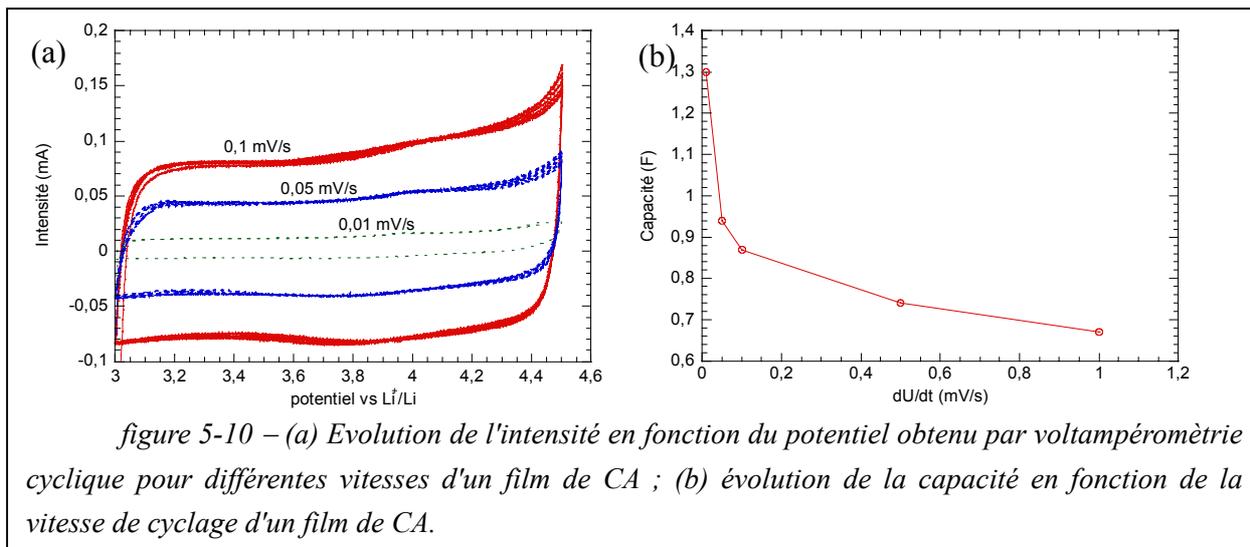


figure 5-10 – (a) Evolution de l'intensité en fonction du potentiel obtenu par voltampérométrie cyclique pour différentes vitesses d'un film de CA ; (b) évolution de la capacité en fonction de la vitesse de cyclage d'un film de CA.

Le comportement électrochimique de ce tissu de carbone est présenté sur la figure 5-10. Le voltampérogramme est caractéristique d'un composé capacitif. Contrairement aux composés étudiés précédemment, il n'y a pas de transfert de charges mais seulement absorption de celles-ci à la surface du matériau. La capacité n'est pas constante en fonction de la vitesse de cyclage mais diminue lorsque celle-ci augmente. Il semble donc difficile de définir des bornes de potentiel. Nous avons donc choisi d'imposer $-1,5$ V vs CA en réduction, car pour un rapport $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{CA}$ voisin de 60, un abaissement du potentiel ne permet pas d'augmenter la réflexion. Nous pouvons donc espérer nous trouver au-delà de la montée de réflexion de la phase α . En oxydation, ne risquant pas de détériorer $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous avons fixé un potentiel de $1,5$ V vs CA.

La substitution du LiCoO_2 par le carbone activé permet d'obtenir des temps d'insertion voisins de 6 min et des temps de désinsertion de 90 min. L'utilisation d'un matériau rapide comme le carbone activé en tant que contre électrode ne permet donc pas d'améliorer la cinétique de désinsertion. Celle-ci est donc gouvernée par d'autres facteurs.

I-3. Rôle de l'épaisseur de la couche active

Nous avons déjà remarqué dans le troisième chapitre de ce document que la diminution de l'épaisseur du film plastique de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ permettait d'améliorer sa réversibilité optique. Cela est illustré sur la figure 5-11a qui montre l'évolution de la réflectivité en fonction du temps de deux batteries optiques $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Li}$ métal, dont les épaisseurs de couche actives valent respectivement $40 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$. Nous constatons que la batterie dont la couche est la plus épaisse n'est pas complètement réversible en 150 min. De plus nous pouvons observer que les temps de commutation diminuent considérablement lorsque l'épaisseur du film diminue. Cette évolution est confirmée par la figure 5-11b qui présente la variation du temps de commutation en fonction de l'épaisseur de la couche active. Nous

remarquons que la diminution de l'épaisseur du film permet des gains en temps plus conséquents que les modifications d'autres paramètres étudiées précédemment. Le passage d'un film de 40 μm à 2 μm permet de passer d'un temps d'insertion de 16 min à 3 min et d'un temps de désinsertion de 110 min à 7 min.

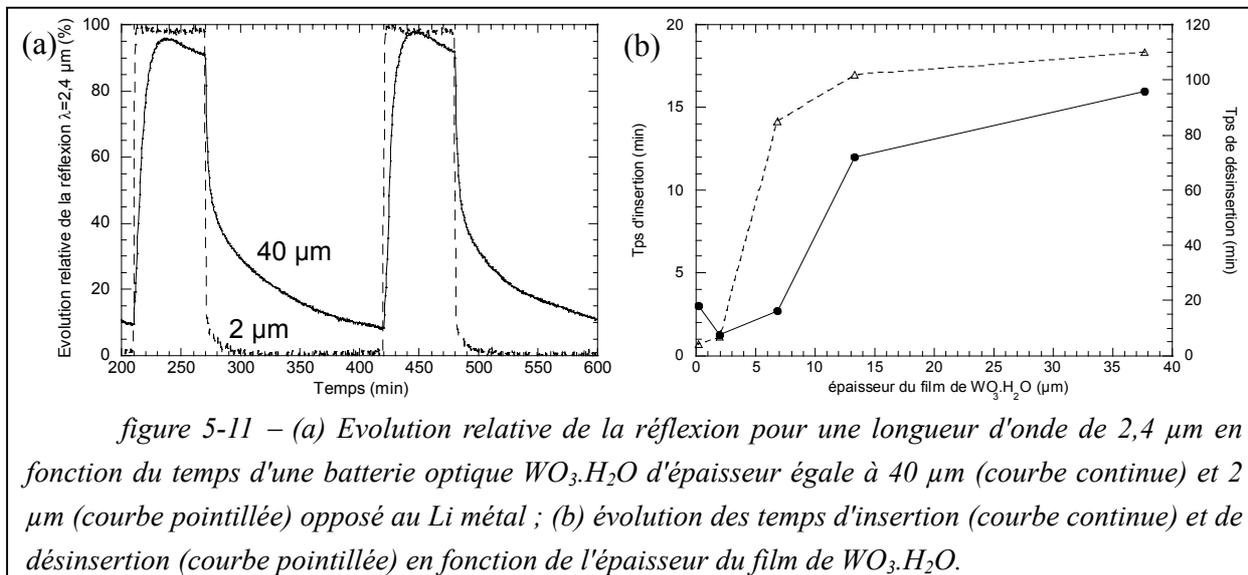


figure 5-11 – (a) Evolution relative de la réflexion pour une longueur d'onde de 2,4 μm en fonction du temps d'une batterie optique $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ d'épaisseur égale à 40 μm (courbe continue) et 2 μm (courbe pointillée) opposé au Li métal ; (b) évolution des temps d'insertion (courbe continue) et de désinsertion (courbe pointillée) en fonction de l'épaisseur du film de $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Il est possible de réaliser des films d'épaisseur inférieure à 2 μm , mais ceux-ci sont presque transparents, ce qui a pour conséquence de diminuer le contraste. Un film de 0,2 μm d'épaisseur permet d'obtenir un temps de désinsertion de 4 minutes mais le contraste n'est plus que de 2 % ! La réflectivité du film de $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ lithié est alors voisine de celle du carbone. On peut alors imaginer remplacer le film de carbone par un film plastique de cuivre ou d'aluminium pour obtenir un plus fort contraste. Les films de 2 μm sont également un peu transparents, la modulation ΔR est toujours égale à 20 % mais R_{max} et R_{min} valent 35 % et 15 % et non 40 % et 20 % comme c'est le cas pour les films de 10 μm .

Compte tenu des résultats obtenus dans le troisième chapitre où nous avons mis en évidence les conséquences de l'absence de carbone dans les films plastiques de $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ sur la réversibilité électro-optique, nous pouvons proposer une interprétation de ces résultats. Lors de l'insertion, la portion de film de $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en contact avec le film de graphite initialement isolante devient conductrice, ce qui permet à la réaction d'insertion de se poursuivre dans tout le film. Lorsque la polarisation de la cellule est inversée, la désinsertion a d'abord lieu au contact du film de carbone. Ceci conduit à la formation d'une couche isolante que les électrons contenus dans $\text{Li}_x\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ devront traverser pour permettre la désinsertion de lithium. La désinsertion est donc ralentie. Lorsque l'épaisseur du film est réduite, la couche isolante est moins importante et donc plus facile à traverser.

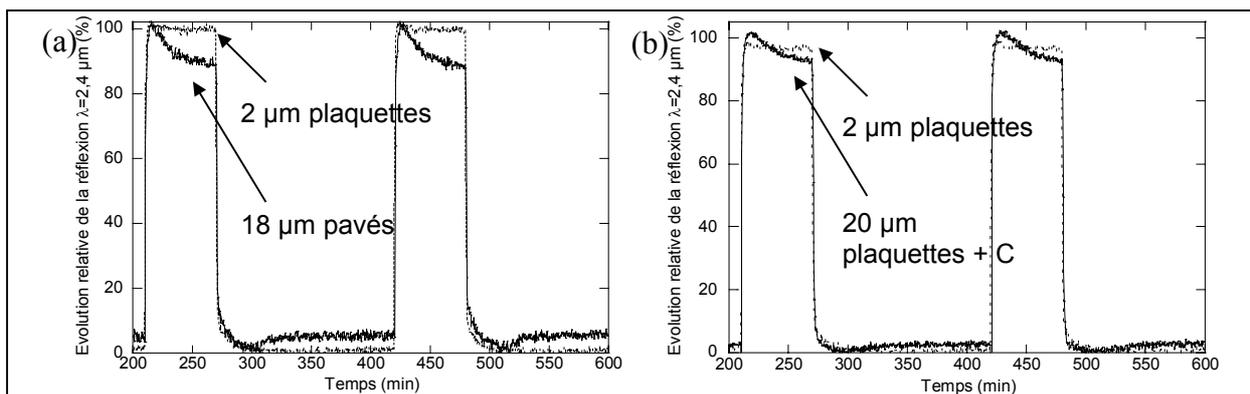


figure 5-12 – Evolution relative de la réflexion d'une batterie optique comportant un film de pavés de $WO_3.H_2O$ de 18 μm d'épaisseur (a-courbe continue) et d'un film de plaquettes de $WO_3.H_2O$ et de carbone de 20 μm d'épaisseur (b-courbe continue) comparée à celle d'un film de 2 μm d'épaisseur de plaquettes de $WO_3.H_2O$ (courbe pointillée renormée). La contre électrode est constituée par du lithium métal.

