

Institut National de la Recherche Scientifique

Centre Énergie Matériaux et Télécommunications - Varennes

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION OPTIQUE DE
NANOPARTICULES D'OR COUPLÉES AVEC UN
MATÉRIAU THERMOCHROME DOPÉ AU
TUNGSTÈNE**

Par Elène BIZERAY

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.)

en Sciences de l'énergie et des matériaux de l'INRS

Jury d'évaluation

Présidente du jury et examinatrice externe	Professeure Ana Lacoste Université Grenoble - Alpes
Directeur de recherche	Professeur Mohamed Chaker Institut National de la Recherche Scientifique
Co-Directeur de recherche	Professeur Bruno Palpant Université Paris-Saclay

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à la rédaction de ce mémoire de maîtrise.

Je tiens tout particulièrement à commencer avec le professeur Mohamed Chaker, qui m'a accepté dans son laboratoire en maîtrise bidiplomante. Dans le même cadre, je voudrais remercier le professeur Bruno Palpant, qui, dans sa collaboration avec le professeur Chaker, me permet de compléter ma formation au sein de son équipe en France. L'aide et les conseils avisés de mes codirecteurs ont particulièrement été appréciés dans ce domaine que je ne connaissais pas avant le début de cette maîtrise.

Ensuite, je tiens à remercier l'équipe du Laboratoire de Micro et Nanofabrication composée d'Etienne Charrette, Amine Zitouni, Boris Le Drogoff et Henri Elamé, qui m'a épaulé lors de mes différentes expérimentations. Etienne, je te suis reconnaissante du temps de partage de ton expertise sur les outils que j'ai pu utiliser pendant ces douze mois. Amine, je te remercie pour ton aide pour le développement du procédé de lithographie, ainsi que pour tous tes petits conseils pour mieux apprécier la vie canadienne. Boris, je te remercie d'avoir partagé avec nous ton expertise sur la lithographie ebeam. Henri, ton soutien technique a quelques fois fini sur de bons moments de rigolades. Je vous remercie tous les quatre pour le temps passé à mes côtés pour les formations et les nombreuses expérimentations.

Dans le même temps, je tiens à remercier Khanh-Van Do, ingénieure de recherche à LUMIN pour son aide et ses connaissances en optique.

Je tiens à remercier chaleureusement Zahra, une véritable amie, avec qui j'ai travaillé au long de ces deux années. Au-delà de son aide pour les expérimentations, elle a été un véritable soutien. J'ai vraiment apprécié le temps passé ensemble, au laboratoire comme en dehors.

Mon voyage en Ontario avec mes collègues doctorants Yitong, Ahmed et Wenqiang restera gravé dans ma mémoire.

Merci à Syrine pour son aide et nos bons moments à LUMIN.

Je remercie ma famille et mon conjoint, Guillaume, qui malgré la distance ont continué à me soutenir tant sur la vie professionnelle que personnelle. Chacun avait le petit mot pour redonner le sourire dans les moments les plus difficiles de cette maîtrise.

Je suis reconnaissante à mes amis qui sont restés présents en tout temps.

Je remercie les relecteurs qui ont pris le temps de soulever les imperfections de ce rapport.

RÉSUMÉ

Les nanoparticules d'or sous irradiation lumineuse sont le siège du phénomène de résonance de plasmon de surface localisé (LSPR) et peuvent agir comme sources thermiques locales en convertissant l'énergie lumineuse absorbée en chaleur. Les matériaux thermochromes présentent une transition de phase d'un état isolant vers un état métallique à une température de transition T_{IMT} . Dans le cas du dioxyde de vanadium, la valeur de la T_{IMT} est de 68°C. Ce changement de phase est accompagné par une variation importante de la transmission, en particulier dans le domaine de l'infrarouge et par celle de la résistivité électrique.

En couplant des nanoparticules d'or avec un matériau thermochrome, il est alors possible de concevoir des dispositifs contrôlables optiquement. Cependant, pour faciliter le développement d'applications à base de VO_2 et de nano-objets plasmoniques, il faudrait induire la transition de phase à une température inférieure à 68°C. Ceci est rendu possible grâce au dopage du VO_2 . Le tungstène est considéré comme un des dopants métalliques les plus efficaces. En effet, il permet d'abaisser la température de transition de l'ordre de 24°C/at.-%.

Dans ce travail, plusieurs configurations de couplage entre les nanoparticules d'or et le dioxyde de vanadium dopé au tungstène sont explorées pour la première fois et les résultats sont comparés au matériau non dopé. La synthèse des couches minces de VO_2 et de VO_2 dopé au tungstène est réalisée par ablation laser pulsée en configuration « faisceaux croisés » pour obtenir une couche d'excellente qualité. La fabrication des différents réseaux d'or fait appel à différentes techniques de nanofabrication à savoir, la lithographie par faisceau d'électron, la gravure par plasma et l'évaporation. Par la suite, ces différents réseaux ont été caractérisés optiquement soit la détermination de la variation de leur absorbance en fonction de la longueur d'onde. Ces réseaux consistent, en particulier, de plots d'or de 50 nm à 200 nm, distancés de 250 nm et déposés sur ou incorporés dans des couches minces d'oxyde de vanadium dopé. Ces mesures optiques confirment la modulation de la LSPR selon les différentes configurations de couplage. Elles permettent aussi de mettre en évidence l'efficacité du dopage pour atteindre des températures de transition proches de la température ambiante.

Mots-clés : plasmonique ; nanoparticules d'or ; thermochrome ; dioxyde de vanadium dopé au tungstène et non dopé ; détermination de l'absorbance.

ABSTRACT

Gold nanoparticles under light irradiation are the seat of the localized surface plasmon resonance (LSPR) phenomenon and can act as local heat sources by converting absorbed light energy into heat. Thermochromic materials exhibit a phase transition from an insulating state to a metallic state at a transition temperature T_{IMT} . In the case of vanadium dioxide, the value of T_{IMT} is 68°C. This phase change is accompanied by an important variation of the transmission, in particular in the infrared range, and by that of the electrical resistivity.

By coupling gold nanoparticles with a thermochromic material, it is then possible to design optically controllable devices. However, to facilitate the development of applications based on VO_2 and plasmonic nano-objects, it would be necessary to induce the phase transition at a temperature below 68°C. This is made possible by doping the VO_2 . Tungsten is considered as one of the most efficient metallic dopants. Indeed, it allows lowering the transition temperature of about 24°C/at.-%.

In this work, several coupling configurations between gold nanoparticles and tungsten doped vanadium dioxide are explored for the first time and the results are compared to the undoped material. The synthesis of VO_2 and tungsten doped VO_2 thin films is performed by pulsed laser ablation in a "crossed beam" configuration to obtain a layer of excellent quality. The fabrication of the different gold gratings uses different nanofabrication techniques such as electron beam lithography, plasma etching and evaporation. Thereafter, these various networks were optically characterized by determining the variation of their absorbance according to the wavelength. These gratings consist, in particular, of gold dots of 50 nm to 200 nm, spaced 250 nm apart and deposited on or incorporated in thin layers of doped vanadium oxide. These optical measurements confirm the modulation of the LSPR according to the different coupling configurations. They also allow highlighting the efficiency of the doping to reach transition temperatures close to room temperature.

Key words : plasmonics ; gold nanoparticles ; thermochromic ; tungsten-doped and undoped vanadium dioxide ; absorbance determination.

Table des matières

1	INTRODUCTION	1
1.1	Le contexte et le plan du projet de maîtrise	1
1.2	La compréhension du projet par l'état de l'art	2
1.2.1	La résonance plasmon	2
1.2.2	La réponse optique de l'or	6
1.2.3	Le dioxyde de vanadium	8
2	PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE	13
2.1	Les techniques de synthèse, de lithographie et de gravure	13
2.1.1	La synthèse par ablation laser pulsé	13
2.1.2	Le dépôt par évaporation	16
2.1.3	Le dépôt par pulvérisation cathodique	17
2.1.4	La lithographie UV	18
2.1.5	La lithographie électronique	19
2.1.6	Le "lift-off"	20
2.1.7	La gravure par plasma	21
2.1.8	Le décapage par plasma	23
2.2	Les techniques de caractérisation	24
2.2.1	La caractérisation électrique	24
2.2.2	La diffraction de rayons X (XRD)	25
2.2.3	La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	26
2.2.4	La microscopie électronique à balayage (MEB)	27
2.2.5	La spectroscopie UV-VIS-NIR	28
2.2.6	La profilométrie	29
2.3	Les procédés de fabrication des échantillons	30
2.3.1	La présentation des différentes configurations	30
2.3.2	Les synthèses par ablation laser	31
2.3.3	Les caractérisations des échantillons	31
2.3.4	La lithographie	34
2.3.5	Le nettoyage post-développement avec un décapage par plasma	35
2.3.6	Le dépôt par évaporation	36

3	GRAVURE DU DIOXYDE DE VANADIUM	37
3.1	L'introduction à la gravure	37
3.1.1	Les caractéristiques de la gravure	37
3.1.2	Les différents types de gravure de dioxyde de vanadium	38
3.2	La procédure expérimentale de gravure	40
3.2.1	Le choix des substrats et la synthèse de dioxyde de vanadium	40
3.2.2	La conception des motifs à graver pour la lithographie UV	41
3.2.3	La conception des motifs à graver pour la lithographie électronique	42
3.3	La gravure ICP à base de fluor	44
3.4	La gravure ICP à base de chlore	47
3.5	La gravure liquide à base de graveur de chrome	53
4	SYNTHÈSE DE DIOXYDE DE VANADIUM DOPÉ AU TUNGSTÈNE	55
4.1	L'introduction au dopage	55
4.2	La procédure expérimentale de dopage	56
4.2.1	Les études préliminaires avec une cible dopée à 1%	57
4.2.2	Les études de synthèse avec une cible dopée à 2%	59
5	CARACTÉRISATION OPTIQUE ET SIMULATION DE NANOPARTICULES D'OR COUPLÉES AVEC UN MATÉRIAU THERMOCHROME DOPÉ AU TUNGSTÈNE	65
5.1	La caractérisation optique des dispositifs	65
5.1.1	La calibration en température	65
5.1.2	Les mesures en absorbance des échantillons sans nanoparticules d'or	68
5.1.3	Les mesures en absorbance des échantillons avec nanoparticules d'or	70
5.2	La simulation des pics de résonance	80
5.2.1	La méthode des éléments frontières (BEM)	81
5.2.2	La boîte à outils MNPBEM	81
5.2.3	La simulation d'un nanodisque d'or sur du quartz en approximation quasi-statique	83
5.2.4	La simulation d'un nanodisque d'or sur du VO_2 en approximation quasi-statique	84
6	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	89
	Bibliographie	91
	Liste des figures	101
	Liste des tableaux	105
	ANNEXES	108

Chapitre 1

INTRODUCTION

1.1 Le contexte et le plan du projet de maîtrise

Ce projet est entrepris dans le cadre de la maîtrise en bidiplomation franco-qubécoise. Il s'articule en deux grandes parties. La première est un stage de recherche au Québec au sein du Laboratoire de Micro et Nanofabrication (LMN) de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS). Il est spécialisé dans la synthèse et la caractérisation de couches minces et possède des outils de lithographie performants pour la préparation de couches métalliques. La seconde partie est effectuée au laboratoire Lumière, Matière et Interfaces (LuMIn) de CentraleSupélec qui est spécialisé dans l'étude et l'exploitation de l'interaction lumière-matière à différentes échelles. Deux superviseurs codirigent ce projet. Pour la partie québécoise, il s'agit du professeur Mohamed Chaker, directeur du LMN. Son équipe réalise des travaux sur la synthèse de couches minces et de nanomatériaux, dans l'objectif d'intégrer ces derniers dans le domaine de la photonique. Du côté français, le co-directeur est Bruno Palpant, professeur à CentraleSupélec, et directeur adjoint du LuMIn. Ses activités de recherche se concentrent autour de la plasmonique ultrarapide.

Ce projet de maîtrise est la continuité de celui de Sébastien Frenkel, un ancien étudiant bidiplômant. L'objectif de mon projet est d'étudier le couplage entre le plasmon d'or et le VO_2 dopé et non dopé afin de pouvoir obtenir une transition de phase à plus basse température.

Lors du dépôt du matériau thermochrome, des cibles de vanadium pré-dopées avec du tungstène sont utilisées. La difficulté dans le dopage d'une couche mince thermochrome est de pouvoir faire un compromis entre l'abaissement de la température de transition et le maintien de propriétés électriques et optiques correctes. Plusieurs paramètres de dépôt ont été pris en compte dont notamment l'énergie du laser envoyée sur les cibles, les pressions des gaz insérés dans la chambre ou encore la température du substrat.

Afin d'améliorer certaines configurations de dispositifs, un travail d'optimisation de gravure du VO_2 est effectué en parallèle du travail sur le dopage. En effet, cette étape permet d'augmenter la surface de contact entre les nanoparticules métalliques et le VO_2 .

Pour cela, plusieurs techniques de gravure sont testées (gravure plasma et gravure liquide). Un procédé de gravure est considéré fonctionnel dès lors qu'il permet d'obtenir des angles de gravure proches des 90° et un bon contrôle de la vitesse de gravure.

Une fois les échantillons préparés, il est important d'étudier leurs propriétés et plus particulièrement la réponse spectrale du phénomène de résonance plasmonique. Ainsi, il est possible de déterminer, grâce à divers appareils de caractérisation optique, quelle configuration de dispositif permet d'obtenir la signature la plus marquée et la plus étroite dans une certaine gamme spectrale. Ces mesures devraient aussi montrer le déplacement de notre longueur d'onde de résonance en fonction de la phase du matériau (métallique ou isolante), de la taille des nanoparticules, etc. En parallèle de ces études, un travail de simulation est réalisée afin de reproduire nos résultats expérimentaux et d'identifier le dispositif qui permette d'obtenir le pic de résonance de plus faible largeur à mi-hauteur et un pic dans le visible. Avoir le pic dans cette gamme spectrale permettrait qu'il ne se superpose pas avec l'absorbance du VO_2 , surtout en phase métallique.