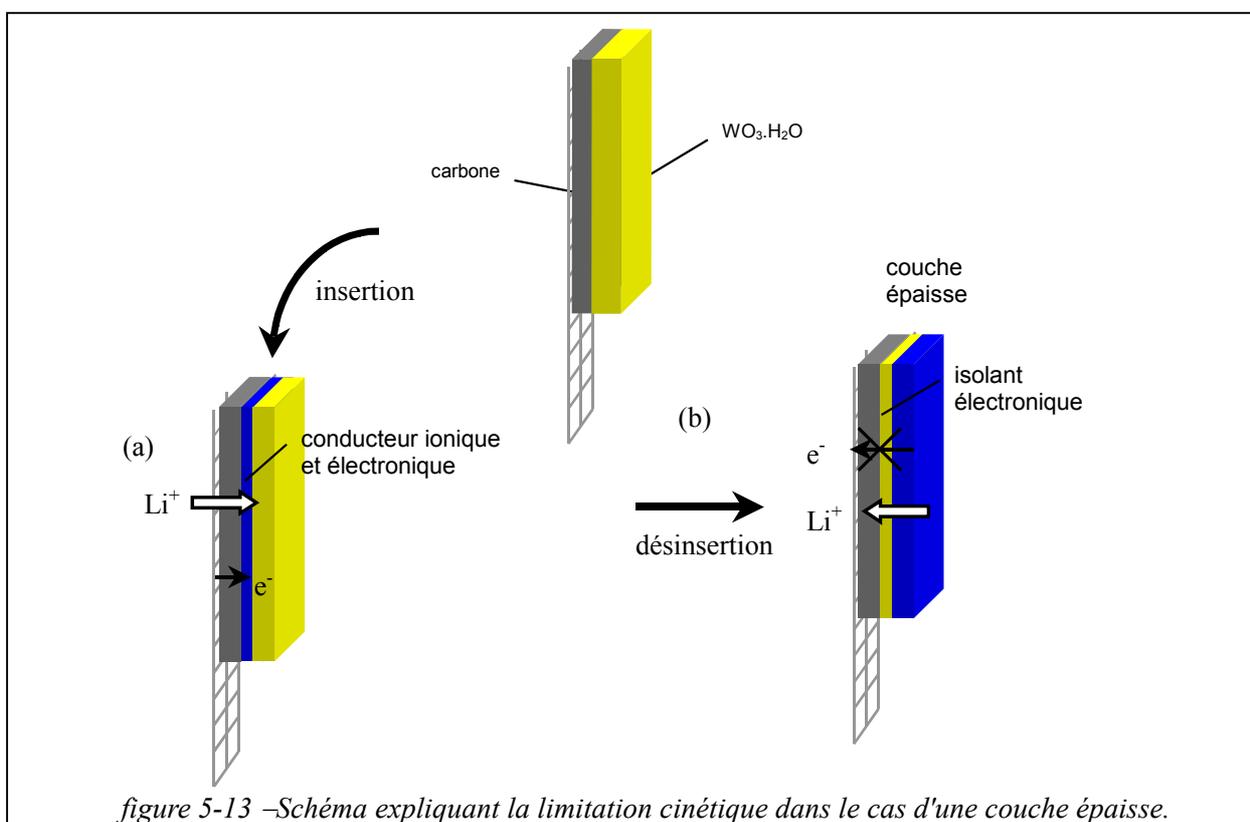


figure 5-13 –Schéma expliquant la limitation cinétique dans le cas d'une couche épaisse.

Ce raisonnement peut être appuyé par la mesure des temps de commutation d'un film de $WO_3.H_2O$ contenant du carbone et d'un film de pavés de $WO_3.H_2O$ qui, nous l'avons vu précédemment, est plus conducteur. La figure 5-12 présente l'évolution de la réflexion au cours du temps pour deux batteries optiques. La première comporte un film de 18 μm d'épaisseur de pavés de $WO_3.H_2O$, la seconde un film de 20 μm d'un mélange de plaquettes de $WO_3.H_2O$ et de carbone (10 % en masse). Nous remarquons que dans les deux cas, malgré l'épaisseur de ces films, le temps de commutation est aussi court que celui obtenu pour une batterie avec des plaquettes de $WO_3.H_2O$ de 2 μm d'épaisseur. La mauvaise conductivité des

plaquettes de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mise en évidence dans le troisième chapitre, semble donc être à l'origine du temps de commutation élevé des films épais. La réduction de l'épaisseur des films permet de réduire la distance entre les particules et le film de carbone conducteur électronique, et de faciliter ainsi le transfert électronique.

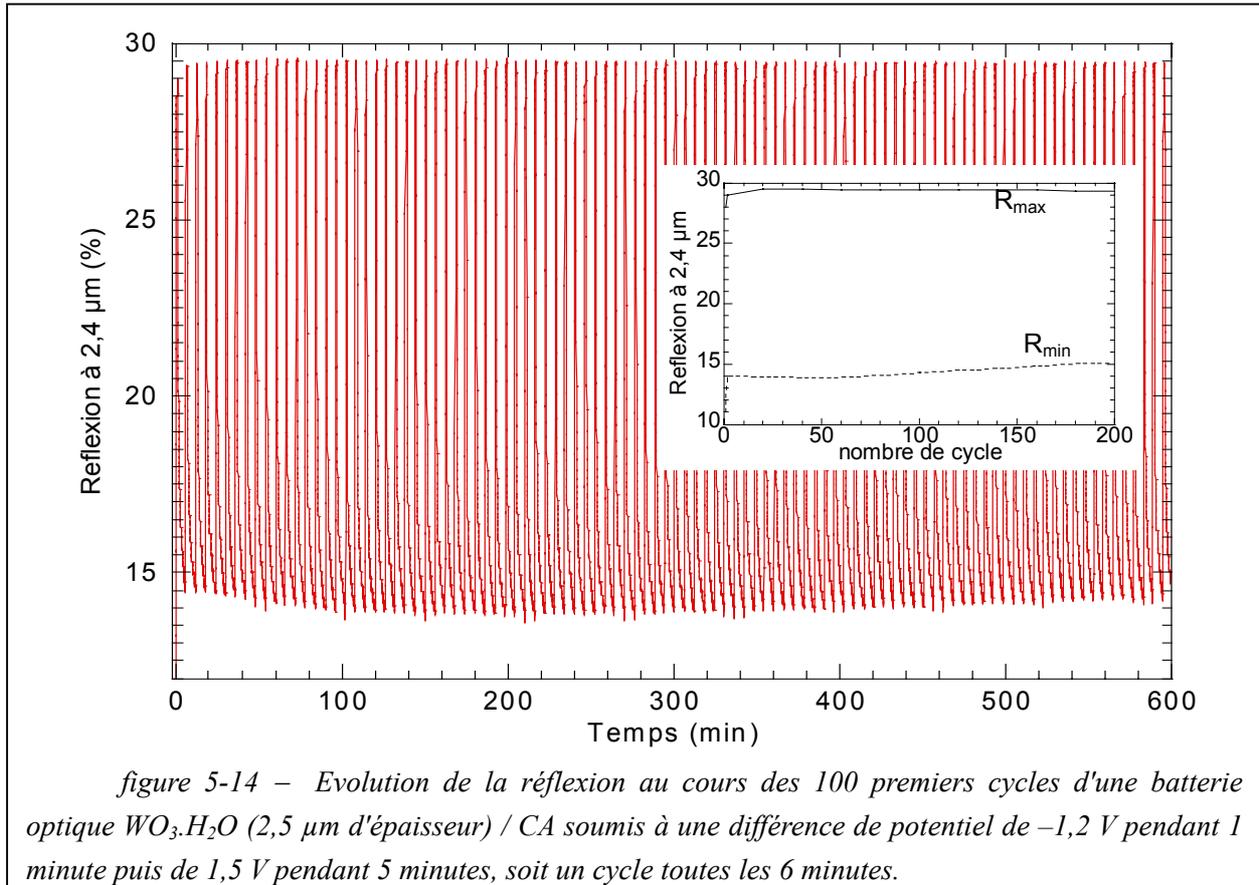
I-4. Bilan

Différents paramètres influençant les performances optiques ont été étudiés. Le premier d'entre eux, la concentration en électrolyte, a principalement une influence sur le contraste qui est diminué par les bandes d'absorption de l'électrolyte. Ces absorptions peuvent être réduites notamment en épongeant l'excès d'électrolyte à la surface de la cellule. La concentration en électrolyte liquide a, par contre, relativement peu d'influence sur le temps de commutation. Celui-ci est influencé principalement par la cinétique de la contre-électrode et par l'épaisseur de la couche active. Nous avons montré que LiCoO_2 , tel qu'il est utilisé, limite la vitesse d'insertion de lithium dans $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nous avons proposé d'utiliser du carbone activé en contre électrode. La vitesse de désinsertion est, quant à elle, principalement limitée par les problèmes de conduction électronique à l'intérieur du film. Ainsi, la réduction de l'épaisseur du film, permet une meilleure collection des électrons.