Le chapitre 1 est une introduction à ce mémoire et explique notamment le contexte du projet de la maîtrise tout en faisant état de l'état de l'art des principaux éléments de mon travail. Le chapitre 2 présente la procédure expérimentale et détaille les différentes techniques de synthèse de couches minces, de lithographie et de gravure, puis se concentre sur les méthodes de caractérisation de ces couches et les procédés de fabrication des échantillons. Le chapitre 3 est dédiée aux travaux effectués pour la gravure du VO_2 . Le chapitre 4 est axé sur le développement des procédés de dopage au tungstène. Le chapitre 5 fait état des caractérisations et de la simulation de la réponse optique des échantillons préparés à l'INRS.

1.2 La compréhension du projet par l'état de l'art

1.2.1 La résonance plasmon

Tout d'abord, il faut définir ce qu'est un plasmon. Le nom plasmon est retrouvé pour la première fois dans la littérature en 1956 dans un article de D. Pines [1]. Un plasmon correspond à une oscillation collective des électrons au sein d'un métal qui peuvent être excités par une onde lumineuse. Le plasmon est considéré comme une quasi-particule et est quantifiable par la pulsation plasma [2] :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1.1)$$

où n_e est la densité d'électrons, e la charge élémentaire, m_e la masse de l'électron et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. Il est possible de faire l'analogie avec un phonon ou un photon qui sont respectivement des quantas de vibration mécanique ou lumineuse.

Suivant les dimensions des particules, l'interaction des électrons avec l'onde incidente sera différente [3, 4]. Si les particules ont une taille très inférieure à la longueur d'onde incidente, alors l'ensemble des électrons oscille de manière collective. Les électrons libres entrent alors en résonance avec l'onde lumineuse. Ce phénomène est appelé résonance plasmon de surface localisée. Comme l'illustre l'image (a) de FIGURE 1.1, le champ électrique est considéré uniforme lorsque la particule est petite, cela caractérise le mode dipolaire ou fondamental de la résonance. Dans le cas d'une particule dont les dimensions sont supérieures à la longueur d'onde, des modes dits multipolaires apparaissent, à voir sur l'image (b) de cette même figure. La répartition des charges sur les nanoparticules est alors différente. Ces modes sont dépendants de plusieurs paramètres dont la géométrie et le matériau de la particule, le milieu environnant, etc. Certains matériaux sont intéressants puisque leurs résonances sont dans le rang du visible (argent, or, cuivre, nitrure de zirconium) [3, 5] ou dans l'ultraviolet pour l'aluminium notamment [6, 7].

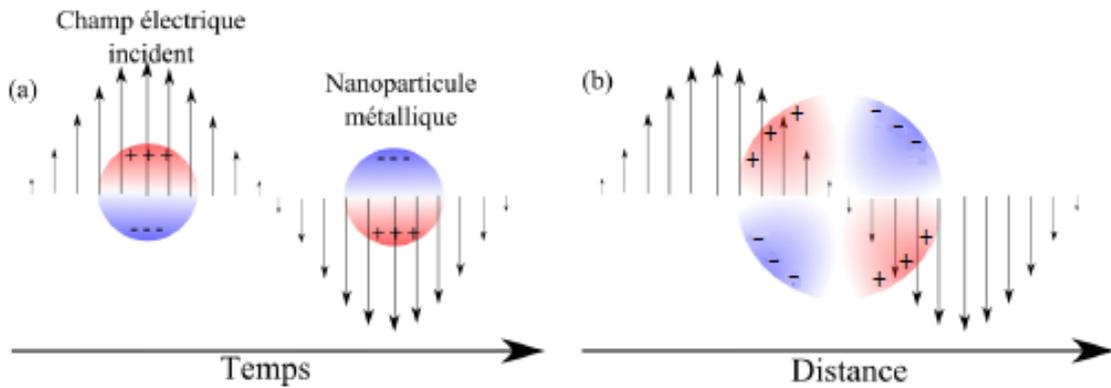


FIGURE 1.1 – Illustration de la résonance (a) dipolaire et (b) multipolaire [3].

Lorsque des nanoparticules métalliques sont soumises à un rayonnement lumineux, elles adoptent un comportement de sources de chaleur importante [8]. En effet, la nanoparticule va relaxer l'énergie qu'elle a absorbée sous forme de chaleur par le biais de différents processus (voir la FIGURE 1.2). Lors de l'irradiation de la nanoparticule, les électrons vont se mettre à osciller de façon cohérente à la même fréquence que celle de l'onde qui les a excités. Cette cohérence est très courte et est perdue au bout de quelques femtosecondes. Le gaz d'électrons est alors composé d'électrons qui ont absorbé le rayonnement et d'autres qui ne sont pas excités. La distribution est dite hors équilibre. Physiquement, ce non-équilibre ne dure pas puisque cette énergie absorbée va être transférée aux électrons non excités par le biais de collisions électrons-électrons. Ces collisions viennent alors chauffer le gaz électronique. Des échanges d'énergie ont aussi lieu entre le gaz d'électrons et le réseau ionique de la nanoparticule métallique grâce à des collisions électrons-phonons (quelques picosecondes), les phonons étant des quasi-particules associées aux vibrations (dus à l'énergie cédée) du réseau. À une échelle de temps plus longue (de la pico à la nanoseconde), le réseau cède son énergie au milieu environnant par des collisions phonons-phonons à l'interface réseau-milieu.

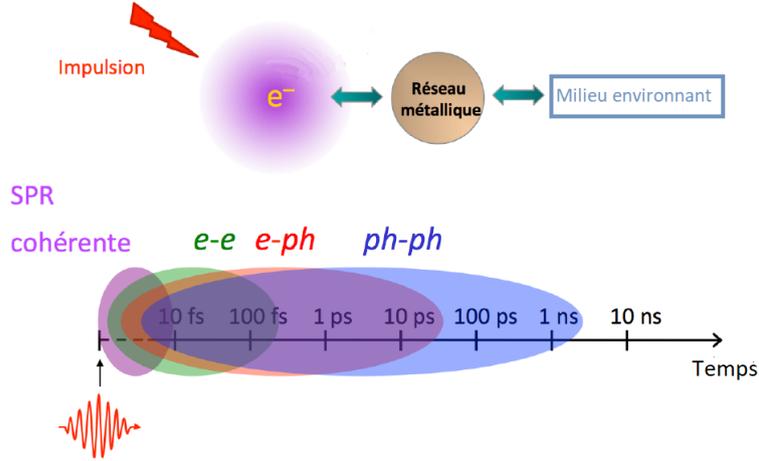


FIGURE 1.2 – Schéma des processus d’échanges d’énergie dans une NP plasmonique après une excitation laser ultrabrève [9].

Ces nanosources de chaleur permettraient ainsi de déclencher la transition de phase du VO_2 par trois principaux moyens : la conversion photothermique, le fort renforcement du champ électromagnétique associé aux résonances plasmons, autour des nanoparticules et la génération d’électrons chauds [8]. La transition de phase peut être induite grâce à la conversion photothermique en irradiant la zone comportant les nanoparticules. En effet, on vient se servir de la résonance pour transformer la lumière en chaleur à l’échelle nanométrique. Elles génèrent une importante source de chaleur et vont induire un changement de phase local autour d’elles. Cette chaleur implique alors un gradient de température autour des nanoparticules exposées à la radiation qui peut être décrit par l’équation de transfert de chaleur suivante [10] :

$$\rho C_p \frac{\delta T(r)}{\delta t} = \nabla \cdot [\kappa \nabla T(r)] + q(r) \quad (1.2)$$

où ρ est la densité du milieu, κ est la conductivité thermique des nanoparticules, C_p la capacité calorifique spécifique des nanoparticules et $T(r)$ la température locale absolue soit de la nanoparticule, soit autour de cette dernière. $q(r)$ est quant à lui dépendant de plusieurs paramètres dont la source de chaleur. Dans notre cas, il peut s’agir de la puissance absorbée par les nanoparticules qui, elle-même, dépend notamment de la source d’irradiation.

Dans le second cas, le principe est lié au champ local de ces nanoparticules. Il s’avère que lorsque la longueur d’onde d’exposition est sensiblement proche de la longueur d’onde de la résonance plasmon, il est possible d’observer autour des nanoparticules une concentration de lignes de champ plus importante et par conséquent un confinement de l’énergie et une forte augmentation du champ proche optique [11]. La FIGURE 1.3 permet de comprendre la répartition du champ autour des nanoparticules suivant leur forme et la longueur d’onde d’exposition et montre que lorsque nous sommes en présence d’extrémités (comme des pointes), le champ se concentre à ces points précis. Ce phénomène est aussi appelé effet d’antenne en champ proche.

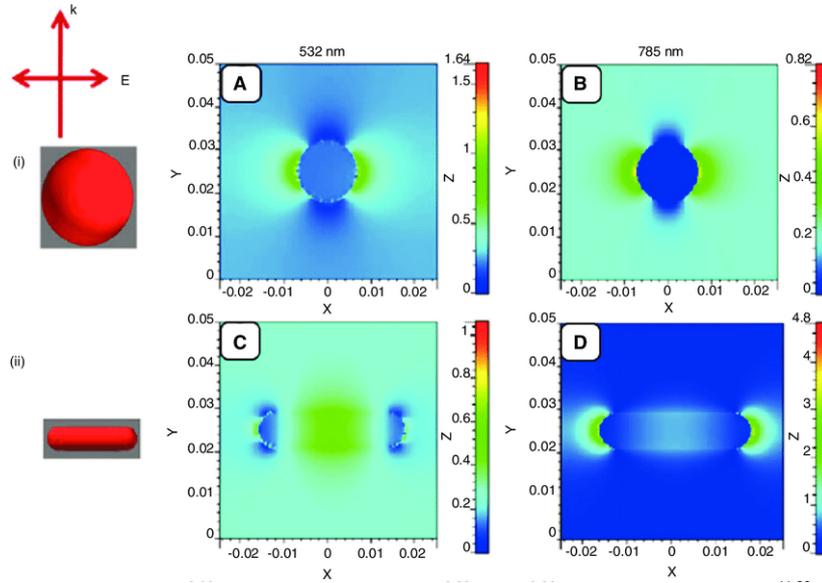


FIGURE 1.3 – Simulation du champ électromagnétique pour différentes formes de nanoparticules [12].

Les expérimentations et les simulations mettent en avant que l'énergie du champ électrique est constante après une distance de quelques dizaines de nanomètres autour de la nanopshère, comme le montre aussi le résultat de simulation de la FIGURE 1.4.

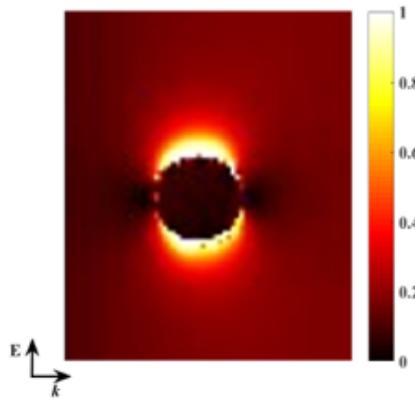


FIGURE 1.4 – Énergie instantanée du champ électrique (normalisée par la valeur la plus élevée) autour d'une nanoparticule d'or sphérique [13].

Le résultat montre qu'au sein de la nanoparticule, le champ est constant. La génération de chaleur en elle-même étant directement proportionnelle au carré du champ électrique au sein du métal[13]. En se plaçant à l'extérieur de la nanoparticule, nous remarquons que ce champ est amplifié aux abords de la nanoparticule avant de diminuer fortement lorsque nous nous en éloignons. La température instantanée est proportionnelle au champ et elle décroît en $\frac{1}{d^3}$ [12] autour de la nanoparticule sous irradiation ultrabrève. Par ailleurs, le couplage entre les nanoparticules et la polarisation de l'irradiation influent sur le déplacement du pic de résonance, ce qui doit être pris en compte en fonction des applications des dispositifs.

L'efficacité de la production de chaleur des nanoparticules métalliques dépend de leur nature, de leur morphologie, de leur environnement diélectrique et de la longueur d'onde d'éclairage [5, 14]. La FIGURE 1.5 présente les différentes longueurs d'onde de résonance pour différentes tailles et formes de nanoparticules, dans de l'air.

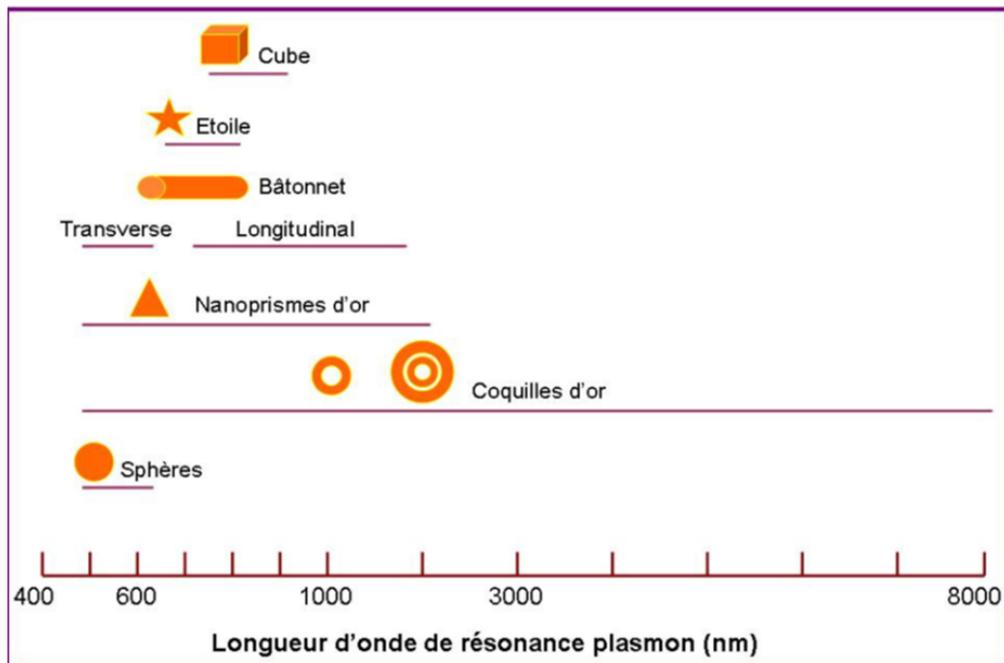


FIGURE 1.5 – Plages caractéristiques des pics de résonance pour des objets d'or présentant différentes géométries [11].

D'après l'équipe d'A. Lalisse, il est possible de classer les différents matériaux plasmoniques suivant des paramètres tels que F_a , la capacité pour un métal à exalter le champ local, ou J_o qui l'efficacité photo thermique (ou nombre de Joules). L'aluminium est l'élément qui possède les meilleurs paramètres [5] mais il possède un inconvénient non négligeable : sa température de fusion à 660 °C. L'or est loin de posséder les meilleurs paramètres, notamment pour l'efficacité photo thermique, mais il reste parmi les matériaux plus utilisées en plasmonique [5], notamment parce qu'il ne s'oxyde pas facilement contrairement à l'aluminium.

1.2.2 La réponse optique de l'or

La structure électronique de l'or

L'or, au même titre que l'argent et le cuivre, est un métal noble, autrement dit, au niveau atomique, son orbitale d est totalement remplie, avec ses 10 électrons, mais une de ses orbitales s n'est remplie qu'à moitié. La structure de bandes de l'or (FIGURE 1.6) est directement issue de ces propriétés. Cette structure a été calculée par Christensen et Seraphin en 1971 [15].

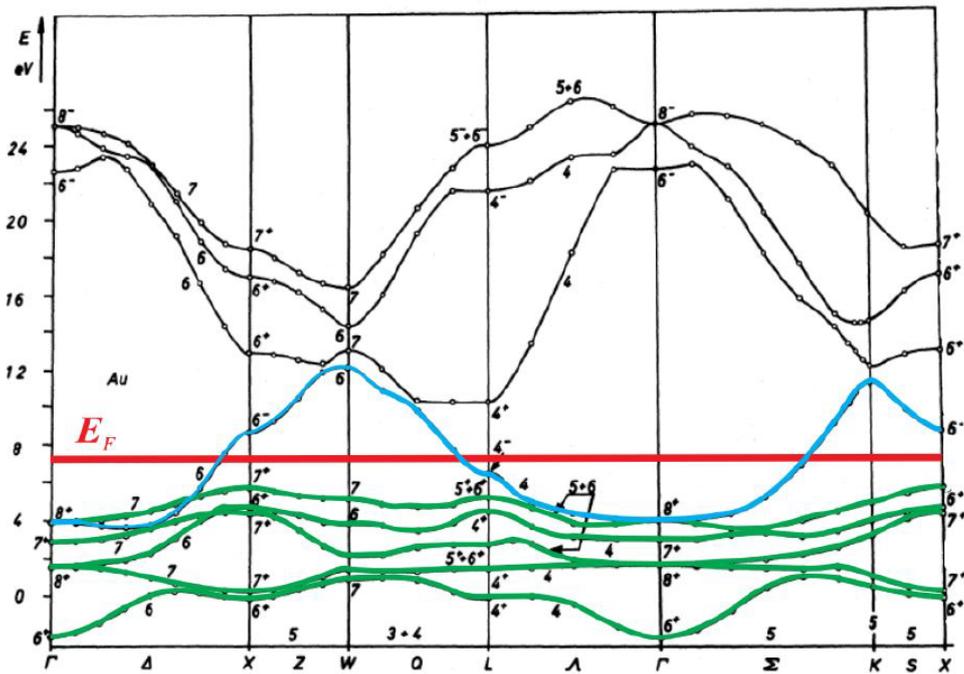


FIGURE 1.6 – Structure de bandes de l’or. E_F est le niveau de Fermi de l’or (en rouge). En vert, les bandes d et en bleu, la bande sp. [16].

Le niveau de Fermi est le niveau d’énergie qui, à température nulle, sépare les états pleins des états vides. Autrement dit, il s’agit du potentiel chimique à température nulle. La FIGURE 1.6 est donc séparée en trois grandes parties. Sous le niveau de Fermi se trouvent les bandes de valence d, pleines. Au-dessus de ce niveau se trouvent les bandes non remplies à température nulle. Une dernière bande chevauche ce niveau de Fermi. Il s’agit des bandes de conduction s-p.

Il est donc possible d’observer deux types de transitions : des transitions intrabandes où la transition s’effectue d’un état initial plein à un état final vide dans la bande de conduction, donc avec un passage au-dessus du niveau de Fermi, et des transitions interbandes, entre bandes de valence et bande de conduction.

La réponse optique des nanoparticules d’or

Lorsqu’une nanoparticule d’or est soumise à une onde monochromatique dont la longueur d’onde se situe dans le spectre visible et infrarouge, il est possible d’observer le phénomène de résonance plasmon décrit précédemment. À partir du moment où le rayon de la nanosphère est très inférieure à la longueur d’onde, une oscillation collective des électrons de conduction apparaît. De ce phénomène découle la polarisation de la nanoparticule, et ce, de façon oscillatoire comme l’illustre la FIGURE 1.1. Il s’agit du pic de résonance pour une nanoparticule d’or dans de l’eau. Il se situe dans le domaine du visible, aux alentours de 520 nm.

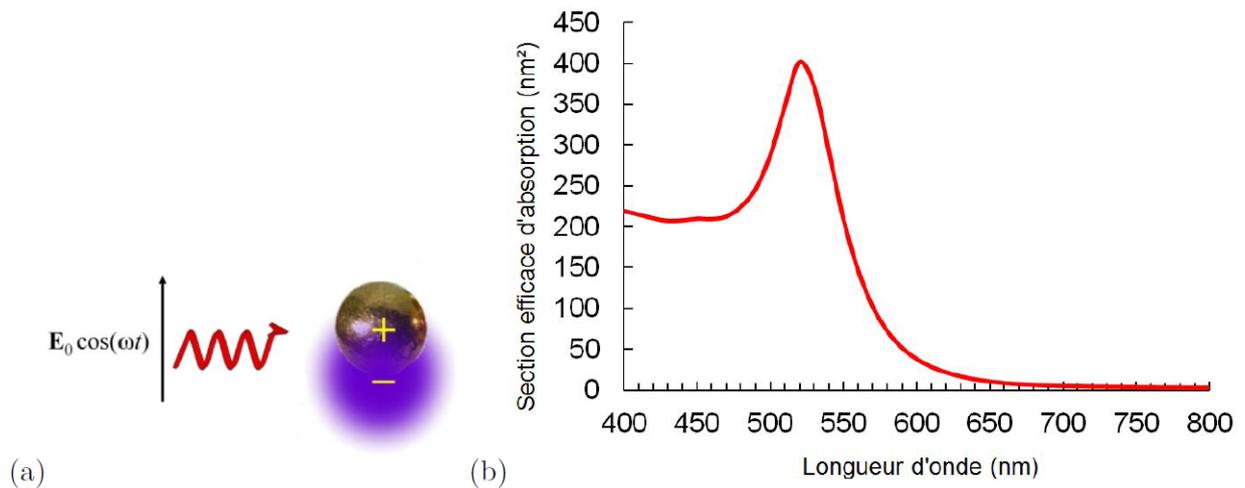


FIGURE 1.7 – (a) Principe de l’excitation d’un plasmon de surface localisé dans une nanosphère d’or. (b) Section efficace d’absorption d’une nanosphère d’or de rayon 10 nm dans l’eau. [16].

Dans le cadre de la fabrication de nos dispositifs, des motifs de nanoparticules de diamètre de 500 nm seront créés. Nous nous attendons donc dans ce cas à observer des modes dipolaires puisque la taille des nanoparticules n’est plus négligeable face à la longueur d’onde.

De plus, lorsque des nanoparticules d’or sont irradiées par des impulsions ultrabrèves, il faut s’attendre à un comportement différent issu d’une irradiation continue. En effet, il s’avère que lors du passage de l’impulsion, le plasmon subit un fort amortissement [17], ce qui va alors affecter l’énergie absorbée lors l’excitation. Notamment les variations relatives de section efficace d’absorption sont d’autant plus grandes que l’impulsion est courte.

1.2.3 Le dioxyde de vanadium

Le vanadium est un élément de numéro atomique 23. Il appartient à la quatrième période et au cinquième groupe du tableau périodique, ce qui en fait un métal de transition, dur et ductile. Sa configuration électronique est $[\text{Ar}]3d^34s^2$.

Il existe sous de nombreuses formes oxydées telles que le monoxyde de vanadium (VO), le sesquioxyde ou le trioxyde de vanadium (V_2O_3), le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) ou encore le dioxyde de vanadium (VO_2). Ce dernier est l’objet d’étude de ce projet de maîtrise.

Le VO_2 est un composé inorganique existant en deux phases principales. La première est la phase isolante ou semi-conductrice lorsque le composé est à température ambiante. Lorsque la température augmente, l’oxyde de vanadium commence sa transition vers une phase métallique autour de 68 °C [18–20]. Ce phénomène est connu sous le nom de transition isolant/métal. Elle est utilisée dans de nombreuses applications telles que les dispositifs de mémoire [21], dispositifs térahertz [22, 23], bolomètres [24], ou fenêtres intelligentes [25–27]...

La transition de phase

Cette transition a fait l'objet de nombreuses études et serait due à deux phénomènes physiques. Le premier est dit, instabilité de Peierls, en lien avec la distorsion de la structure cristalline. Celle-ci implique l'ouverture d'une bande interdite au niveau de Fermi, au bord de la zone de Brillouin [28, 29] comme le montre la FIGURE 1.8.

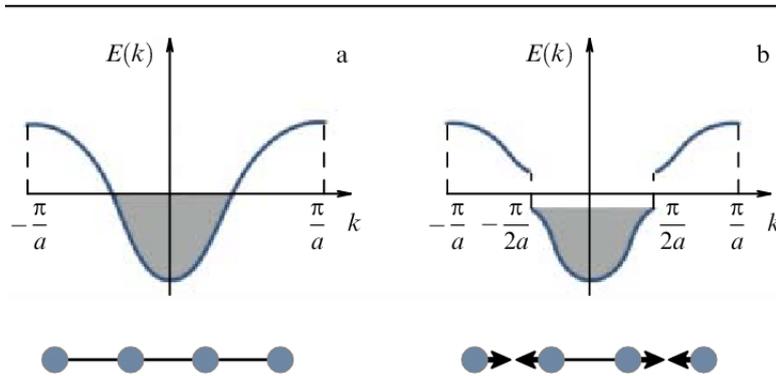


FIGURE 1.8 – Transition de Peierls accompagnée par l'ouverture d'une bande interdite dans le spectre électronique $E(k)$. 'a' est la distance entre les sites de la chaîne uniforme [28].

En réalité, il s'avère que dans la phase métallique les orbitales d et π se chevauchent, alors que dans sa phase isolante, un changement de liaison moléculaire pour l'orbitale d se produit, avec pour conséquence le changement en orbitales liantes et antiliantes [29]. En d'autres termes, nous aurons une différence dans les niveaux électroniques et donc une différence énergétique entre les deux orbitales [30] comme indiqué sur la FIGURE 1.9 [18]. Cela correspond à une modulation de la densité de charge électronique [22, 31, 32], ce qui est cohérent avec le changement de résistivité du matériau dont nous parlerons un peu plus loin.

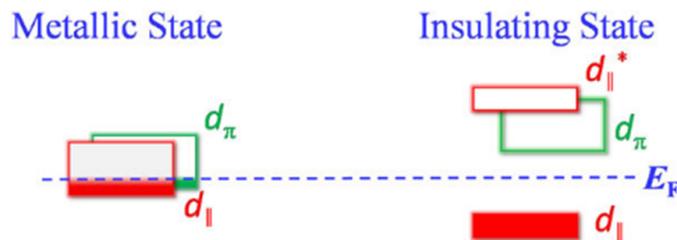


FIGURE 1.9 – Occupations des bandes électroniques V_{3d} proches de l'énergie de Fermi E_F [28].

Il existe une autre théorie expliquant ce phénomène de transition, la transition de Mott, qui est due à la localisation des électrons [33]. Ce phénomène se produit lorsque la densité de porteurs de charge est trop élevée en raison de la répulsion coulombienne entre les électrons. Dans ce cas, le système peut diminuer son énergie grâce à leur localisation. La formation d'un gap est également observée puisque la localisation implique une réduction de la bande d'énergie. Par conséquent, le matériau devient isolant puisque le transport de charges est limité [34, 35].

Les changements induits par la transition

Ce changement de phase est accompagné par un changement de la structure cristalline de l'élément. Les deux structures cristallines du VO_2 sont présentées dans la FIGURE 1.10. Dans sa phase isolante, pour des températures inférieures à 68°C , la structure est de type monoclinique. La structure cristalline se caractérise par une alternance de liaisons courtes et longues entre les atomes de vanadium, respectivement d'environ $2,6 \text{ \AA}$ et $3,19 \text{ \AA}$ [36]. Les paramètres de mailles sont les suivants : $a_M = 5,75 \text{ \AA}$, $b_M = 4,54 \text{ \AA}$ et $c_M = 5,38 \text{ \AA}$. Dans sa phase métallique, au-delà de 68°C , la structure du dioxyde vanadium devient de type tétragonale ou quadratique rutile dont les paramètres de mailles sont $a_R = 4,55 \text{ \AA}$, $b_R = 4,55 \text{ \AA}$ et $c_R = 2,85 \text{ \AA}$.

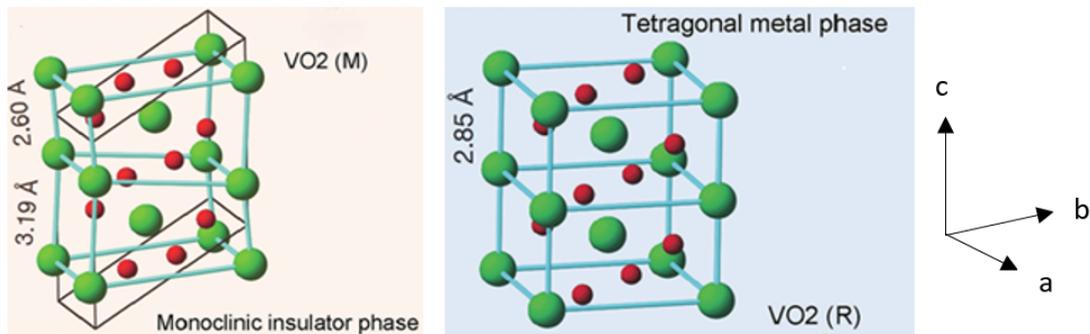


FIGURE 1.10 – Schéma de la structure cristalline de VO_2 dans les états a) métallique et b) isolant, ions V : boules vertes et ions O : boules rouges, adapté de [36].