Grâce à ces améliorations, nous avons pu obtenir une batterie présentant un temps d'insertion de 3 min et un temps de désinsertion de 4 min présentant un contraste de 15 % pour une longueur d'onde de 2,4 μm . La tenue du contraste au cours des 200 premiers cycles d'une cellule $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,5 μm d'épaisseur) / carbone activé est présentée sur la figure 5-14. Nous pouvons constater que la tenue du contraste est remarquable. Le contraste est diminué seulement du fait que le temps de désinsertion a volontairement été limité à 4 min.

cellule	ΔR (%)	ρ_R	temps d'insertion (min)	temps de désinsertion (min)
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 μm)/Li	20	2	3	85
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 μm)/ LiCoO_2 (équilibrée)	20	2	28	90
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 μm)/ LiCoO_2 (excès)	20	2	7	100
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 μm)/CA	20	2	6	90
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 μm)/Li	20	2,3	3	7
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,5 μm)/CA	15	2	3	4

tableau 5-1 – Tableau récapitulatif des performances en terme de temps de contraste de différentes batteries optiques.



Est-il possible d'améliorer encore le temps de commutation ? L'influence d'autres paramètres, tel que le séparateur, doivent être testés. Par ailleurs, il est possible d'espérer réduire le temps de commutation en substituant des protons aux ions lithium dans le dispositif. Nous développerons ce point dans la suite de ce chapitre.

II- Réalisation d'une batterie aux protons

Nous avons vu que nous pouvons améliorer considérablement le temps de commutation en jouant, notamment, sur la nature de la contre-électrode et sur l'épaisseur du film actif. Les protons, de taille plus petite que les ions lithium devraient s'insérer plus rapidement dans $WO_3.H_2O$ et diminuer encore le temps de commutation. La mobilité des protons devrait également être augmentée du fait de la présence de molécules d'eau à l'intérieur du composé.

L'utilisation de protons permet également d'envisager plus facilement des dispositifs dont le montage puisse se faire à l'extérieur d'une boîte sèche, réduisant ainsi le coût de production.

Toutefois, comme nous l'avons signalé, le PVdF-HFP est un polymère hydrophobe. Deux choix s'offrent alors à nous :

- soit nous trouvons un sel protoné capable de se dissocier dans le mélange EC-DMC, et nous pourrions ainsi continuer à utiliser le PVdF-HFP,
- soit nous préférons utiliser l'eau pour ses qualités de dissociation d'ions, et nous devons alors trouver un polymère de remplacement.

Nous développons successivement maintenant les deux approches.

II-1. En milieu non aqueux : changement d'électrolyte liquide

Cette approche consiste simplement à chercher un sel protonique capable de se dissocier dans le mélange EC-DMC. Si un tel sel existe, nous pourrions conserver tous les avantages technologiques de la technologie PLiON.

II-1.1. Mesure de la conductivité ionique

Du fait de la présence d'EC, le mélange EC-DMC est dissociant pour un ion tel que LiPF_6 ($\epsilon_r=90$ pour EC et $\epsilon_r=3,2$ pour DMC). Cependant, ce pouvoir dissociant n'est pas assez fort pour dissocier un acide tel que H_3PO_4 . Si nous voulons conserver le mélange EC-DMC, nous devons choisir un ion capable de se dissocier plus facilement, tel que H_2SO_4 ⁱ. Des acides plus forts tel que HClO_4 auraient pu être utilisés mais ceux-ci sont dangereux. Une solution 1M de H_2SO_4 dans du EC-DMC a une conductivité de $2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ contre $1,3.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le LP30. Absorbé dans le séparateur Bellcore, sa conductivité est aussi élevée que celle obtenue avec le LP30, comme on peut le voir sur le tableau ci-dessousⁱⁱ. La substitution du DMC par un solvant plus dissociant tel que le carbonate de propylène (PC) pourrait être avantageuse. Cependant, nous avons pu constater que l'électrolyte s'opacifiait au cours du temps.

	LP30	EC-DMC H_2SO_4	EC-PC H_2SO_4
Liquide	$1,3.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	$2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$	
Séparateur Bellcore	$1,6.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$	$2,15.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$	$2.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$

tableau 5-2 – Valeur de la conductivité de l'électrolyte liquide gélifié utilisant H_2SO_4 comparée à celle du LP30.

ⁱ $\text{pKa}(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-)=-5,2$; $\text{pka}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-)=2,2$

ⁱⁱ La conductivité des pastilles a été mesurée à l'aide d'un Autolab PGSTAT 30 et d'un porte échantillon réalisé au LRCS constitué de deux cylindres de cuivre entre lesquels est placée la pastille. Un comparateur permet de lire l'épaisseur de la pastille à $1 \mu\text{m}$ près. La pastille est soumise à un potentiel électrique de fréquence comprise en 1 MHz et 1kHz et d'amplitude 5 mV.

II-1.2. Réalisation de la batterie

Pour réaliser une batterie, nous devons choisir un collecteur de courant et une contre-électrode adaptée. Le milieu choisi est acide du fait de la présence de H_2SO_4 . Une étude par voltampérométrie cyclique des domaines d'électroactivité de l'électrolyte liquide H_2SO_4 dans EC-DMC en fonction de la nature des électrodes a montré l'intérêt d'utiliser l'acier inoxydable. Celui-ci permet d'atteindre des potentiels situés à $-0,5$ V vs ECS.

Un matériau de contre-électrode doit être le plus réversible possible et être stable dans le milieu considéré. Peu d'oxydes métalliques, qui sont les matériaux d'insertion les plus connus, sont stables en milieu acide. C'est cependant le cas de WO_3 et de ses hydrates. Il est possible de l'utiliser à la fois pour l'électrode de travail et pour la contre-électrode. Il serait alors nécessaire de pré-insérer des protons dans la contre électrode. Mais, nous avons préféré utiliser le carbone activé qui ne nécessite pas de pré-insertion. Une première cellule souple $WO_3.H_2O / EC-DMC H_2SO_4 1M/ CA$ a été réalisée avec succès. La figure 5-15a présente la dérivée $\delta x/\delta E$ en fonction du potentiel. Nous observons plusieurs pics en réduction et un pic en oxydation qu'il est possible d'attribuer à l'insertion de protons, corrélée avec le changement de couleur du film. La tenue en cyclage de la batterie réalisée, présentée sur la figure 5-15b montre une légère irréversibilité. La quantité de lithium insérée est supérieure à celle désinsérée mais le film retrouve après chaque cycle sa couleur initiale. L'irréversibilité observée est donc due à une consommation d'électrolyte à bas potentiel. Ceci n'empêche pas la cellule de fonctionner correctement sur les premiers cycles mais laisse présager une durée de vie plus courte de la batterie.

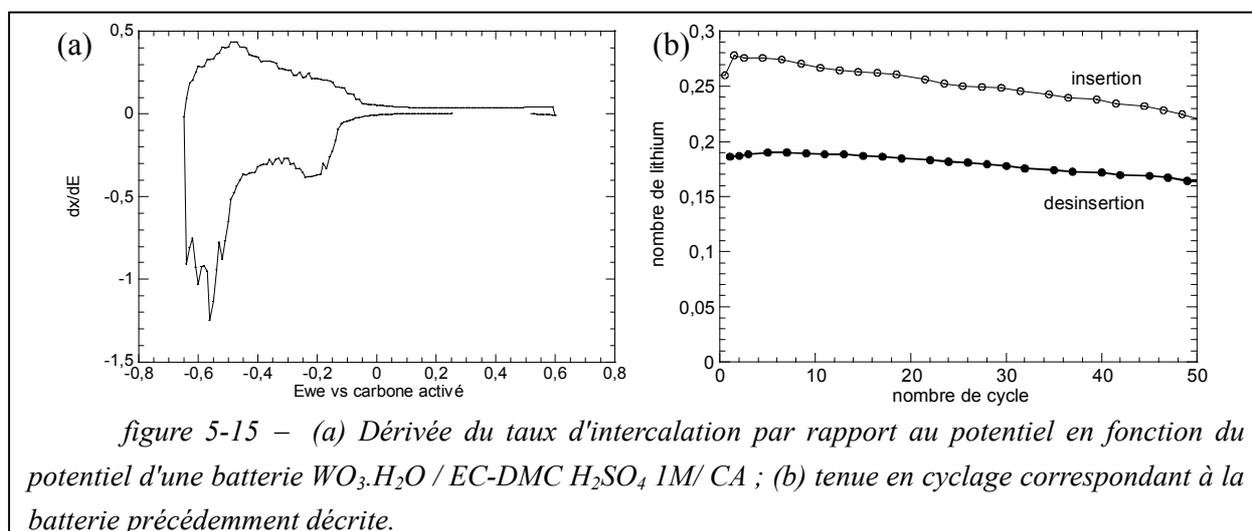


figure 5-15 – (a) Dérivée du taux d'intercalation par rapport au potentiel en fonction du potentiel d'une batterie $WO_3.H_2O / EC-DMC H_2SO_4 1M/ CA$; (b) tenue en cyclage correspondant à la batterie précédemment décrite.

II-1.3. Etude des propriétés optiques

La figure 5-16a montre les spectres de réflexion dans l'infrarouge d'une batterie utilisant l'électrolyte EC-DMC H_2SO_4 . L'addition d'électrolyte liquide se faisant à l'air libre, nous n'avons pas utilisé de fenêtre. Comme nous pouvons l'observer, le dispositif permet d'obtenir une modulation de sa réflectivité dans l'infrarouge. Toutefois le contraste observé est

faible du fait notamment de la faible réflexion à l'état inséré. Celle-ci peut être due à l'utilisation de collecteur de courant en acier inoxydable ne permettant pas de réduire suffisamment le matériau. En appliquant une différence de potentiel plus élevée, il est possible d'obtenir une coloration plus intense mais il y a alors apparition de bulles à l'électrode résultant de la réduction des protons.