Ce changement de phase est réversible et possède une hystérésis, quelles que soient les propriétés du VO_2 étudiées (optiques, électriques, etc.).

La caractérisation optique du VO_2 consiste en la détermination, soit de la transmittance, de la réflectance ou de l'émissivité des couches minces de ce matériau, en particulier dans le domaine du visible ou de l'infrarouge. Les analyses de transmittance et d'émissivité infrarouge sont illustrées dans les FIGURES 1.11 ET 1.12.

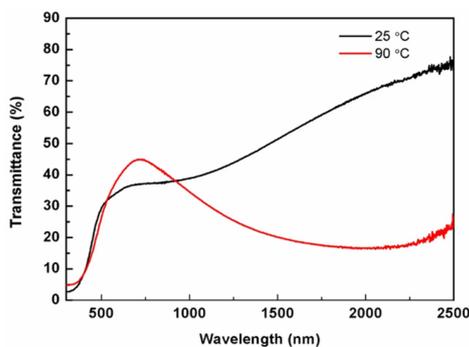


FIGURE 1.11 – Transmittance d'un film VO_2 préparé par pulvérisation magnétron DC avec recuit in situ [37].

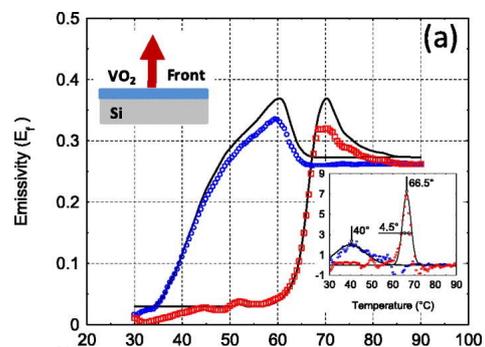


FIGURE 1.12 – Émissivité infrarouge en fonction de la température d'un film VO_2 sur un substrat de Si [38].

La première figure met en avant que dans la phase isolante, la transmittance dans le domaine infrarouge est élevée avec des valeurs pouvant avoisiner les 80% et qu'en parallèle, l'émissivité dans ce domaine est moindre [36, 39]. Dans la phase métallique, le VO_2 possède au contraire une transmittance basse, dont les valeurs peuvent aisément descendre sous les 20% [40].

Le VO_2 étant considéré comme transparent aux infrarouges dans sa phase monoclinique et opaques à ces derniers dans sa phase tétragonale, il fait partie de matériaux dits thermochromes. Autrement dit, suivant les conditions de température, il changera de couleur. Des techniques de caractérisation optique dont l'ellipsométrie permettent notamment de déterminer l'indice de réfraction n . Pour du VO_2 , l'indice n est une grandeur sans dimension comprise entre 1.7 et 3.2 pour des températures variant entre 25 °C et 120 °C [41]. Nous noterons que cet indice est fortement dépendant des conditions de pression et de température environnantes.

Les propriétés électriques du VO_2 sont principalement étudiées grâce à des mesures de résistance ou de résistivité. Lorsque le VO_2 se trouve en dessous de 68 °C, il se comporte comme un matériau isolant, électriquement parlant, alors qu'au-delà de la température de transition, il deviendra plutôt conducteur [42]. Ce changement de résistivité peut être important puisqu'il peut atteindre plusieurs ordres de grandeurs comme l'indique la FIGURE 1.13.

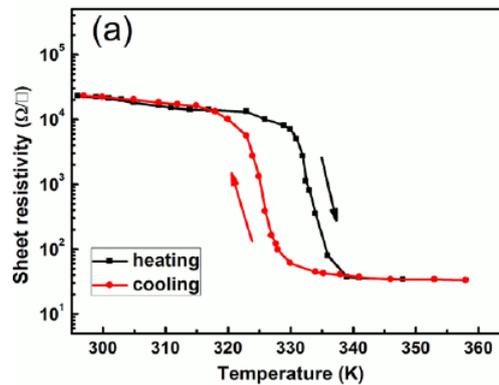


FIGURE 1.13 – Courbes de résistivité en fonction de la température pour une couche mince de VO_2 (a) déposée directement sur Silicium [43].

Une couche de VO_2 étant considérée de bonne qualité pour un facteur supérieur à 3 [42].

Les principales informations concernant le VO_2 sont synthétisées dans le TABLEAU 1.1.

	Température < 68°C	Température > 68°C
Phase correspondante	Isolante	Métallique
Structure cristalline	Monoclinique	Tétragonale
Propriétés électriques	Haute résistivité	Faible résistivité
Propriétés optiques	Haute transmittance dans l'IR	Faible transmittance dans l'IR

TABLE 1.1 – Synthèse des informations sur le VO_2 en fonction de la température.

Chapitre 2

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes méthodes expérimentales et méthodes de caractérisation utilisées lors de ce projet. Ces méthodes comprennent :

- Les techniques de synthèse : la synthèse par ablation laser simple faisceau, la synthèse par ablation laser à faisceaux croisés, la synthèse par évaporation ou encore la synthèse par pulvérisation cathodique ;
- Les techniques de lithographie : la lithographie UV ou la lithographie électronique ;
- Les techniques de gravure par plasma : la gravure ICP ou le décapage par plasma ;
- Les techniques de caractérisation optique : la spectroscopie UV-VIS-NIR ;
- Les techniques de caractérisation structurale : la diffraction de rayons X ou la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ;
- Les techniques de caractérisation électrique (mesure dite 4 pointes) ;
- La technique de microscopie électronique.

Puis, nous nous concentrerons sur les procédés de fabrication des dispositifs en précisant notamment les protocoles que nous avons suivis pour s'assurer de la reproductibilité de nos résultats.

2.1 Les techniques de synthèse, de lithographie et de gravure

2.1.1 La synthèse par ablation laser pulsé

L'utilisation d'un laser pulsé comme source d'énergie dirigée pour la croissance d'une couche mince est utilisée depuis que les lasers existent. Néanmoins, depuis la fin des années 1980, le dépôt par laser pulsé est devenu une technique plus populaire du fait de sa rapidité d'utilisation et de sa reproductibilité. Actuellement, le dépôt par ablation par laser pulsé permet de déposer des isolants, des semi-conducteurs, des métaux, des polymères, mais aussi des matériaux biologiques.

L'ablation par laser pulsé est un processus physique d'ablation par vapeur, opéré dans un système sous vide. Le principe est relativement simple, le laser est dirigé sur une cible composée du matériau à déposer ensuite sur la couche. L'objectif est d'avoir une impulsion d'une densité d'énergie assez grande afin de pouvoir retirer seulement une faible proportion de matériau.

Autrement dit, l'énergie qui est envoyée sur les atomes est supérieure à leur propre énergie de liaison. C'est ce que l'on appelle le procédé d'ablation « thermique ». En effet, pour qu'un atome ou une molécule soit éjectée, il faut dans un premier temps que l'énergie reçue par les électrons en surface, soit transmise aux électrons proches par le biais d'oscillations. Il s'agit du temps d'équilibre de la température. Une fois l'énergie des électrons harmonisée, vient ensuite le temps de conduction des électrons vers les ions qui permet d'ablater les atomes [44]. La brutale augmentation de la température et les nombreuses collisions impliquent une ionisation de la couche qui conduit alors à la création d'un plasma. Ce plasma s'étend initialement dans la direction du faisceau laser. La largeur de cette plume peut être influencée par la pression des gaz environnants. Ces processus permettent d'atteindre la dernière étape qui est la croissance de la couche mince. Elle peut s'effectuer selon différents modèles qui dépendent des paramètres du dépôt tels que la température ou encore la nature de la cible et du substrat.

Typiquement, le type de laser utilisé émet dans les ultraviolets et les impulsions durent une nanoseconde. Cette forte fréquence d'impulsions permettant de délivrer l'énergie à une faible quantité de matériau cible. Ce dernier doit avoir un haut coefficient d'absorption optique à la longueur d'onde utilisée. Toutefois, sans intervention supplémentaire, le dépôt sur le substrat ne sera pas uniforme du fait de la direction précise de la plume. Pour éviter ce problème, il est possible de mettre en rotation le substrat et de balayer la cible avec le faisceau du laser.

Ce système est donc composé d'une chambre à vide, d'une pompe, d'un laser dirigé sur un matériau cible, ainsi que d'un substrat positionné verticalement au-dessus de la cible sur une plateforme rotative. Cependant, il existe aussi une entrée de gaz qui permet de travailler avec ce que nous appelons un gaz inerte. Ce dernier a l'avantage de pouvoir interagir avec les molécules ablatées de la cible et cela va faciliter la formation de la phase de multiplication de la plume, tout en ralentissant son expansion. Ce ralentissement est permis par la réduction de l'énergie cinétique des molécules ablatées. En effet, la vapeur formée par l'ablation comprime le gaz, ce qui induit la formation d'une onde de choc. Cela a aussi pour conséquence de changer la stœchiométrie des espèces. De ce fait, la quantité d'ions et d'espèces neutres présente est être plus importante et donc leur énergie cinétique prend une part plus grande dans l'énergie de la plume d'ablation.

L'ablation laser pulsé simple faisceau

Le principe de l'ablation par laser pulsé simple faisceau est illustré en FIGURE 2.1. Au LMN, c'est le PVD 3000 qui permet de déposer des couches minces. Le faisceau laser est pointé sur la cible avec un angle de 45° . Les cibles sur lesquelles sont dirigés les faisceaux sont en permanente rotation afin de ne pas interagir avec une seule zone ce qui aurait pour conséquence de créer un trou et à terme de dévier le faisceau laser.

Comme nous venons de le voir, l'impulsion laser est dirigée vers la cible à ablater en ayant une densité énergétique juste assez importante pour retirer une faible proportion de matériau, ce qui a pour conséquence de limiter la quantité d'espèces énergétiques dans le plasma. Toutefois, cette méthode possède un inconvénient non négligeable : la formation de gouttelettes fondues qui se déposent sur la surface du substrat [44].

Ces gouttelettes fondues peuvent nuire à l'efficacité de la plume d'ablation. En effet, en interagissant avec le plasma formé (la plume), la matière ablatée est parfois mise en mouvement du fait du gradient thermique et cela va créer des explosions qui vont faire fondre la matière localement. La principale conséquence est une augmentation de la rugosité de surface et une moindre qualité de la couche. Il semble donc important de réduire leur présence dans la chambre, ce qui est notamment permis par un système d'ablation laser à faisceaux croisés.

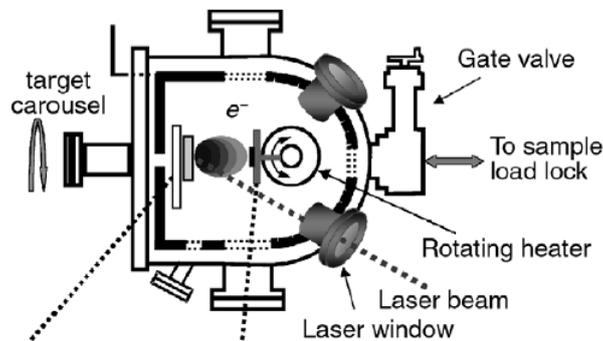


FIGURE 2.1 – Schéma d'un dépôt par ablation laser pulsé simple faisceau [44].

Le contrôle de la stœchiométrie et plus particulièrement le niveau en oxygène a beaucoup d'importance pour éviter l'oxydation du substrat et de la cible.

L'ablation laser pulsé à faisceaux croisés

Le système d'ablation laser à faisceaux croisés est composé d'une lame séparatrice permettant de séparer le faisceau laser initial en deux faisceaux d'énergie incidente différente. La plus grande énergie incidente est redirigée grâce à deux miroirs diélectriques pour que ce faisceau entre dans la chambre avec un angle de 90° par rapport à l'autre faisceau.

Lorsque les deux plumes plasmas se rencontrent, elles interagissent et les espèces ablatées partent alors en direction du substrat sans suivre la direction initiale des plumes [44] comme l'illustre la FIGURE 2.2. Les particules les plus lourdes, quant à elles, suivent la direction initiale des plumes du fait de leur poids et par conséquent de leur énergie cinétique plus importante et ne viennent que peu contaminer le substrat si leur vitesse est moins importante que celle du plasma. L'ajout d'un diaphragme permet aussi de limiter le passage de ces particules lourdes.

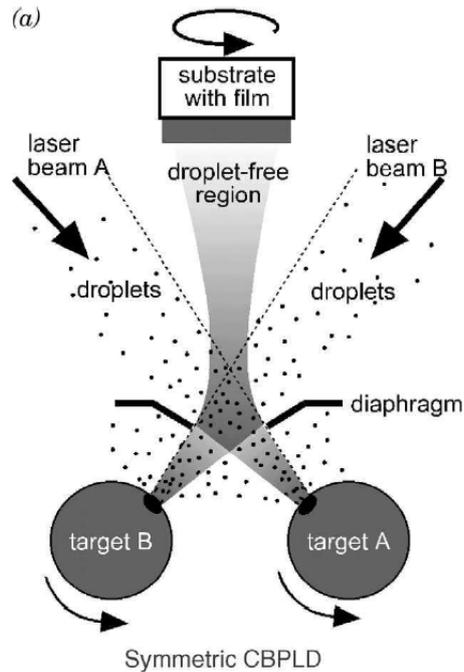


FIGURE 2.2 – Schéma d'un dépôt par ablation laser pulsé en faisceaux croisés [44].

Cette technique est donc celle que nous privilégierons dans nos expérimentations du fait d'une synthèse de couches minces de meilleure qualité.

2.1.2 Le dépôt par évaporation

L'évaporation sous vide combine deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. La technique de dépôt de couches minces est schématisée dans la FIGURE 2.3.

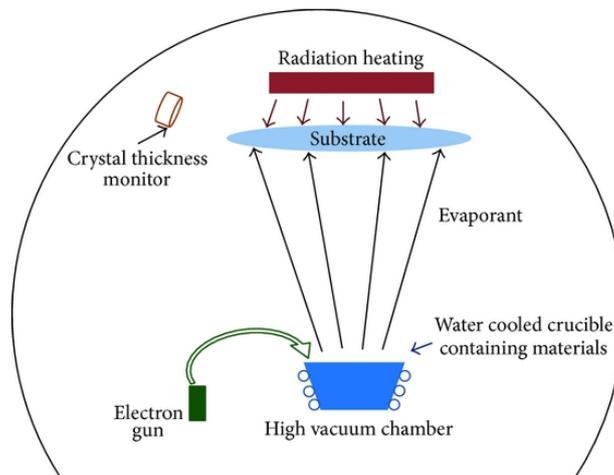


FIGURE 2.3 – Schéma du procédé d'évaporation par faisceau d'électrons [45].

Il s'agit d'un dépôt en phase gazeuse. La chambre de dépôt se trouve sous un vide poussé et un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène vient évaporer les molécules de la cible qui se trouve dans le creuset. Ce dernier est refroidi par un système à eau pour éviter la contamination du substrat [45]. L'évaporation a lieu sous vide, ce qui permet de limiter d'éventuelles collisions entre des particules et la matière évaporée. La matière se propage jusqu'au dessus du substrat. Puisque la température dans cette zone est inférieure à celle du creuset, la matière se condense et retombe sur le substrat. Le système du laboratoire est un Kurt J. Lesker AXXIS.

Lors du processus, une sorte de météorites peut venir frapper le substrat, ce qui signifie que le taux de dépôt est probablement trop élevé, il faut donc abaisser le courant jusqu'à sa disparition. Enfin, si le substrat est composé de quartz, il peut être difficile de déposer certains métaux, car l'affinité n'est pas bonne. Pour pallier ce problème, il est possible de déposer une couche de chrome de quelques nanomètres qui agira en tant que couche d'accroche. La facilité de contrôle du faible taux de distribution est tout à fait adaptée au dépôt de nanoparticules.

2.1.3 Le dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (sputtering en anglais), illustrée dans la FIGURE 2.4 est une technique dite de dépôt physique en phase vapeur au même titre que l'évaporation. Le principe se base sur la condensation de vapeurs métalliques, issues de la cible, sur un substrat.

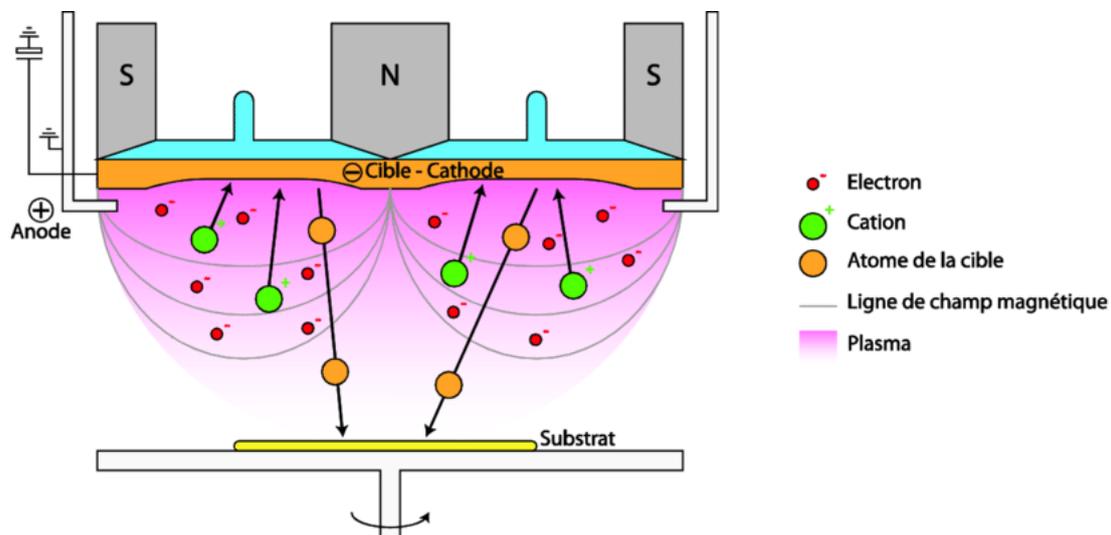


FIGURE 2.4 – Schéma du procédé de pulvérisation cathodique magnétron [46].

Le pulvérisateur cathodique CMS-18 de K.J. Lesker permet dans notre cas le dépôt de couches minces de chrome dans le cadre de la préparation des échantillons pour la lithographie électronique. En effet, comme nous l'avons précisé précédemment, cette couche est nécessaire pour la dissipation des charges du faisceau. Dans ce cadre, nous utilisons l'appareil avec sa source DC ou courant continu. Notons tout de même que deux autres sources RF sont disponibles sur cet appareil et permettent la création du plasma grâce à des courants alternatifs.

L'utilisation en source DC est d'ailleurs la moins coûteuse, mais elle nécessite que le matériau de la cible soit un métal ou du moins, soit conducteur. Il est donc composé d'une chambre à vide dont le système évacue les différents gaz grâce à une pompe cryogénique qui vient figer les molécules contaminantes sur cette dernière. Puis un gaz inerte tel que l'argon est introduit dans la chambre. Ce choix est principalement dû au fait qu'il a une grande inertie cinétique.

Un fort courant électrique continu négatif est alors appliqué sur le matériau cible qui correspond à la cathode. En parallèle, le substrat subit une charge dite positive, autrement dit, il porte le rôle d'anode. Le porte substrat est en rotation pour permettre un dépôt uniforme sur tous les échantillons. Les atomes d'argon sont ionisés du fait de la collision de ces derniers avec des électrons et ces ions, ont pour conséquence de vaporiser la cible.

Il est aussi possible d'utiliser le mode magnétron de l'appareil. Ce dernier consiste à utiliser des aimants, placés en arrière de la cible, qui permettent de piéger les électrons à cet endroit dans un champ magnétique. Cela a pour conséquence de faciliter l'ionisation de l'argon et donc la création du plasma du fait de la forte présence de charges négatives. Les atomes pulvérisés se retrouvent ensuite dans le plasma, qui est attiré vers le substrat ou l'anode. Lors du contact avec les échantillons, les molécules se condensent et forment ainsi le film. Un cristal de quartz permet la mesure du taux de dépôt et de l'épaisseur du matériau déposé.

2.1.4 La lithographie UV

La lithographie UV consiste en l'écriture de motifs sur une résine photosensible par le biais de la projection de lumière sur cette dernière. Le principe est illustré sur la FIGURE 2.5.

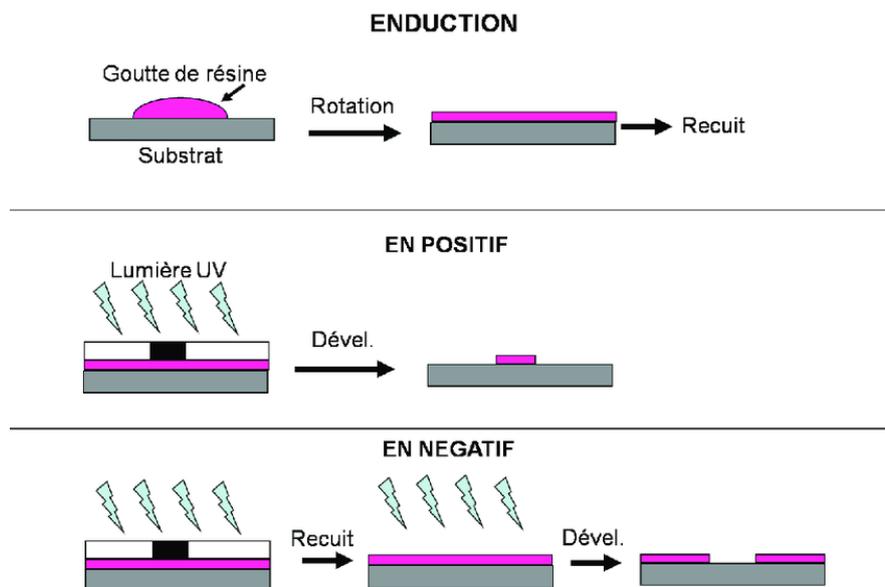


FIGURE 2.5 – Schéma de principe de la lithographie optique [47].

Ce schéma met bien en avant les étapes d'une lithographie.

Dans un premier temps, il faut déposer une résine qui réagira lors de son exposition à la lumière. Dans notre cas, les protocoles sont déjà prêts au laboratoire. En effet, suivant l'épaisseur attendue pour une résine donnée, ils indiquent les paramètres de rotation à entrer dans le logiciel. La lithographie peut être positive, ce qui implique que la partie exposée aux UV va être dissoute ou négative, et seule la partie irradiée restera après le développement de la résine.

Deux types d'exposition aux rayons UV sont alors possibles au laboratoire. D'un côté, nous avons l'écriture dite directe qui consiste à exposer la résine à un faisceau laser (appareil DWL-66 FS d'Heidelberg). Ce dernier suit un motif pré-établi par conception assisté par ordinateur (CAO).

De l'autre côté, nous avons l'écriture par le biais d'un aligneur de masque (aligneur EVG620). Une lampe UV au mercure va venir irradier une surface solide prédécoupée suivant le motif voulu. Cela permet d'avoir une source à large faisceau tout en exposant que la surface désirée.

Notons que l'écriture laser est plus longue que le masquage UV et elle coûte plus cher. En laboratoire, elle permet régulièrement de créer les masques utilisés avec l'aligneuse.

La limite de résolution de la lithographie est d'environ le dixième de micromètres, ce qui n'est pas adapté pour la préparation de nos nanoparticules.

À la fin de l'écriture, il est nécessaire de réaliser un développement de la résine. Cela consiste à utiliser des produits qui dissolvent la résine et cela permettra de ne garder que la résine non exposée dans le cas de la lithographie positive.

2.1.5 La lithographie électronique

La lithographie dite électronique est une lithographie par faisceau d'électrons, elle est illustrée dans la FIGURE 2.6. Cette technique est réalisée au LMN à l'aide Vistec VB6 UHR EWF.

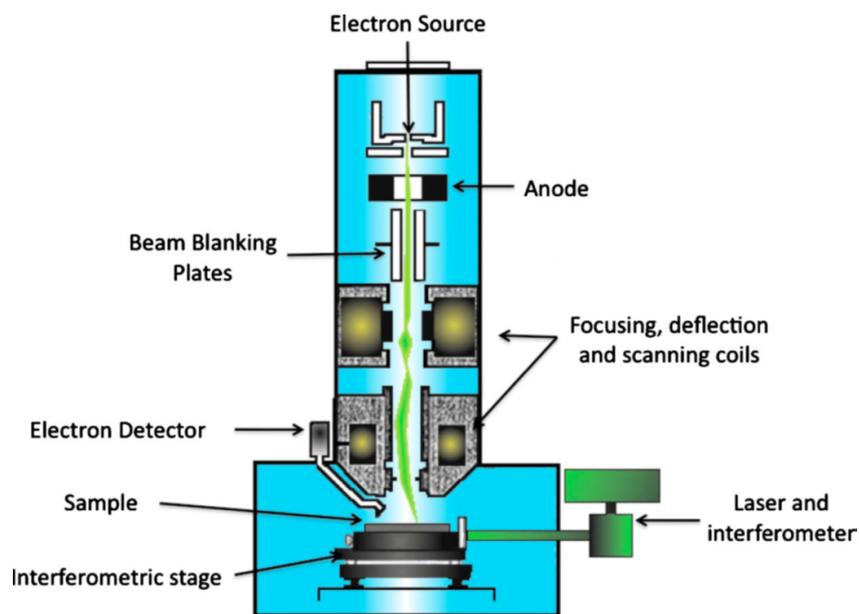


FIGURE 2.6 – Schéma d'un système de lithographie électronique [48].

Le système est composé d'un élément important qui est la lentille électromagnétique. Cette dernière est reliée au système de conception assistée par ordinateur (CAO) et permet dévier le faisceau pour suivre le motif demandé. Pour cette machine, la mise au point est automatique. L'anode va quant à elle permettre de diriger les électrons en un faisceau. En effet, les électrons sont de charge négative et l'anode est positive, ce qui implique que les électrons vont être attirés dans l'anode et leur trajectoire va être modifiée. Si le substrat n'est pas conducteur, il est nécessaire de déposer une couche de quelques nanomètres de chrome avant l'expérimentation afin de dissiper les charges sur l'échantillon, ainsi les électrons ne vont pas charger sur une même zone. Ensuite, le faisceau d'électrons va venir écrire sur l'échantillon en suivant un modèle préétabli sur ordinateur grâce au logiciel AutoCAD (avec licence) ou encore KLayout (sans licence).

Le protocole de lithographie en lui-même coute 500 dollars US de l'heure. Un paramètre important est donc à prendre en compte lors des expérimentations. Il s'agit en effet du temps minimum d'exposition t d'une surface A pour une dose donnée D en C/cm^2 . Il est donné par la formule ci-dessous où I est l'intensité en A [49] :

$$D \times A = T \times I \quad (2.1)$$

Le choix se porte sur cette méthode lorsque le résultat de la lithographie est à l'échelle nanométrique. De plus, le système ne peut prendre en charge des échantillons d'une taille maximale de 1 cm x 1 cm.

Enfin, comme pour une résine UV, il est nécessaire de réaliser un développement. Du fait de la présence d'une couche de chrome, il faut d'abord la dissoudre avant de développer la résine.