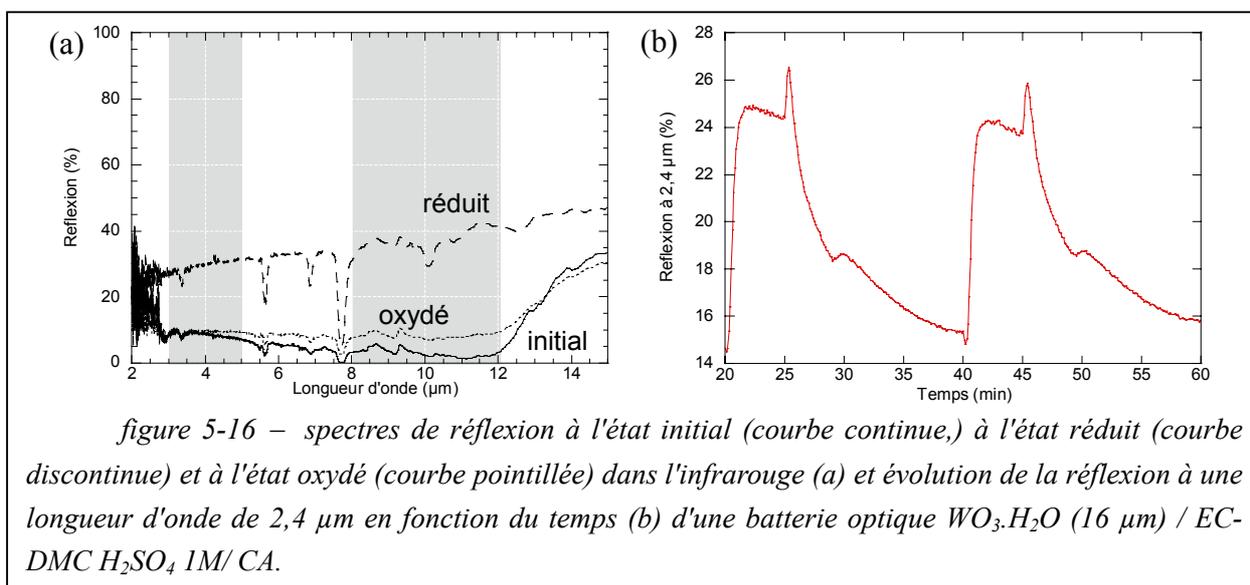


figure 5-16 – spectres de réflexion à l'état initial (courbe continue,) à l'état réduit (courbe discontinue) et à l'état oxydé (courbe pointillée) dans l'infrarouge (a) et évolution de la réflexion à une longueur d'onde de 2,4 µm en fonction du temps (b) d'une batterie optique $WO_3.H_2O$ (16 µm) / EC-DMC H_2SO_4 1M/ CA.

Les temps de commutation observés sont de 1,3 min pour l'insertion et 15 min pour la désinsertion avec un film de 16 µm d'épaisseur. Pour un film de taille équivalente, des temps de commutation de 12 min en insertion et de 100 minutes en désinsertion avaient été observés dans le cas d'une cellule à insertion de lithium. Nous observons donc comme attendu, une diminution du temps de commutation grâce à l'utilisation de protons.

II-2. En milieu aqueux : changement de polymère

L'utilisation d'un électrolyte aqueux est plus avantageuse pour trois raisons. Premièrement, l'eau est un solvant très dissociant et permet donc d'obtenir des conductivités élevées. Deuxièmement, l'eau est transparente en bande II et III. Et troisièmement l'utilisation d'un solvant aqueux est plus "écologique".

Cependant, l'électrolyte liquide doit être absorbé par le polymère servant de matrice à la batterie. Or, le polymère utilisé dans la technologie PLiON est hydrophobe ; nous devons donc trouver un autre polymère.

Le choix du polymère va être breveté et ne sera pas présenté. Toutefois, nous avons pu obtenir des conductivités très élevées, ce qui a permis de diminuer les temps de commutation.

II-3. Conclusion

La réalisation de batteries aux protons a été suscitée par un besoin d'améliorer le temps de commutation. Deux systèmes ont été proposés. Le premier conserve la structure et les composants des batteries PLiON en substituant le sel LiPF_6 par H_2SO_4 . Le deuxième utilise un polymère hydrophile qui permet l'absorption d'eau. Dans les deux cas, les conductivités observées sont plus importantes que pour les batteries PLiON et nous avons pu constater une diminution du temps de commutation. Par exemple, dans le cas de la batterie $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{SO}_4$ EC-DMC / CA, les temps de commutation observés sont de 1,3 min pour l'insertion et 15 min pour la désinsertion avec un film de 16 μm d'épaisseur contre 12 min en insertion et de 100 minutes en désinsertion pour une batterie $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Li}$. Mais les performances de cette batterie, notamment en terme de contraste, sont diminuées du fait de la réduction des protons à bas potentiel avec un collecteur de courant en acier inoxydable, qui entre en compétition avec l'insertion de protons dans $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le dépôt de FTO sur une grille métallique, ou l'utilisation d'un film plastifié de $\text{SnO}_2 : \text{F}$ devrait permettre d'obtenir de meilleures performances, en déplaçant probablement à des plus bas potentiels la réduction de l'eau. **Toutefois, cette étude a le mérite de montrer la possibilité de réaliser des batteries à proton permettant d'obtenir une modulation rapide de la réflectivité.** Cette étude doit être complétée par une étude des différentes phases de $\text{H}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III- Bilan

Au cours de ce chapitre nous avons exploré différentes problématiques liées à la batterie optique. Une première étude consistant à étudier l'influence de différents paramètres sur le temps de commutation a permis de mettre en évidence le rôle de la contre-électrode et celui de l'épaisseur du film. Les cinétiques d'insertion et de désinsertion sont limitées selon le cas soit par la cinétique de la contre-électrode soit par la résistance interne des films de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nous avons pu ainsi proposer une configuration faisant intervenir une contre-électrode en carbone activé et un film de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de 2,5 μm d'épaisseur permettant d'obtenir un contraste de 15 % pour une longueur d'onde de 2,4 μm et des temps de commutation de 1 min en insertion et de 5 min en désinsertion.

Dans cette même partie, l'étude concernant la quantité d'électrolyte dans la batterie optique a permis de proposer une solution simple pour diminuer l'intensité des bandes d'absorption du solvant EC-DMC qui réduisent le contraste. Cette solution consiste à supprimer la pellicule de solvant par absorption sur un papier.

Egalement dans le but d'améliorer les vitesses de commutation, une deuxième partie propose deux types de batteries utilisant des protons en remplacement des ions lithium. La

5^{ème} chapitre : Optimisation de la batterie optique

première est une batterie similaire à la batterie optique mais qui utilise le solvant H₂SO₄ 1M dans EC-DMC. La deuxième utilise un polymère hydrophile. Dans les deux cas, la tenue mécanique des films et leur conductivité électronique ($2,15 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la première configuration) sont satisfaisantes. Les temps de commutation observés sont globalement inférieurs à ceux des batteries au lithium. Mais du fait de l'utilisation d'un collecteur de courant en acier inoxydable, la stabilité de H_xWO₃.H₂O à bas potentiel n'est pas satisfaisante, et diminue le contraste optique de la batterie.

Les études abordées dans ce chapitre sont loin d'être exhaustives et ouvrent par conséquent la voie à de nouvelles recherches.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'étudier et de développer un système flexible présentant une modulation de la réflectivité dans la gamme de l'infrarouge. Le système proposé est basé sur l'utilisation de poudre incorporée dans une matrice plastique permettant la réalisation de films flexibles. Ces films sont ensuite assemblés pour former une batterie optique. Les films utilisés étaient suffisamment épais pour que leur transmission puisse être considérée comme nulle. Les propriétés optiques de la batterie correspondent uniquement à celles de la couche de matière active.

Nous avons choisi d'étudier des variations de réflexion et nous sommes d'abord intéressés aux performances d'un matériau électrochrome connu, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en tant que matériau actif dans l'infrarouge. Puis nous avons examiné la possibilité de remplacer $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par un autre matériau en essayant de définir les critères de taille, de forme et de structure pour obtenir le meilleur contraste. Nous nous sommes attachés à améliorer les performances de la batterie optique notamment en terme de temps de commutation.

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est apparu rapidement comme un matériau électroactif très intéressant. Les premiers tests ont confirmé ses capacités de modulation de la réflectivité. Nous avons pu attribuer le comportement optique de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dans son état initial à la diffusion des grains dans leur matrice plastique, et dans son état inséré à un comportement de type Drude.

Nous avons ensuite étudié l'évolution de la réflexion en fonction du taux d'intercalation. Il est apparu que l'insertion de lithium jusqu'au taux d'insertion $\text{Li}/\text{W} = 2,5$ fait apparaître une succession d'états différents, ou phases, appelées α , β , γ et δ . La phase alpha, de composition comprise entre $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_{0,3}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ permet d'atteindre les meilleures performances en terme de contraste ($\Delta R = 30\%$ en bande II et 35% en bande III). Au-delà de la phase α , les électrons insérés participent à la réduction de l'eau et ne permettent donc pas l'amélioration des propriétés optiques. Par ailleurs, l'étude des performances optiques pour deux formes particulières de particules a permis de montrer que la forme en plaquettes permettait d'obtenir une réflexion pour l'état inséré plus élevée que les sphères, au détriment cependant d'une irréversibilité optique et électrochimique plus importante sur le premier cycle. Nous avons alors proposé une synthèse permettant d'obtenir une taille de particule intermédiaire constituant un bon compromis. Toutefois, les films réalisés à partir de ces particules continuent de présenter une irréversibilité sur le premier cycle. Nous avons alors montré que celle-ci était due à une faible conductivité électronique du film. L'irréversibilité constatée disparaît si l'épaisseur du film est réduite ou si du carbone y est ajouté. Enfin, les deux poudres ont été étudiées par spectroscopie diélectrique d'impédance. Du fait de la

Conclusion générale

présence d'eau structurale, le phénomène de déplétion au bord des particules est exacerbé. Si bien que lorsque la taille des particules est inférieure au micron, les électrons se trouvent piégés à la surface des grains. Pour des tailles de particules supérieures au micron, l'effet est négligeable. Lorsque $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est intercalé avec du lithium, les électrons ont un comportement de polarons libres pour des tailles de particules supérieures au micron, et de polarons liés pour des tailles inférieures du fait également de la déplétion des bandes à la surface des grains.

Nous avons ensuite recherché des matériaux susceptibles de remplacer $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nous nous sommes d'abord intéressés aux métaux qui présentent une réflexion élevée et plus particulièrement à Mg_2Ni dont les résultats sur couches minces sont parmi les plus marquants. Du fait du phénomène de diffusion, les performances mesurées ont été bien inférieures à celles espérées : Mg_2Ni à l'état divisé présente une réflectivité faible. Différents tests sur d'autres métaux, notamment le cuivre, ainsi qu'une modélisation du comportement réflecteur de poudre de métaux grâce à un modèle à 2 flux nous a permis de comprendre l'importance de l'absorption dans les métaux. Plus le caractère métallique est important, plus l'absorption est faible. Un des moyens de mesurer le caractère métallique est de considérer la conductivité des métaux. Le cuivre, plus conducteur que le nickel, est plus réflecteur. Nous avons également souligné l'influence de la morphologie : dans le cas de particules métalliques, une forme de plaquettes permet d'accroître la réflectivité. Ceci constitue le principal avantage des dispositifs en couches minces par rapport au nôtre. Nous avons voulu utiliser ces résultats sur les métaux en oxydant les particules de cuivre. Le contraste obtenu est très élevé ($\Delta R = 70\%$). Toutefois, l'exploitation de ces propriétés nécessite l'utilisation de soude qui est incompatible avec la technologie que nous utilisons. Afin de conserver un milieu non aqueux, nous avons essayé d'utiliser des systèmes de type $\text{M}/\text{Li}_x\text{M}$, où M est un métal de transition. Par exemple, le système Al/LiAl présente un bon contraste ($\Delta R = 40\%$) mais possède une cinétique trop lente.

Nous avons alors étudié différentes formes de carbone qui sont des semi-conducteurs à gap nul et donc potentiellement intéressants pour la variation des propriétés optiques. Les expériences réalisées ont mis en évidence une augmentation de la réflexion en fonction du taux d'intercalation. Les performances obtenues sont comparables à celles de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Enfin, le comportement optique des semi-conducteurs a été étudié à travers LiCoO_2 qui est un isolant et devient conducteur pour $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Le constat que la réflexion pour l'état isolant était plus importante que pour l'état conducteur, nous a conduit à utiliser à nouveau le modèle à 2 flux. Les simulations ont montré que la réflexion de matériaux divisés est très importante lorsque le dit matériau est très peu absorbant. Ce phénomène est favorisé lorsque

Conclusion générale

le matériau présente une forme de sphère d'une part, et lorsque la taille des particules atteint une valeur particulière qui dépend de l'absorption du matériau d'autre part. Ces conclusions ont été confirmées par des mesures d'absorption par photodéflexion et par des mesures de réflexion sur différentes poudres. Contrairement aux dispositifs à couches minces, il est possible d'obtenir grâce à la diffusion de matériaux peu absorbants des réflexions élevées sans utiliser de métaux. Il est toutefois difficile de trouver des matériaux ne possédant pas de bandes d'absorption en bande II ou III de l'infrarouge. Cette étude n'explique toutefois pas la faible réflectivité de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ par rapport à celle de $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pour comprendre cette différence, il faut faire intervenir d'une part la forme des particules, plaquettes pour $\text{Li}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et sphères pour $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et le recouvrement orbitalaire. Un recouvrement orbitalaire fort est influencé par des orbitales étendues, un nombre d'électrons faible et un angle de liaison M-O-M proche de 180° en relation avec l'oxyde de métal de transition le plus réflecteur : ReO_3 . La faible taille des orbitales 3d du cobalt ainsi qu'un angle de liaison défavorable suffisent à justifier la différence de comportement entre les deux matériaux.

Cette étude nous a permis de comprendre le comportement optique de matériaux en poudre qu'ils soient métalliques ou isolants. Dans les deux cas, nous avons défini des critères de sélection des matériaux en termes de composition chimique, de structure, de taille et de forme de particules afin d'obtenir les meilleures propriétés.

Enfin, nous nous sommes attachés à améliorer les performances de la batterie optique. Dans un premier temps, notre but était d'améliorer le temps de commutation. Nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur celui-ci, notamment la teneur en électrolyte liquide, l'équilibre des charges et l'épaisseur du film actif. Si la teneur en électrolyte liquide a un effet plus important sur la transparence de la cellule que sur le temps de commutation, l'étude de l'équilibre des charges et de l'épaisseur de la couche active a permis de mettre en évidence le caractère limitant de la contre-électrode LiCoO_2 et les problèmes de conduction électrique à l'intérieur du film actif, comme nous l'avions déjà remarqué précédemment. Ainsi, les temps de commutation de la batterie optique peuvent être réduits à 1 minute en insertion et 5 min en désinsertion en remplaçant LiCoO_2 par une contre-électrode plus rapide comme le carbone activé, et en diminuant l'épaisseur des films afin d'éviter la formation d'une couche isolante entre la surface du film et le collecteur de courant. Le dispositif final possède une tenue en cyclage supérieure à 200 cycles avec un contraste de 15 % (notamment du fait de l'absorption de la fenêtre en verre).

Par ailleurs, dans le but d'améliorer les temps de commutation, nous avons essayé de développer un dispositif flexible permettant l'insertion de protons. La solution la plus simple consiste à remplacer le sel de lithium par un sel de proton capable de se dissocier dans le mélange EC-DMC. L'autre solution, si l'on veut utiliser un milieu aqueux est d'utiliser un

Conclusion générale

polymère hydrophile. Dans les deux cas, les conductivités des électrolytes plastifiés sont supérieures d'un ordre de grandeur de celle de l'électrolyte utilisé dans nos systèmes non-aqueux. Nous constatons également une diminution des temps de commutation.

L'apport de ce travail a été décisif pour comprendre la réactivité de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ face au lithium. Il a également permis de définir des critères pour le choix de matériaux électroactifs dans l'infrarouge. A la suite de ce travail, il semble raisonnable d'orienter la recherche de nouveaux matériaux vers les sulfures ou les phosphures qui présentent une covalence plus importante tout en gardant les critères de sélection de structure et de morphologie établis précédemment. De plus, il est nécessaire d'effectuer une recherche systématique d'un composé isolant ne présentant pas de bande d'absorption dans la bande II (3-5 μm) de l'infrarouge, capable d'insérer réversiblement du lithium afin de proposer un système électroactif uniquement basé sur le phénomène de diffusion.

Ce travail a également montré qu'il était possible d'obtenir avec la technologie PLiON des batteries optiques pouvant présenter des temps de commutation de l'ordre de quelques minutes. Toutefois, tous les paramètres pouvant influencer le temps de commutation n'ont pas été testés, et de nombreuses études sont encore nécessaires pour trouver des moyens appropriés pour accroître ces cinétiques. La couche de carbone pourrait, par exemple, être remplacée par une couche de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mélangé à du carbone pour avoir un "fond" moins absorbant. Le développement de batteries à protons a été abordé dans ce travail. Ici encore, un travail sur la stabilité de $\text{H}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à bas potentiel est nécessaire pour obtenir un bon fonctionnement des batteries à protons. Une étude des différentes phases de $\text{H}_x\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est également à réaliser.

De façon générale, la compréhension du comportement de diffusion de la matière va permettre d'envisager de nouvelles configurations pour la batterie optique. Par exemple, nous avons vu que la transparence des films de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ augmentait lorsque l'épaisseur des films diminue. La réflexion à l'état inséré est alors faible. Il est donc possible d'imaginer un dispositif où la couche de carbone serait remplacée par une couche de cuivre et la couche de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rendue très fine. A l'état désinséré, la couche supérieure serait transparente et laisserait voir la forte réflectivité du cuivre. A l'état inséré, la couche supérieure serait opaque et faiblement réfléchissante. Le contraste d'un tel dispositif pourrait être important. Le choix de la technologie PLiON permet une grande liberté dans le choix des matériaux et la configuration de la cellule.

Annexe

Liste des symboles et abréviations

<i>Symbole</i>	Signification	Unité
a	rayon de la sphère diffusante	m
A	facteur d'absorption	
c	vitesse de la lumière	m.s^{-1}
D	coefficient de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
E	potentiel d'électrode (relatif)	V
E_0	potentiel normal apparent	V
E_λ	émissivité	
\vec{E}	champ électrique de l'onde électromagnétique	
\vec{E}_0	vecteur norme du champ électrique de l'onde électromagnétique	
F	constante de Faraday	C.mol^{-1}
I	Intensité du courant	A
k	coefficients d'absorption intrinsèque	
\underline{k}	vecteur de propagation de l'OEM	m^{-1}
k_B	constante de Boltzmann	J.K^{-1}
K	coefficients d'absorption extrinsèque	
K	constante de force du ressort	N.m^{-1}
M	émittance	W.m^{-3}
n	indice de réfraction complexe	
n_{Li}	nombre de mole de lithium	mol
N	nombre d'électron	
P	pression	Pa
\vec{P}	vecteur de polarisation	
Q	charge	C
r	résistance électrique	Ω

Annexe

R	facteur de réflexion	
R_g	facteur de réflexion du fond	
\mathcal{R}	constante des gaz parfait	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
s	coefficients de diffusion intrinsèque	
S	coefficients de diffusion extrinsèque	
S_a	Surface active	m^2
t	temps	s
T	température	K
T_r	facteur de transmission	
U	terme de répulsion dans la théorie de M.Armand	V.mol^{-1}
w	flux de lumière	W
x	taux d'insertion	
x_t	paramètre de taille dans la théorie de Mie	
y	rapport du taux d'intercalation sur le taux d'intercalation maximal	
ΔR	variation de R entre les états de réflectivité maximum et minimum	
ε	fonction diélectrique complexe relative	
ε_1	partie réelle de la fonction diélectrique complexe relative	
ε_2	partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe relative	
$\varepsilon(0)$	valeur de la fonction diélectrique complexe pour une fréquence nulle	
ε_∞	valeur de ε pour une fréquence théorique infinie	
ε_0	fonction diélectrique complexe du vide	F.m^{-1}
η	efficacité de la commutation	mol^{-1}
γ	facteur de dissipation de l'énergie	s^{-1}
λ	longueur d'onde	m
κ	partie imaginaire de l'indice de réfraction	
μ	potentiel électrochimique	$\text{V.mol.A}^{-1}.\text{s}^{-1}$
ν	partie réelle de l'indice de réfraction	