2.1.6 Le "lift-off"

Le "lift-off" est la dernière étape du processus lors de la fabrication d'un échantillon. Le principe consiste à retirer la résine restante après les différentes phases. Il s'agit d'un bain de quelques minutes à une température de 80 °C environ. Suivant le nombre d'échantillons, il est préférable d'effectuer deux bains. Le premier retirera une grosse partie de la résine alors que le second permettra de retirer l'éventuelle résine restante après le premier. Au besoin, il est possible d'utiliser des ultrasons pour aider au "lift-off". D'autant plus que si des particules métalliques restent, elles seront difficilement enlevables de la surface après le bain. Notons qu'à la fin du processus de "lift-off", il est possible de contrôler l'épaisseur déposée par évaporation à l'aide du profilomètre XP2.

2.1.7 La gravure par plasma

La gravure est une technique qui consiste à transférer des motifs développés lors de la lithographie sur un matériau sous-jacent. Dans notre cas, la gravure est une gravure dite par plasma et plus précisément par plasma inductif. Il faut savoir qu'il existe deux grands types de gravure : la gravure physique et la gravure chimique.

La gravure physique est présentée dans la FIGURE 2.7. Il s'agit d'un bombardement ionique de la surface à graver. La gravure s'effectue de façon anisotrope et la trajectoire des ions suit celle du champ électrique, autrement dit de façon normale à la surface. Par conséquent, cela permet d'obtenir un profil de gravure relativement droit, mais la gravure physique possède un désavantage non négligeable qui est son mauvais taux de gravure.

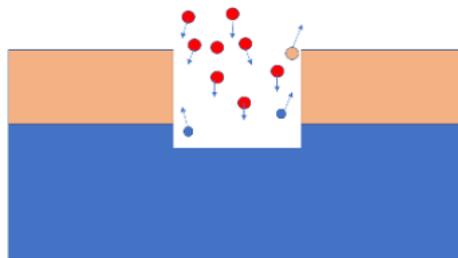


FIGURE 2.7 – Gravure physique par plasma [50].

Sur cette figure, les boules rouges représentent les ions bombardant la surface, les boules roses correspondent à des particules de la résine alors que les boules bleues sont des éléments du matériau gravé.

La gravure chimique, schématisée sur la FIGURE 2.8, se base sur l'interaction des éléments neutres du plasma, les radicaux, avec les éléments chimiques de la surface du matériau. Ces radicaux sont une espèce chimique qui ont un ou plusieurs électrons non appariés sur la couche de valence. Ainsi, cela rend la molécule instable et chimiquement active pour interagir.

Contrairement à la gravure physique, elle est sélective et isotrope, mais elle ne permet pas d'obtenir un bon profil de gravure.

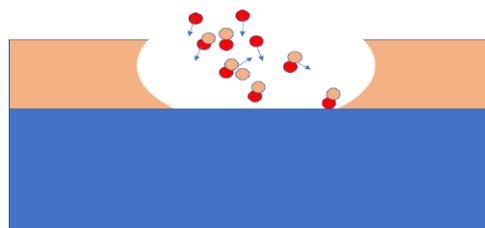


FIGURE 2.8 – Gravure chimique par plasma [50].

Il convient donc de réaliser des compromis entre gravure chimique et gravure physique afin d'obtenir le meilleur profil possible tout en ayant un bon taux de gravure puisque le bombardement ionique viendra fournir de l'énergie aux radicaux pour l'interaction en surface. Cette combinaison des avantages des deux techniques correspond au principe de la gravure ICP. Pour cela, il est possible d'utiliser un graveur ICP du groupe Oxford, tel que présenté ci-dessous.

La FIGURE 2.9 représente un réacteur de gravure ICP.

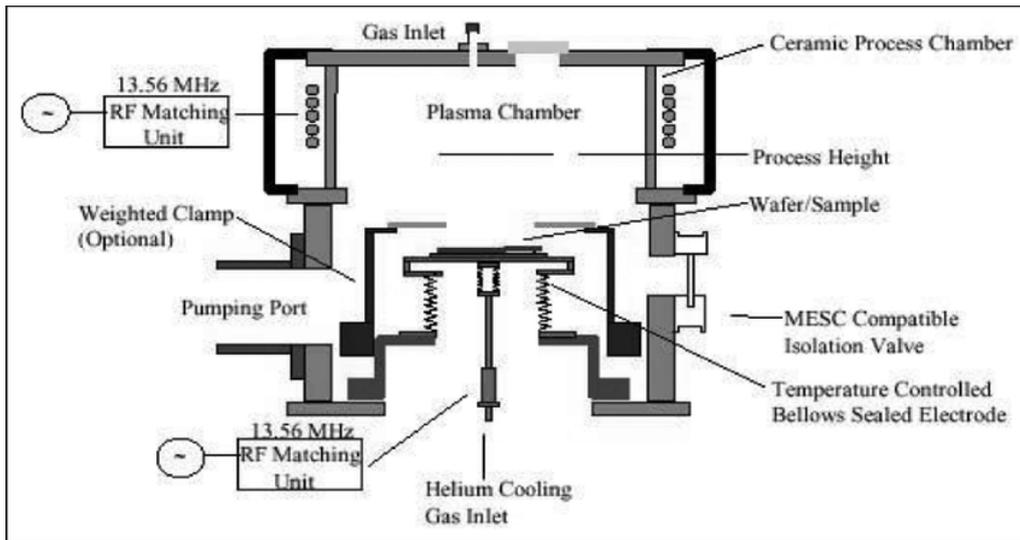


FIGURE 2.9 – Structure d'un système de gravure ICP [51].

La présence d'une source de courant radiofréquences RF permet de générer un plasma haute densité dans une chambre à vide. L'antenne est localisée dans la région où se forme le plasma et induit la création d'un champ magnétique alterné RF. Cela induit alors un champ électrique RF. Ce champ excite les électrons qui gagnent en énergie. Ils la transfèrent aux ions par le biais de collisions. Ainsi les ions à l'intérieur du plasma vont venir bombarder la surface du wafer et induire la gravure. Plus le bombardement ionique est important, plus le taux de gravure le sera. D'autant plus que la quantité d'espèces réactives chimiques le sera aussi. Il est préférable de travailler à une puissance moindre pour pouvoir contrôler la profondeur de gravure. Une seconde puissance permet de gérer la gravure. En effet, il s'agit de la puissance ICP qui est celle qui est envoyée au sein des bobines de la chambre de processus. En effet, en l'augmentant il est alors possible d'accroître la densité d'ions produit dans le plasma.

Les gaz réactifs sont insérés dans la chambre puis ressortent grâce à la pompe à vide. Il est aussi possible de modifier la température du substrat ce qui permet, notamment dans le cas du VO_2 , de choisir la structure cristalline de l'élément à graver.

2.1.8 Le décapage par plasma

Le décapage par plasma (ou asher en anglais) est un instrument utilisé pour effectuer une légère gravure de la surface de l'échantillon grâce à un plasma à base d'oxygène. Elle permet notamment de graver seulement quelques nanomètres, ce qui élimine l'éventuelle présence de résine au fond des profils qui n'aurait pas été éliminée lors de la phase de développement de cette dernière. La FIGURE 2.10 montre le schéma de principe de l'instrument.

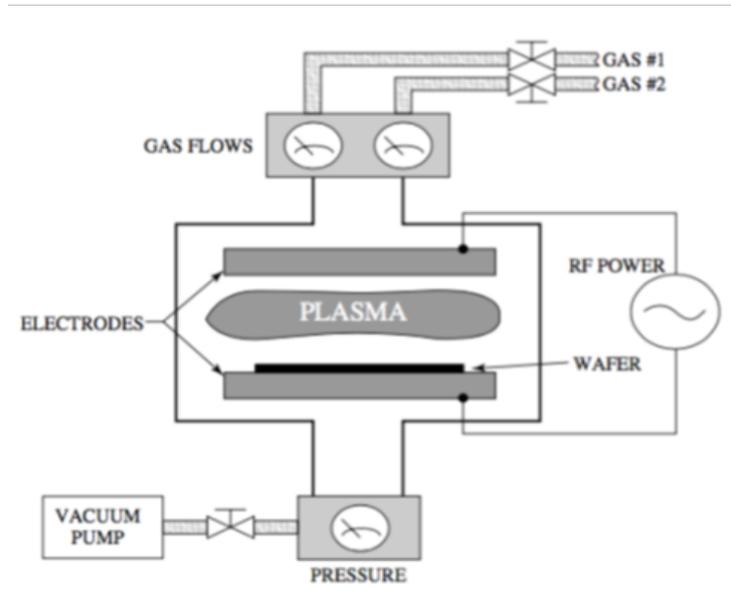


FIGURE 2.10 – Schéma de principe du décapage par plasma [52].

Dans notre cas, il s'agit du Gasonics Aura 1000. Son principe se base sur l'utilisation d'ions oxygène réactifs. La présence d'une source RF permet de générer un plasma dans la chambre de réaction. Elle induit la création d'un champ magnétique alterné RF, ce qui implique un champ électrique RF. Ce champ excite les électrons qui gagnent en énergie avant de la transférer aux ions par le biais de collisions. Le plasma généré est un plasma composé d'oxygène et d'azote. Ensuite, ce plasma est envoyé vers la chambre de traitement où il devient « rémanent ». Autrement dit, il est très réactif, mais est électriquement neutre. Il ne s'agit plus d' O_2 mais d'oxygène dissocié qui va venir déclencher une réaction de combustion de la résine. Le système est conçu pour que seuls les radicaux et les neutres de faible énergie viennent interagir avec la surface, car des radicaux de plus haute énergie aurait pour conséquence d'attaquer le substrat sous la résine, ce que nous souhaitons absolument éviter. À la fin de la réaction, les gaz et le générateur de puissance microondes sont mis à l'arrêt. La chambre de traitement où se trouvent les échantillons est purgée à l'aide du diazote.

2.2 Les techniques de caractérisation

2.2.1 La caractérisation électrique

La méthode 4 points (illustrée sur la FIGURE 2.11) est une technique de caractérisation électrique qui permet de mesurer la résistivité d'une couche mince. L'échantillon est placé sur le support du système Probe Station Alessi 4500 en contact avec quatre pointes. Une source de courant envoie une intensité entre les pointes 1 et 4, tandis que la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3. L'avantage de cette mesure à 4 points est qu'elle permet l'affranchissement de la résistance de contact présente en mesure 2 pointes.

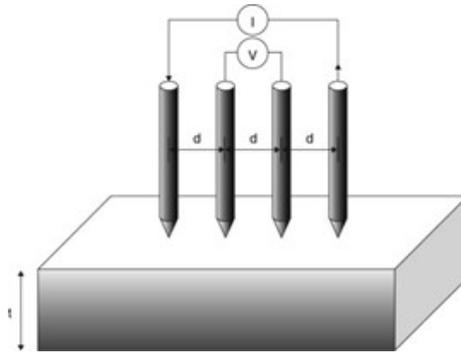


FIGURE 2.11 – Schéma d'une sonde de mesure quatre points en contact avec une plaque conductrice [53].

Une fois les mesures effectuées, il est possible de calculer la résistivité du matériau [54] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} e \frac{V}{I} F = \frac{\pi}{\ln 2} e R F \quad (2.2)$$

Où e est l'épaisseur de la couche mince, V la différence de potentiel, I la valeur de courant injectée, F un facteur de corrélation dépendant de la géométrie de l'échantillon et R la mesure de la résistance effectuée. Pour un échantillon de quartz de 1 cm x 1 cm, le facteur de corrélation est $F = 0.93$ [55].

Un dispositif de chauffe et de refroidissement peut être utilisé en parallèle. Cela permet en effet de prendre des mesures à différentes températures et de connaître le comportement résistif du matériau en fonction des conditions dans lesquelles il est placé. Grâce à cela, il est aussi possible de calculer l'ordre de switch, ou, autrement dit l'échelle de variation de la résistance par rapport à la température grâce à la formule suivante :

$$switch = \log \frac{R_{100}}{R_{20}} \quad (2.3)$$

Pour un bon VO_2 , l'ordre de switch doit être supérieur ou égal à 3.

2.2.2 La diffraction de rayons X (XRD)

La caractérisation par diffraction de rayons X ou XRD se base sur l'interaction de rayons X avec un matériau cristallin. Le principe de la XRD est illustré en FIGURE 2.12.

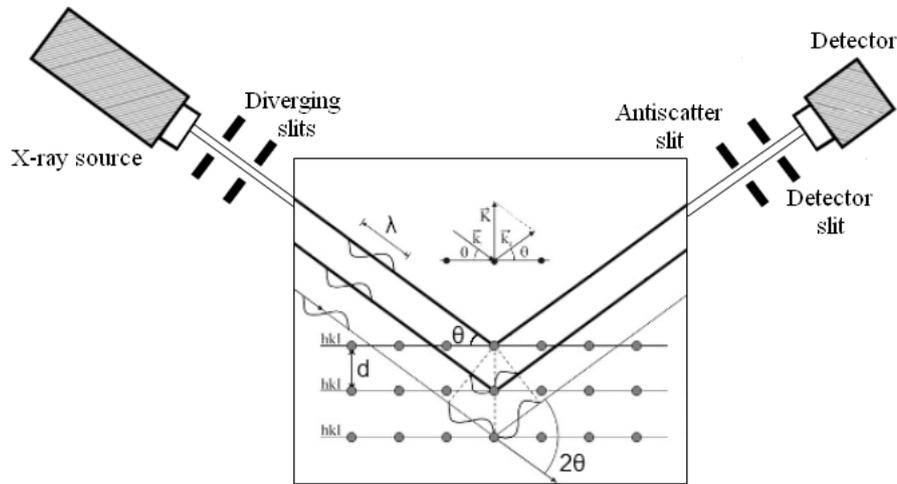


FIGURE 2.12 – Schéma du système en configuration θ - 2θ pour les mesures de XRD [56].

Un cristal est composé d'un arrangement régulier d'atomes, espacés d'une certaine distance d alors qu'un rayon X possède une certaine énergie et se répète sur une certaine période correspondant à sa longueur d'onde. Le principe de la diffraction de rayons X repose alors sur le fait que la longueur d'onde du rayon X est similaire à la distance d , ce qui va créer une interférence. Si l'interférence est constructive, cela signifie que les ondes sont alignées et que le signal est amplifié (pic), si elle est destructive, alors le signal est détruit. Lorsqu'un rayon X rencontre un atome, son énergie est absorbée par les électrons. Dans le cas où cette énergie n'est pas suffisante pour permettre à l'électron de changer d'état, alors ce dernier va rejeter l'énergie à la même valeur que celle reçue.