Annexe

ν	nombre de facteur limitant dans la théorie de M. Armand	
ρ	résistivité	$\Omega.m$
ρ_1	partie réelle de la résistivité	$\Omega.m$
ρ_2	partie imaginaire de la résistivité	$\Omega.m$
ρ_P	nombre de particule par unité de volume dans la théorie de Mie	m^{-3}
ρ_R	rapport de R entre les états de réflectivité maximum et minimum	
σ	conductivité	$S.m^{-1}$
τ	temps de collision dans la théorie de Drude	s
τ_r	temps de relaxation dans la théorie de Debye	s
ω	pulsation de l'onde électromagnétique	s^{-1}

Calcul du facteur de réflexion

Importation des données en format .CSV avec séparateur ";". Les fichiers sources doivent avoir trois colonnes : la longueur d'onde en mètre ; n ; k et doivent être placés dans le sous dossier 5.0 du dossier Mathematica.

```
donnee=Import["CuPalik.csv",ConversionOptions -> "FieldSeparator"->";"]
```

```
{ {1.033×10-7, 1.09, 0.731}, {1.24×10-7, 1.04, 0.818}, {1.378×10-7, 1.03, 0.921},
  {1.55×10-7, 1.03, 1.03}, {1.771×10-7, 0.972, 1.2}, {2.066×10-7, 1.04, 1.59}, {2.583×10-7, 1.53, 1.71},
  {3.099×10-7, 1.34, 1.72}, {3.444×10-7, 1.31, 1.87}, {4.133×10-7, 1.18, 2.21}, {5.166×10-7, 1.12, 2.6},
  {5.904×10-7, 0.468, 2.81}, {6.702×10-7, 0.215, 3.86}, {7.293×10-7, 0.223, 4.43},
  {1.24×10-6, 0.433, 8.46}, {1.512×10-6, 0.586, 8.06}, {1.771×10-6, 0.723, 9.41}, {2.×10-6, 0.85, 10.6},
  {2.48×10-6, 1.15, 13.2}, {3.1×10-6, 1.59, 16.5}, {4.133×10-6, 2.59, 22.2}, {5.166×10-6, 3.81, 27.5},
  {6.188×10-6, 5.23, 33}, {7.749×10-6, 7.66, 40.3}, {8.856×10-6, 9.64, 45.1}, {9.537×10-6, 10.8, 47.5}
```

Les données sont séparées en deux tableaux : "lambda" contenant les longueurs d'onde et "m" contenant l'indice complexe

```
lambda=Take[donnee,26,1]
```

```
{ {1.033×10-7}, {1.24×10-7}, {1.378×10-7}, {1.55×10-7}, {1.771×10-7}, {2.066×10-7},
  {2.583×10-7}, {3.099×10-7}, {3.444×10-7}, {4.133×10-7}, {5.166×10-7}, {5.904×10-7},
  {6.702×10-7}, {7.293×10-7}, {1.24×10-6}, {1.512×10-6}, {1.771×10-6}, {2.×10-6}, {2.48×10-6},
  {3.1×10-6}, {4.133×10-6}, {5.166×10-6}, {6.188×10-6}, {7.749×10-6}, {8.856×10-6}, {9.537×10-6}
```

```
mint=Take[donnee,26,-2]
```

```
{ {1.09, 0.731}, {1.04, 0.818}, {1.03, 0.921}, {1.03, 1.03}, {0.972, 1.2}, {1.04, 1.59}, {1.53, 1.71},
  {1.34, 1.72}, {1.31, 1.87}, {1.18, 2.21}, {1.12, 2.6}, {0.468, 2.81}, {0.215, 3.86}, {0.223, 4.43},
  {0.433, 8.46}, {0.586, 8.06}, {0.723, 9.41}, {0.85, 10.6}, {1.15, 13.2}, {1.59, 16.5},
  {2.59, 22.2}, {3.81, 27.5}, {5.23, 33}, {7.66, 40.3}, {9.64, 45.1}, {10.8, 47.5}
```

```
m=Take[mint,26,1]-I*Take[mint,26,-1]
```

```
{ {1.09 -0.731 i}, {1.04 -0.818 i}, {1.03 -0.921 i}, {1.03 -1.03 i}, {0.972 -1.2 i}, {1.04 -1.59 i},
  {1.53 -1.71 i}, {1.34 -1.72 i}, {1.31 -1.87 i}, {1.18 -2.21 i}, {1.12 -2.6 i}, {0.468 -2.81 i},
  {0.215 -3.86 i}, {0.223 -4.43 i}, {0.433 -8.46 i}, {0.586 -8.06 i}, {0.723 -9.41 i},
  {0.85 -10.6 i}, {1.15 -13.2 i}, {1.59 -16.5 i}, {2.59 -22.2 i}, {3.81 -27.5 i},
  {5.23 -33 i}, {7.66 -40.3 i}, {9.64 -45.1 i}, {10.8 -47.5 i}
  Off[General::spell1]
```

Définition de x et y

```
x[r_]:=2*Pi*r/lambda
y[x_]:=m*x
```

Définition des fonctions de Hankel, psi, Zeta et de leur dérivées

```
H2[n_,x_]:=BesselJ[n,x]-I*BesselY[n,x]
```

```
psi[n_,x_]:=√(π/2) √x BesselJ[1/2+n,x]
```

```
dpsi[n_,x_]:= (√(π/2) BesselJ[1/2+n,x]) / (2√x) + 1/2 √(π/2) √x (BesselJ[-1/2+n,x] - BesselJ[3/2+n,x])
```

Annexe

$$\begin{aligned} \text{zeta}[n_ , x_] &:= \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{x} \text{H2}\left[\frac{1}{2} + n, x\right] \\ \text{dzeta}[n_ , x_] &:= \frac{\sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\text{BesselJ}\left[\frac{1}{2} + n, x\right] - i \text{BesselY}\left[\frac{1}{2} + n, x\right] \right)}{2\sqrt{x}} + \\ &\sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{x} \left(\frac{1}{2} \left(\text{BesselJ}\left[-\frac{1}{2} + n, x\right] - \text{BesselJ}\left[\frac{3}{2} + n, x\right] \right) - \frac{1}{2} i \left(\text{BesselY}\left[-\frac{1}{2} + n, x\right] - \text{BesselY}\left[\frac{3}{2} + n, x\right] \right) \right) \end{aligned}$$

Définition des coefficients an et bn, de leur module

```

a[n_,x_] := (dpsi[n,y[x]]*psi[n,x] -
m*psi[n,y[x]]*dpsi[n,x]) / (dpsi[n,y[x]]*zeta[n,x] - m*psi[n,y[x]]*dzeta[n,x])
b[n_,x_] := (m*dpsi[n,y[x]]*psi[n,x] -
psi[n,y[x]]*dpsi[n,x]) / (m*dpsi[n,y[x]]*zeta[n,x] - psi[n,y[x]]*dzeta[n,x])
mod2a[n_,x_] := a[n,x]*Conjugate[a[n,x]]
mod2b[n_,x_] := b[n,x]*Conjugate[b[n,x]]

```

Calcul des facteurs d'extinction Qext, de diffusion Qsca et d'absorption Qabs

```

S50[x_] := 1/2 * Sum((2*n+1) * (a[n,x] + b[n,x]), {n,1,50})
Qext[x_] := (4/x^2) * Re[S50[x]]
Qsca[x_] := (2/x^2) * Sum((2*n+1) * Re[mod2a[n,x] + mod2b[n,x]], {n,1,50})
Qabs[x_] := Qext[x] - Qsca[x]

```

Calcul des coefficients de diffusion S et d'absorption K extrinsèque définis par la théorie de Kubelka Munk. La compacité est choisie et égale 0,74. Le coefficient de diffusion vers l'avant est également égal à 1/2.

```

S[r_] := (3*0.74 / (4*Pi*r^3)) * Pi*r^2 * Qsca[x[r]]
K[r_] := (6*0.74 / (4*Pi*r^3)) * Pi*r^2 * Qabs[x[r]]
R[r_] := 1 + K[r] / S[r] - Sqrt((K[r] + S[r]) / S[r]^2 - 1)
$MaxExtraPrecision = 100000
100000

```

Calcul du facteur de réflexion. Entre les crochets se trouve, le rayon de la sphère en mètre.

```
R[5*10^-8]
```

```
{0.139121}, {0.135527}, {0.137492}, {0.138303}, {0.144078}, {0.16248}, {0.157535},
{0.138048}, {0.134084}, {0.128858}, {0.108072}, {0.161894}, {0.323163}, {0.326373},
{0.172872}, {0.0894535}, {0.0623776}, {0.0461269}, {0.0255934}, {0.0130491},
{0.00486316}, {0.00218483}, {0.00112784}, {0.000498338}, {0.000305447}, {0.000236456}
```

Exportation des valeurs calculées sous un fichier colonne de format CSV.

```

Export["RCuPalik-005m",%, "CSV", ConversionOptions -> "ColumnAlignment"->Left]
RCuPalik-005m

```

Bibliographie

Bibliographie

- [1] <http://optics.org/articles/news/9/9/3/1#diagram>
- [2] <http://www.307cc.net/infos/infos.htm>
- [3] O'Brien N., Gordon J., Mathew H. and Hichwa B.P., **Thin Solid Films**, 345, No. 2 (1999) 312
Electrochromic coatings-applications and manufacturing issues
- [4] Touloukian Y.S., De Witt D.P. and Hearn R.S., *Thermal Radiative Properties Coatings*, 9, IFI/Plenum (1972)
- [5] Granqvist C.G., **Adv. Mater.**, 15, No. 21 (2003) 1789
Solar energy Materials
- [6] <http://www.omega.com/literature/transactions/volume1>
- [7] Granqvist C.G., *Materials Science for Solar Energy Conversion System* (1991)
- [8] Trimble C., Franke E., Hale J.S. and Woolam J.A., **Thin Solid Films**, 355-356 (1999) 617
Variable emissivity electrochromic WO₃-based devices for spacecraft thermal control
- [9] <http://www.astc.material.uu.se/Projects.index.html>
- [10] Sigaud P. (2004)
communication personnelle
- [11] Hale S.J., De Vries M., Dworak B. and Woolam J.A., **Thin Solid Films**, 313-314 (1998) 205
Visible and infrared optical constant of electrochromic materials for emissivity modulation applications
- [12] Jacobs P.A.M., in **Proc. Atmospheric Propagation Effects through Natural and Man-Made Obscurants for Visible to MM-Wave Radiation**(1993)
Experimental evaluation of camouflage effectiveness in the thermal infrared
- [13] Diesbach, citée dans *Handbuch des Anorganischen Chemie*, 59, Teil B. (1704)
- [14] Deb S.K., **Appl. Opt.**, Suppl. 3 (1969) 192
Novel electrophotographic system