L'angle de réfraction du faisceau incident est donnée par la relation de Bragg [56] :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

Où n est l'ordre de diffraction, θ l'angle d'incidence, d la distance entre deux plans et λ la longueur d'onde du rayon X.

La source de système Panalytical X-Pert PRO MRD est une source de rayons X de type $\text{CuK}\alpha$. Les pics de $\text{K}\alpha_1$ et $\text{K}\alpha_2$ (respectivement à $2\theta = 47^\circ$ et $2\theta = 47.5^\circ$) peuvent être visibles sur les diagrammes de diffractions d'éléments très cristallins comme le silicium, alors qu'ils seront non identifiables sur des éléments amorphes tels que le quartz. Un pic $\text{K}\beta$, résultant des pics $\text{K}\alpha_1$ et $\text{K}\alpha_2$ peut aussi apparaître à $2\theta = 42.5^\circ$.

Les données renvoyées au détecteur permettent d'établir un diagramme de diffraction qui est une distribution unique des renvois. Il représente l'intensité en fonction de l'angle 2θ . Il s'agit de l'angle entre le rayon incident et le rayon diffusé. Sur ce dernier, les pics observés sont fonction de la nature de la structure atomique de l'échantillon.

Il est possible d'analyser le diagramme obtenu en utilisant le logiciel High Score en indiquant les éléments du tableau périodique attendus et en retirant ceux non voulus de la liste fournie.

Si le nom de la liste du matériau à analyser est connue, alors il est possible d'entrer son nom pour restreindre les éléments qui ressortent lors de l'analyse. En effet, de nombreuses bases de données ont d'ores-et-déjà été créées et permettent de comparer des éléments connus à notre échantillon. Pour le VO_2 , les différents pics du diagramme se révèlent à $2\theta = 27.9^\circ, 37.1^\circ, 39.9^\circ, 44.7^\circ, 53.1^\circ, 55.7^\circ, 57.7^\circ, 65.2^\circ$ et 70.4° selon la référence 01-074-1642 du logiciel High Score.

Notons qu'il est possible de réduire le bruit lors de l'analyse grâce à la loi de poisson qui indique qu'en multipliant chaque valeur de temps par step par N fois alors le bruit sera divisé par \sqrt{N} . Cela permet d'avoir des mesures plus précises et des pics mieux formés, mais augmente considérablement le temps d'analyse.

2.2.3 La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photo électrons induits par rayons X ou XPS permet de relever des spectres de photoélectrons. Comme ils ont des énergies spécifiques pour chaque élément, ils permettent de déterminer la composition de l'échantillon. La FIGURE 2.13 illustre ce principe de fonctionnement de l'appareil G Escalab 220i.

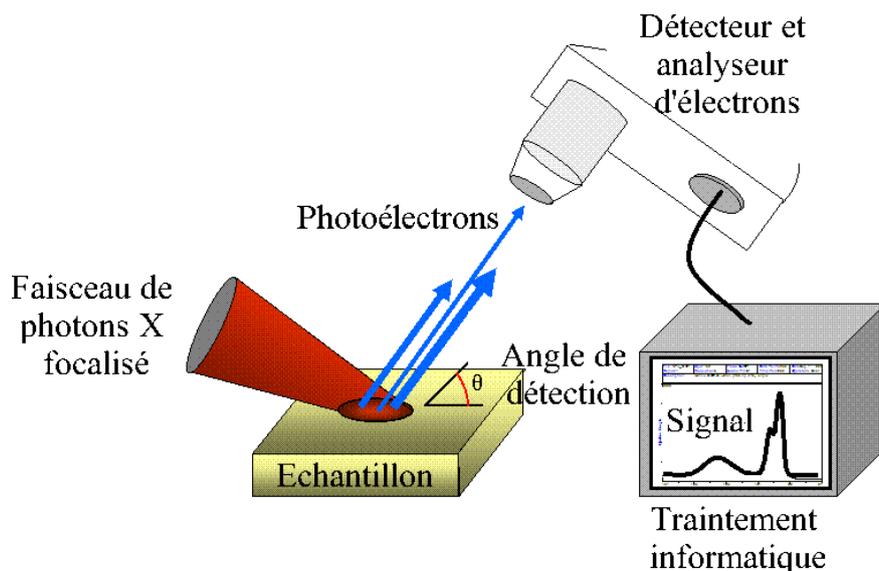


FIGURE 2.13 – Schéma de montage du dispositif XPS [57].

Si le rayon possède une assez grande énergie, il est absorbé par un atome, ce qui émet un photoélectron du fait que l'atome en surface ait été ionisé. Le détecteur et analyseur d'électrons vient compter le nombre d'électrons émis et leur énergie cinétique pour ensuite fournir un diagramme. La source de rayons X est ici monochromatique et d'aluminium ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$).

Puisque l'énergie du rayon est connue ainsi que sa longueur d'onde, il est possible de calculer l'énergie de liaison du photoélectron. La formule est donnée par la relation d'Einstein :

$$E_L = h\nu - E_C \quad (2.5)$$

Où E_L est l'énergie de liaison, $h\nu$ celle du photon et E_C l'énergie cinétique du photoélectron. h correspond à la constante de Planck et ν est la fréquence de l'onde électromagnétique du photon. Les photoélectrons présentant des énergies bien données suivant les éléments qui composent la couche à analyser, alors, il est facilement possible de retrouver sa composition.

2.2.4 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage utilise le principe de l'interaction électron matière et permet d'obtenir des images haute définition d'un matériau. L'appareil utilisé ici est le Jeol JSM7401F et son schéma de principe est représenté sur la FIGURE 2.14¹.

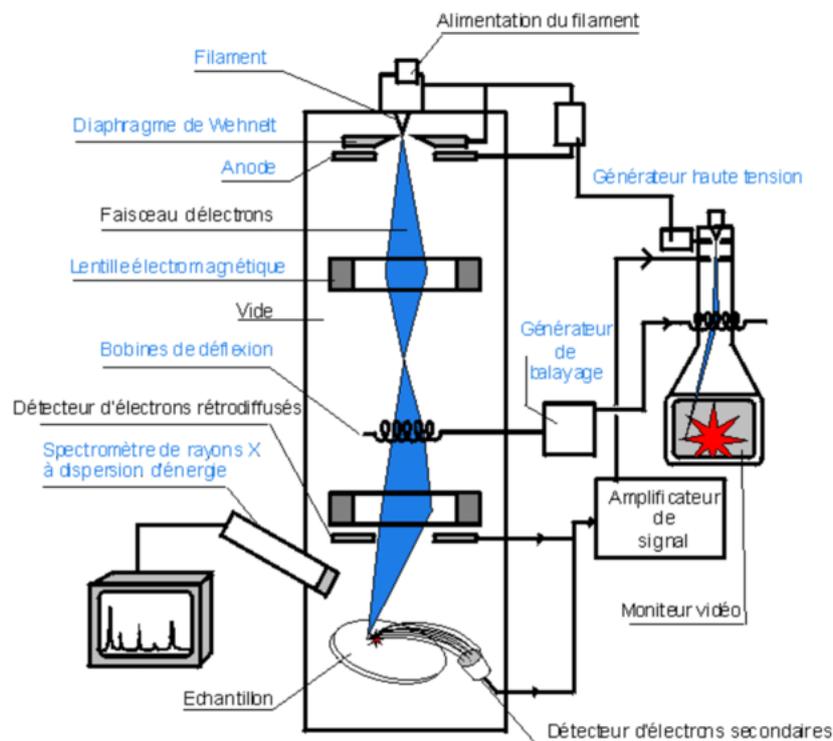


FIGURE 2.14 – Schéma d'un microscope à balayage électronique.

1. Image accessible via le lien suivant : <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/>

Une source émet des électrons primaires. Ces derniers passent ensuite au sein d'une anode qui va attirer les charges négatives des molécules puisqu'elle est de nature positive. Puis une lentille électromagnétique permet de condenser le faisceau et de faire la mise au point sur un point précis de l'échantillon. Lorsque les électrons frappent la surface, cela induit l'émission de plusieurs particules différentes : électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger ou encore des rayons X. Les électrons secondaires possèdent une faible énergie et sont émis par les couches supérieures. Ce sont eux qui sont principalement collectés. Les électrons rétrodiffusés ont une énergie plus importante, de l'ordre du keV, ils sont émis dans les couches inférieures. Les électrons Auger sont des électrons qui comblent les lacunes des couches inférieures.

Ce type de microscope permet de vérifier la surface du dépôt, et de visualiser la section de l'échantillon et d'en mesurer les différentes épaisseurs visibles. Dans tous les cas, il est nécessaire de rendre l'échantillon conducteur pour que l'image évite de charger. L'appareil Emitech K575X permet de déposer une fine couche d'or sur l'échantillon avant l'analyse.

2.2.5 La spectroscopie UV-VIS-NIR

La spectroscopie UV-VIS-NIR repose sur le passage d'une lumière de longueur d'onde connue à travers un échantillon et sur la mesure de la quantité de lumière transmise ou réfléchi. Le principe est illustré sur la FIGURE 2.15. L'appareil est le Cary 5000 du groupe Agilent.

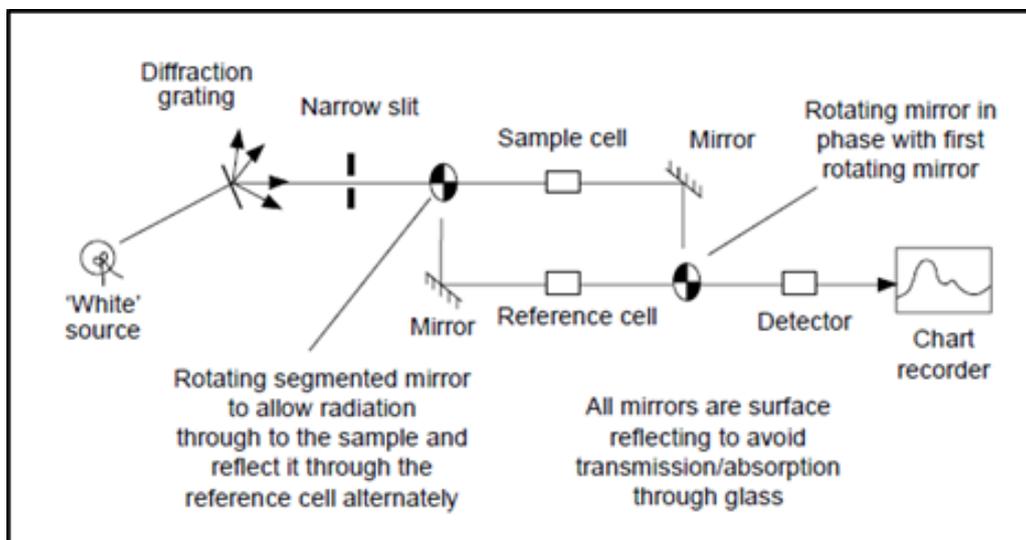


FIGURE 2.15 – Schéma de principe du spectromètre UV-Visible-NIR [58].

Un faisceau de la chambre de mesure est le faisceau de référence, l'autre faisceau passe à travers l'échantillon à analyser. Dans le cas de cet appareil, la mesure est effectuée en transmittance. Le logiciel réalise ensuite le calcul suivant pour connaître l'absorbance :

$$A = -\log_{10}(T) \quad (2.6)$$

où A est l'absorbance et T la transmittance.

Il faut considérer que l'appareil mesure pour chaque longueur d'onde le signal transmis pour la référence (Tr) et pour l'échantillon (Te).

Avant de commencer une série de mesures, il faut réaliser une ligne de base pour s'affranchir des pertes d'intensités non dues à l'échantillon, comme par exemple l'humidité dans la chambre. Suivant le type d'analyse, elle peut être réalisée sans échantillon, soit à l'air, ou alors avec deux échantillons identiques. La ligne de base permet de définir un coefficient correctif : $c = \frac{\Phi_{Tr-lignedebase}}{\Phi_{Te-lignedebase}}$, correctif appliqué ensuite pour chaque mesure.

Au niveau du fonctionnement de l'appareil lui-même, une source (UV-VIS-NIR) est placée devant un réseau de diffraction. Cela permet de décomposer le rayonnement source. Une partie des raies diffractées passent ensuite par une fente étroite. L'ensemble de ces éléments assure que le rayon qui irradie l'échantillon soit quasiment monochromatique. Les mesures sont répétées pour plusieurs longueurs d'onde de rayons grâce aux miroirs rotatifs présents. Dans le même temps, un échantillon témoin agit en tant que référence pour l'analyse. Le photodétecteur est placé à la fin du système de mesure pour mesurer l'intensité I du rayonnement après le passage à travers l'échantillon. Grâce à l'échantillon témoin, nous avons la mesure de l'intensité incidente I_0 avant passage dans l'élément analysé. Finalement, nous obtenons la transmittance grâce à la formule suivante : $T = \frac{I}{I_0}$.

2.2.6 La profilométrie

Un profilomètre est un instrument qui permet de mesurer le relief d'une surface. Son principe est représenté en FIGURE 2.16.

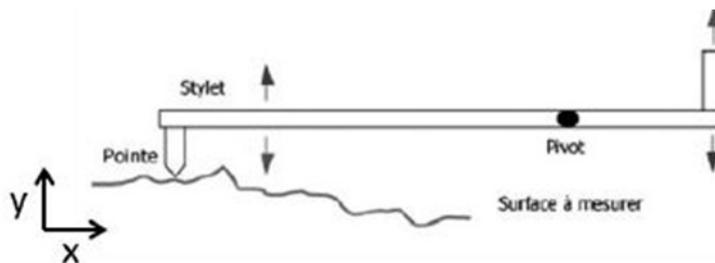


FIGURE 2.16 – Schéma de principe du profilomètre à contact [59].