Bibliographie

- [15] Livage J. and Ganguli D., **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 68 (2001) 365
Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review
- [16] Azens A., Gustavsson G., Karmhag R. and Granqvist C.G., **Solid State Ionics**, 165 (2003) 1
Electrochromic devices on polyester foil
- [17] Bessière A., Badot J.C., Certiat M.C., Livage J., Lucas V. and Baffier N., **Electrochim. Acta**, 46 (2001) 2251
Sol-gel deposition of electrochromic WO_3 thin film on flexible ITO/PET substrate
- [18] Granqvist C.G., **Electrochim. Acta**, 44 (1999) 3005
Progress in electrochromism: tungsten oxide revisited
- [19] Judeinstein P., Morineau R. and Livage J., **Solid State Ionics**, 51 (1992) 239
Electrochemical degradation of $WO_3 \cdot nH_2O$ thin film
- [20] Hutchins M.G., Kamel N.A., El-Kadry N., Ramadan A.A. and Abdel-Hady K., **Japanese Journal of Applied Physics, Part-1 Regular Papers, Short Notes & Review Papers**, 37 (1998) 4812
Optimisation of preparative and performance parameters on electrochromic properties of electrochemically deposited tungsten oxide films
- [21] Topart P. and Hourquebie P., **Thin Solid Films**, 352 (1999) 243
Infrared switching electroemissive devices based on highly conducting polymers
- [22] Schwendeman I., Hwang J., Welsh D.M., Tanner D.B. and Reynolds J.R., **Adv. Mater.**, 13, No. 9 (2001) 634
Combined visible and infrared electrochromism using dual polymer devices
- [23] Cogan S.F., Rauh R.D., Westwood D., Plottkin D.I. and Jones R.B., in **Proc. SPIE**(1989), 2
Infrared properties of electrochromic materials
- [24] Wölher, **Pogg. Ann.**, 2 (1824) 350

Bibliographie

- [25] Goldner R.B., Mendelsohn D.H., Alexander J., Henderson W.R., Fitzpatrick D., Haas R.D. and Sample H.H., **Appl. Phys. Lett.**, 43, No. 12 (1983) 1093
High near-infrared reflectivity modulation with polycrystalline electrochromic WO_3 films
- [26] Goldner R.B., Norton P., Wong K., Foley G., Goldner E.L., Seward G. and Chapman R., **Appl. Phys. Lett.**, 47, No. 5 (1985) 536
Further evidence for free electrons as dominating the behavior of electrochromic polycrystalline WO_3 films
- [27] Goldner R.B., Arntz F.O., Berera G., Haas T.E., Wei G., Wong K.K. and Yu P.C., **Solid State Ionics**, 53-56 (1992) 617
A monoclinic thin-film electrochromic window
- [28] Cogan S.F., Plante T.D., Parker M.A. and Rauh R.D., **J. Appl. Phys.**, 60, No. 8 (1986) 2735
Free-electron electrochromic modulation in crystalline Li_xWO_3
- [29] Kopp L., Harmon B.N. and Liu S.H., **Solid State Comm.**, 22, No. 11 (1977) 677
Band structure of cubic Na_xWO_3
- [30] Bullett D.W., **J. Phys. C : Solid State Phys.**, 16 (1983) 2197
Bulk and surface electron states in WO_3 and tungsten bronzes
- [31] Niklasson G.A., Berrgren L. and Larsson A.L., **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 84 (2004) 315
Electrochromic tungsten oxide: the role of defects
- [32] Huiberts J.N., Griessen R., Rector J.H., Wijngaarden J., Dekker J.P., de Groot D.G. and Koeman N.J., **Nature**, 380 (1996) 231
Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties
- [33] Kremers M., Koeman N.J. and Griessen R., **Phys. Rev. B**, 57, No. 8 (1998) 4943
Optical transmission spectroscopy of switchable yttrium hydride films
- [34] Armitage R., Rubin M., Richardson T.J., O'Brien N. and Y. C., **Appl. Phys. Lett.**, 75, No. 13 (1999) 1863

Bibliographie

Solid-state gadolinium-magnesium hydride optical switch

- [35] Isidorsson J., Giebels I.A.M.E., Griessen R. and Di Vece M., **Appl. Phys. Lett.**, 80, No. 13 (2002) 2305

Tunable reflectance Mg-Ni-H films

- [36] Richardson T.J., Slack J.L., Armitage R.D., Kostecki R., Farangis B. and Rubin M.D., **Appl. Phys. Lett.**, 78, No. 20 (2001) 3047

Switchable mirrors based on nickel-magnesium films

- [37] Farangis B., Nachimuthu P., Richardson T.J., Slack J.L., Meyer B.K., Perera R.C.C. and Rubin M.D., **Solid State Ionics**, 165 (2003) 309

Structural and electronic properties of magnesium-3D transition metal switchable mirrors

- [38] Richardson T.J., Slack J.L., Farangis B. and Rubin M.D., **Appl. Phys. Lett.**, 80, No. 8 (2002) 1349

Mixed metal films with switchable optical properties

- [39] Richardson T.J. and Slack J.L., in **Proc. Proceedings of International Symposium, Electrochromic Materials and Application**, Paris, (2003), 208

Lithium-based electrochromic mirrors

- [40] Richardson T.J., **Solid State Ionics**, 165 (2003) 305

New electrochromic mirror system

- [41] Goldner R.B. & al., **Solid State Ionics**, 70/71 (1994) 613

Some lessons learned from research on a thin film electrochromic windows

- [42] Cogan S.F., Raugh R.D., Klein J.D. and Plante T.D., **Electrochromic materials II, Electrochemica Society Proceedings**, 94, No. 2 (1995) 269

Electrochromic devices for optical modulation in the infrared

- [43] Franke E.B., Trimble C.L., Schubert M., Woolam J.A. and Hale J.S., **Appl. Phys. Lett.**, 77, No. 7 (2000) 930

All-solid-state electrochromic reflectance device for emittance modulation in the far-infrared spectral region

- [44] Hutchins M.G., Butt N.S., Topping A.J., Callego J., Milne P., Jeffrey D. and Brotherston I., **Electrochim. Acta**, 46 (2001) 1983

Bibliographie

- Infrared reflectance modulation in tungsten oxide based electrochromic devices*
- [45] Larsson A.L., Niklasson G. and Stenmark L., in **Proc. Part of the EUROPTO Conference on Advances in Optical Interferences Coatings, SPIE**(1999), 486
- Thin film coatings with variable emittance*
- [46] Corr D., Bach U., Fay D., Kinsella M., McAtamney C., O'Reilly F., Rao S.N. and Stobie N., **Solid State Ionics**, 165 (2003) 315
- Coloured electrochromic "paper-quality" displays based on modified mesoporous electrodes*
- [47] Bessiere A., Marcel C., Morcrette M., Tarascon J.M., Lucas V., Viana B. and Baffier N., **J. Appl. Phys.**, 91, No. 3 (2002) 1589
- Flexible electrochromic reflectance device based on tungsten oxide for infrared emissivity control*
- [48] Marcel C. and Tarascon J.M., **Solid State Ionics**, 143 (2001) 89
- An all-plastic WO₃.H₂O/polyaniline electrochromic device*
- [49] <http://www.argreenhouse.com/ESR/pl-main.html>
- [50] Bessière A., Thèse, (2002)
- Dispositif flexible a propriétés electro-optiques adaptatives dans le visible et l'infrarouge*
- [51] Morcrette M., Chabre Y., Vaughan G., Amatucci G., Leriche J.B., Patoux S., Masquelier C. and Tarascon J.M., **Electrochim. Acta**, 47 (2002) 3137
- In situ diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials*
- [52] Armand M., Thèse, (1978)
- Matériaux d'électrodes à couple rédox interne*
- [53] Deportes C., Duclot M., Fabry P., Fouletier J., Hammou A., Kleitz M., Siebert E. and Souquet J.L., *Electrochimie des solides*, Presse Universitaire de Grenoble (1994)
- [54] Armand M., *Materials for Advanced Batteries*, Plenum Publ. Co (1980)
- [55] Chabre Y.,
polycopié

Bibliographie

- [56] Chabre Y.,
communication personnelle
- [57] Denis S., Thèse, université de Picardie Jules Verne (1998)
Synthèse par chimie douce, structures et propriétés électrochimiques des vanadates RVO_4 et $R_xR'_{1-x}VO_4$ ($R, R' = In, Cr, Fe, Al$)
- [58] Chabre Y., **Journal of Electrochemistry Society**, 138 (1991) 329
Step potential electrochemical spectroscopy of proton intercalation in γ/ε - MnO_2
- [59] Chabre Y., *Chemical physics of intercalation*, Plenum Press (1993)
- [60] Tremillon B., *Electrochimie analytique et réactions en solution* (1993)
- [61] Goubin F., Thèse, Université de Nantes (2003)
Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : application à la recherche d'absorbeur UV inorganique de deuxième génération
- [62] Fox M., *Optical properties of solids*, Oxford university press (2001)
- [63] Bruhat G., *Cours de Physique générale : Optique*, Masson (1992)
- [64] Bohren C.F. and Huffman D.R., *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley science Paperback series (1983)
- [65] Palik E.D., *Handbook of optical constants of solids*
- [66] Kittel C., *Introduction to solid state physics*, John Wiley and Sons, Inc. (1983)
- [67] Badot J.C., Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1988)
Relaxation diélectriques (1kHz-10GHz) dans les conducteurs protoniques et les matériaux hydratés
- [68] Daniel V.V., *Dielectric Relaxation*, Acad. Press. (1967)
- [69] Cole K.S. and Cole R.H., **J. Chem. Phys.**, 9 (1941) 341
Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics
- [70] Simonot L., Thèse, UPMC, Paris (2002)
Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide

Bibliographie

- [71] van de Hulst H.C., *Light scattering by small particles*, Dover Publications (1957)
- [72] Kubelka P. and Munk F., **Zeitschrift für technische Physik**, No. 12 (1931) 593
Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche
- [73] Judeinstein P., Thèse, Paris VI (1986)
thèse de doctorat
- [74] Judeinstein P. and Livage J., **J. Chim. Phys.**, 90 (1993) 1137
Etude des mécanismes électrochimiques dans les films minces d'oxyde de tungstène
- [75] Talbot J., *Les éléments chimiques et les hommes*, SIRPE (1995)
- [76] Riche, **Ann. Chim. Phys.**, 50 (1857) 35
- [77] Burger H.C., **Z. Anorg. Chem**, 121 (1922) 241
- [78] Morely A.M., **J. Chem. Soc.** (1930) 1987
- [79] Freedman M.L., **J. Amer. Chem. Soc.**, 81 (1959) 3834
The tungstic acids
- [80] Freedman M.L. and Leber S., **J. Less Common Metals**, 7, No. 427-432 (1964)
Identification of tungstic and molybdic "acids" by X-ray diffraction
- [81] Zocher H. and Jacobson H., **Kolloid-Beih**, 28 (1928) 167
- [82] Furusawa K. and Hachisu S., **Science of Light**, 15, No. 2 (1966) 115
Study of Tungstic Acid Sol (I). Method for preparing tungstic acid sol and its properties
- [83] Pfeifer J., Guifang C., Tekula-Buxbaum P., Kiss B.A., Farkas-Jahnke M. and Vadasdi K., **J. Solid. State Chem.**, 119 (1995) 90
A reinvestigation of the preparation of tungsten oxide hydrate $WO_3 \cdot 1/3H_2O$

Bibliographie

- [84] Balazsi C. and Pfeifer J., **Solid State Ionics**, 151 (2002) 353
Developpement of tungsten oxide hydrates phases during precipitation, room temperature ripening and hydrothermal treatment
- [85] Chemseddine A., Henry M. and Livage J., **Rev. Chim. Miné**, 21, No. 4 (1984) 487
Sol-gel derived electrochromic layers
- [86] Livage J. and Guzman G., **Solid State Ionics**, 84 (1996) 205
Aqueous precursors for electrochromic tungsten oxide hydrates
- [87] Marty L., Thèse, Paris VI (1972)
Etude par microscopie et microdiffraction électronique de l'évolution de particules de $WO_3.H_2O$ soumises à des réactions de deshydratation puis de réduction
- [88] Szymanski J.T. and Roberts A.C., **Canadian Mineralogist**, 22 (1984) 681
The crystal structure of tungstite, $WO_3.H_2O$
- [89] Roisnel T. and Rodriguez-Carjaval J., *Winplotr* (2002)
- [90] Eberhart J.P., *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod (1997)
- [91] von Rottkay K., Rubin M. and Wen S.J., **Thin Solid Films**, 306 (1997) 10
Optical indices of electrochromic tungsten oxide WO_3
- [92] Sannier L., Thèse, Univeristé de Picardie Jules Verne (2003)
Mise au point d'un électrolyte gélifié pour accumulateurs au lithium fonctionnant à température ambiante
- [93] Sinha S. and Murphy D.W., **Solid State Ionics**, 20 (1986) 81
Lithium intercalation in cubic TiS_2
- [94] Ennamiri H., Nassif R., Boughaleb Y. and Gouyet J.F., **J. Phys.: Condens. Matter.**, 9 (1997) 2433
Order-disorder transitions in the intercalation compounds with repulsive interactions: application to Li_xTiS_2
- [95] Sanchez C., Henry M., Grenet J.C. and Livage J., **J. Phys. C.:Solid State Phys.**, 15 (1982) 7133
Free and bound polaron in vanadium pentoxide

Bibliographie

- [96] Ioffe V.A. and Patrino I.B., **phys. stat. sol.**, 40, No. 389 (1970)
Comparaison of the small-polaron theory with the experimental data of current transport in V_2O_5
- [97] Bosman A.J. and Van Daal H.J., **Adv. Phys.**, 77 (1970) 1
Small polaron versus band conduction in some transition metal oxides
- [98] Holstein T., **Ann. Phys.**, 8, No. 325-343 (1959)
Studies of Polaron Motion
- [99] Salje E., Liang W.Y. and Alexandrov A.S., *Polarons and bipolarons in high-Tc superconductors and related materials*, Cambridge University Press (1995)
- [100] Bube R., *Electrons in solids, an introductory survey*, Academic press
- [101] Alexandrov A.S. and Mott N., *Polarons and Bipolaron*, World Scientific (1995)
- [102] Thorn R.J., **Physica C**, 190 (1992) 193
Conductivity, chemical equilibria and small polaron in oxide superconductor: $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
- [103] Cox P.A., *Transition Metal Oxide*, Clarendon Press (1992)
- [104] Lenain C., Thèse, Université de Picardie Jules Verne (1999)
Application de la Mécanochimie à la préparation d'alliages hydrurables nanocristallins AB_5 , Mg-Ni, AB_2 (M) et de composites M-C, M-Cu : étude de leurs propriétés électrochimiques
- [105] Huggins R.A., **J. Power Sources**, 22 (1988) 341
Polyphase alloys as rechargeable electrodes in advanced battery systems
- [106] Rao B.M.L., **Journal of Electrochemistry Society**, 124, No. 10 (1977) 1490
Lithium-Aluminium Electrode
- [107] Maskell W.C. and Owen J.R., **Journal of Electrochemistry Society**, 132, No. 7 (1985) 1602
Cycling behavior of thin film LiAl electrodes with liquid and solid electrolytes
- [108] Geronov Y., Zlatilova P. and Moshtev R.V., **J. Power Sources**, 12 (1984) 145

Bibliographie

The secondary lithium-aluminium electrode at room temperature I. Cycling in LiClO₄-propylene carbonate solution

[109] Besenhard J.O., Fritz H.P. and Wudy E., **J. Power Sources**, 14, No. 193-200 (1985)

Cycling of β -LiAl in organic electrolytes - effect of electrode contaminations and electrolyte additives

[110] Wilhelm H., Thèse, Nancy (1999)

Structure, texture et morphologie de graphites synthétiques en poudre. Etude de la conductivité électrique de mélanges comprimés MnO₂-graphite

[111] Cox P.A., *The electronic structure and chemistry of solids*, Oxford Science Publications (1987)

[112] Dolle M., Thèse, Université de Picardie Jules Verne (2002)

Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique, couplée à la microscopie électronique, d'interfaces de batteries au lithium et à ions lithium

[113] Zhong Q., Dahn J.R. and Colbow K., **Phys. Rev. B**, 46, No. 4 (1992) 2554

Lithium intercalation into WO₃ and the phase diagram of Li_xWO₃

[114] Shibuya M., Nishina T., Matsue T. and Uchida I., **Journal of Electrochemistry Society**, 143, No. 10 (1996) 3157

In situ conductivity measurements of LiCoO₂ film during lithium insertion/extraction by using interdigitated microarray electrodes

[115] Menetrier M., Saadouné I., Levasseur S. and Delmas C., **J. Mater. Chem.**, 9 (1999) 1135

The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO₂: electronic properties and ⁷Li NMR study

[116] Feinleib J., Scouler W.J. and Ferretti A., **Phys. Rev.**, 165, No. 3 (1968) 765

Optical properties of the metal ReO₃ from 0,1 to 22 eV

[117] Mattheiss L.F., **Phys. Rev.**, 181, No. 3 (1969) 987

Band structure and fermi surface of ReO₃

[118] Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G., Cho K. and Joannopoulos J., **Phys. Rev. B**, 56, No. 3 (1997) 1354

Bibliographie

Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and métal dichalcogenides

[119] Amatucci G., Badway F., Du Pasquier A. and Zheng T., **Journal of Electrochemistry Society**, 148, No. 8 (2001) A930

An asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell

[120] Kubo T., Tanimoto J., Minami M., Toya T., Nishikitani Y. and Watanabe H., **Solid State Ionics**, 165 (2003) 97

Performance and durability of electrochromic windows with carbon-based counter electrode and their application in the architectural and automotive fields

L'étude d'une batterie optique flexible, capable de moduler sa réflexion dans l'infrarouge et basée sur la technologie PLiON, est présentée dans cette thèse.

Dans une première partie, une étude du trioxyde de tungstène monohydraté en fonction de la morphologie du matériau a permis de comprendre et d'améliorer les performances. Le contraste observé sur un film de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est de 40 % (8-12 μm).

Une deuxième partie du document analyse le choix de matériaux actifs pour obtenir un contraste important. En fonction du type de matériaux (métal ou semi-conducteur), l'influence de la nature, de la morphologie et de leur structure sur leurs propriétés optiques est soulignée.

Dans la dernière partie, nous avons montré que le temps de commutation pouvait être amélioré en utilisant une contre-électrode rapide, en réduisant l'épaisseur des films électroactifs et en remplaçant les ions lithium par des protons. Deux batteries fonctionnant en milieux protonés sont proposées.

The study of a light and flexible optical battery able to modulate its reflection in the infrared range and based on PLiON technology is presented in this PhD thesis.

In a first part, the optical performance of tungsten trioxide monohydrate have been understood and improved by taking into account the morphology of material. The contrast observed on a $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ film is 40 % (8-12 μm).

A second part discusses the choice of materials to obtain significant contrasts. According to the type of materials (metal or semiconductor), the influence of their nature, of their morphology and of their structures on the optical properties is underlined.

In the last part, we have shown that the switching time could be to improve by using a fast counter-electrode, by reducing the thickness of the electroactive films and by replacing lithium ions by protons. Two batteries involving in protonic media are proposed.

Mots-clefs : électrochromisme, émissivité infrarouge variable, batterie plastique, oxyde de tungstène, diffusion, réflexion.