La pointe diamant de cet instrument vient balayer la surface tout en mesurant l'altitude des différents éléments présents. Au laboratoire, le profilomètre est le XP2, du groupe Ambios. Dans notre cas, il s'agit d'un profilomètre à contact. Cela signifie que la pointe de diamant doit toucher la surface à mesurer. Un capteur en contact avec la pointe permet de mesurer la position verticale lors du déplacement de cette dernière sur l'axe horizontal. Ainsi, il est possible d'établir un profil de la surface. Un des avantages du XP2 est qu'il est possible de contrôler la force de contact de la pointe et donc de limiter les dégâts éventuels sur la surface.

2.3 Les procédés de fabrication des échantillons

2.3.1 La présentation des différentes configurations

Les procédés de fabrication d'échantillons de VO_2 ont été initiés par Sébastien Frenkel lors de sa maîtrise à l'INRS l'an dernier. En effet, il a présenté trois procédés différents, illustrés en Figure 2.17 qui utilisent comme substrat le quartz. Tous se basent sur un dépôt de VO_2 grâce à une ablation laser faisceaux croisés qui permet d'avoir la meilleure qualité de couche possible.

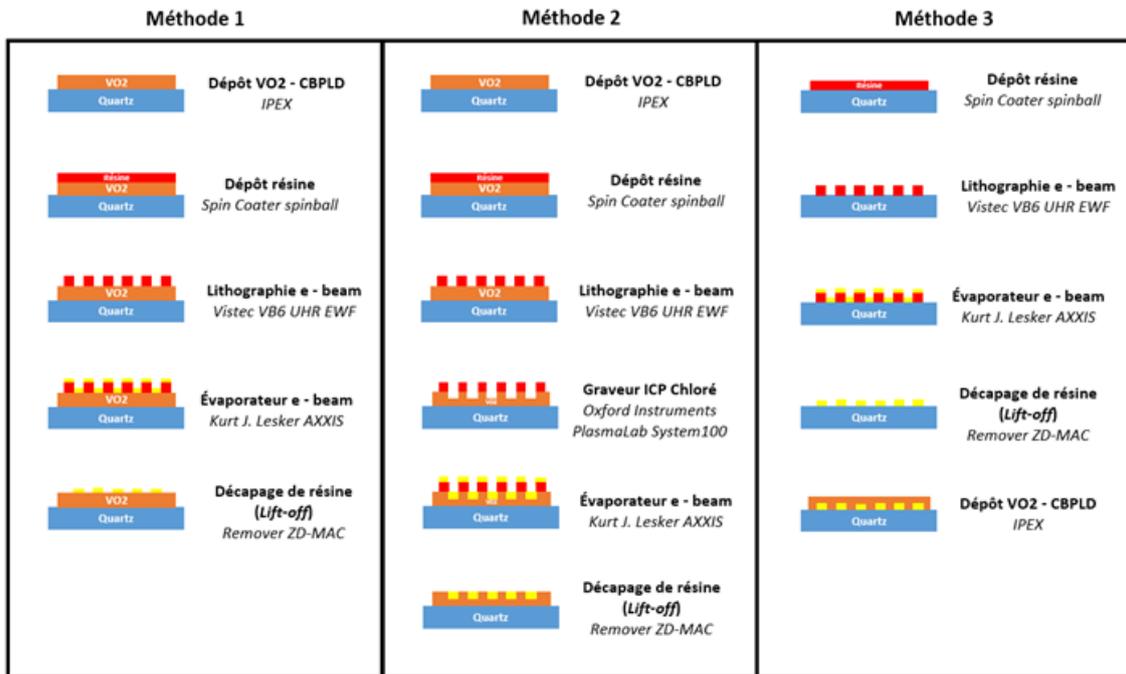


FIGURE 2.17 – Schéma résumant les différentes méthodes de déposition des nano objets en interaction avec le VO_2 sur un substrat de Quartz.

La première technique débute par une synthèse de VO_2 sur quartz. Puis, une lithographie électronique est réalisée. L'évaporateur permet de déposer des nanoparticules d'or. Enfin, un "lift-off" permet de retirer la résine restante. La seconde méthode présente une étape de gravure en supplément afin d'augmenter la surface d'interaction entre le VO_2 et les nanoparticules. Le dernier procédé consiste à réaliser la lithographie dans un premier temps avant de déposer les nanoparticules. Après le "lift-off", le dépôt de VO_2 permet de recouvrir entièrement les nanoparticules. La surface d'interaction entre le VO_2 et ces dernières est donc plus importante que pour la méthode 1.

Une dernière méthode a été proposée par Sébastien, mais il n'a pas pu tester cette configuration par manque de temps. Le principe est de reprendre la méthode 2 et de déposer une deuxième couche de VO_2 afin de venir recouvrir les nanoparticules comme le montre la FIGURE 2.18.

Pour résumer, cette quatrième configuration reprend le dispositif de la méthode 2, sur lequel une seconde couche de VO_2 est synthétisée.



FIGURE 2.18 – Méthode 4 des procédés de fabrication.

2.3.2 Les synthèses par ablation laser

Les dépôts de VO_2 par ablation laser double faisceau (CBPLD) s’effectuent toujours dans les mêmes conditions afin de pouvoir comparer les résultats que nous avons obtenus. En effet, des membres de l’équipe du professeur Chaker ont déjà travaillé sur l’optimisation du dépôt de VO_2 et ils ont noté que les paramètres indiqués dans le TABLEAU 2.1 sont ceux qui permettent d’obtenir la meilleure qualité de couche mince pour une épaisseur d’environ 110 nm.

Pression chambre	Fluence	Fréquence	Nombre de pulses	Pression gaz	T° substrat
2×10^{-5} Torr	3 J/cm^2	30 Hz	100 000 pulses	8mTorr O_2 32 mTorr Ar	507°C

TABLE 2.1 – Conditions de dépôt de VO_2 par ablation laser faisceaux croisés.

Ces paramètres sont ceux que nous utiliserons pour l’ensemble de nos synthèses de dioxyde de vanadium par ablation laser en faisceaux croisés.

2.3.3 Les caractérisations des échantillons

Après chaque étape du procédé de fabrication impliquant la modification des structures (synthèse de couches, gravure, etc.), il est nécessaire de vérifier que les propriétés du matériau sont celles attendues ou n’ont pas été affectées par l’étape. Auquel cas, il faut recommencer le processus. Ces vérifications aident à la reproductibilité de nos résultats.

Les mesures électriques

La mesure électrique dite mesure 4 pointes est la première caractérisation réalisée. Elle permet d’avoir des indices sur la présence de VO_2 ou non (grâce à la présence d’une transition de phases et d’une hystérésis).

Pour cela, il faut se baser sur des mesures de résistances ou de résistivités trouvées dans la littérature et vérifier que la forme de la courbe, les températures de transition ainsi que l’ordre du switch sont cohérentes avec nos résultats. Les deux courbes ci-dessous représente des mesures électriques. La FIGURE 2.19 est obtenue à partir de l’un de nos échantillons de VO_2 déposé avec une ablation double faisceau sur un échantillon de quartz. La FIGURE 2.20 est le résultat d’une synthèse par ablation laser sur un substrat de Si/SiO₂ [60].

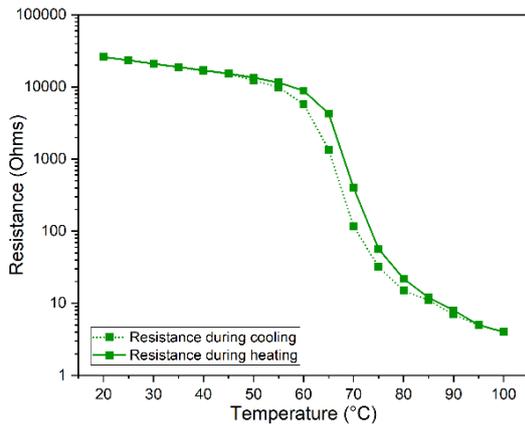


FIGURE 2.19 – Variation de la résistance pour un film de VO_2 .

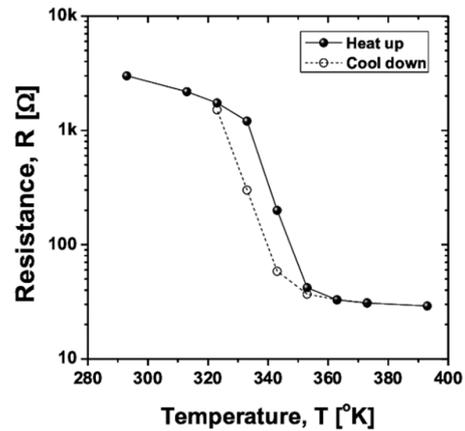


FIGURE 2.20 – Hystérésis en température de la résistance du film de VO_2 [60].

Le quartz est un matériau isolant alors que le silicium est conducteur. Par conséquent, nous verrons une contribution du Si dans les mesures, mais aucune venant du quartz. Cette implication du Si dans la mesure impose que la résistivité du matériau soit moindre en comparaison à notre échantillon. La différence n'est que d'un ordre de mesure. Dans notre cas, nous avons un switch de l'ordre de 3.8 pour du quartz alors que pour la mesure issue de la littérature, elle est de 2.5 environ. Notons, qu'un dépôt d'ablation laser simple faisceau réalisé au début du projet sur du Si/SiO₂ donnait un switch de 2.7 ce qui est tout à fait similaire aux études trouvées.

Dans les deux cas, la température de transition est proche de 68 °C pour la transition MIT et de 70°C pour la transition IMT. Nous pouvons donc dire que notre VO_2 est de bonne qualité.

Les mesures de diffraction par rayons X

Les mesures dites de diffraction par rayons X permettent de vérifier rapidement si le matériau en surface de l'échantillon est bien celui attendu. L'analyse a été effectuée sur le même échantillon que la caractérisation électrique. La FIGURE 2.21 représente le diagramme de diffraction entre 10 °C et 80 °C sur un échantillon de quartz. La FIGURE 2.22 provient de la littérature et représente des diagrammes pour différents ratios entre l'argon et le dioxygène.

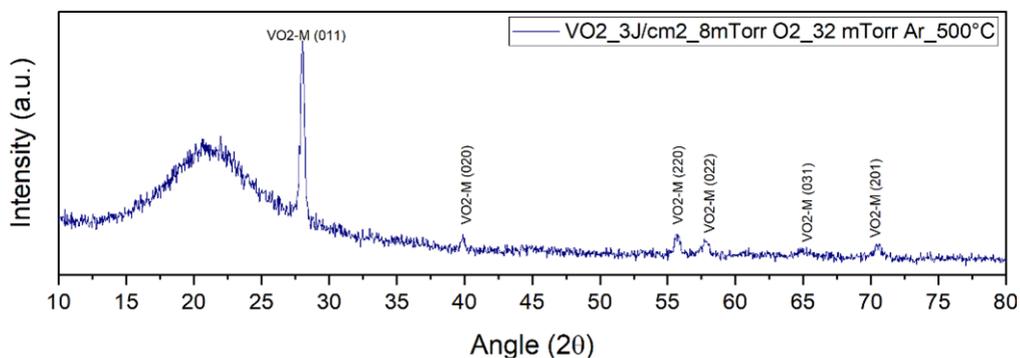


FIGURE 2.21 – Diagramme de diffraction d'un échantillon de VO_2 sur du quartz.

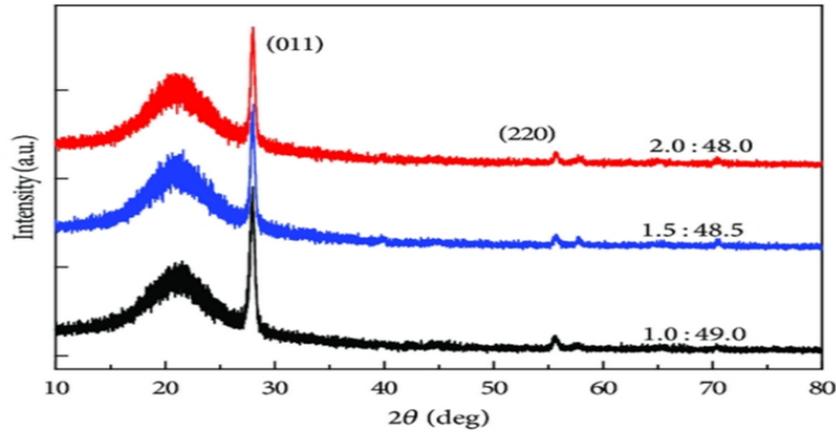


FIGURE 2.22 – Spectres XRD pour les films VO_2 déposés à différents ration O_2 Ar [61].

Les deux substrats utilisés sont en quartz, ce qui nous permet de comparer facilement les résultats. Nous remarquons rapidement que plusieurs pics sont en commun même si les ratios des gaz sont différents. En effet, le pic caractéristique du VO_2 à 27.9° est bel et bien présent et a la plus grande intensité (unité arbitraire). Trois autres pics sont visibles pour chacune des courbes, celles du VO_2 monoclinique (220) (022) et (201). Cela nous confirme que la surface de notre échantillon possède du VO_2 monoclinique.

Les mesures spectrophotoscopiques UV-Vis-NIR

Cette dernière caractérisation permet d'analyser les propriétés optiques du matériau. Nous réalisons ces mesures avec un spectrophotomètre UV-Visible-Proche IR. La FIGURE 2.23 correspond à l'analyse du même échantillon. La FIGURE 2.24 provient de la littérature [37] et a été réalisé sur un substrat de quartz.

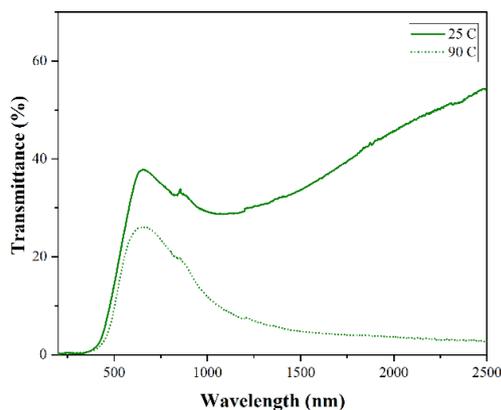


FIGURE 2.23 – Transmittance d'un échantillon de VO_2 sur du quartz.

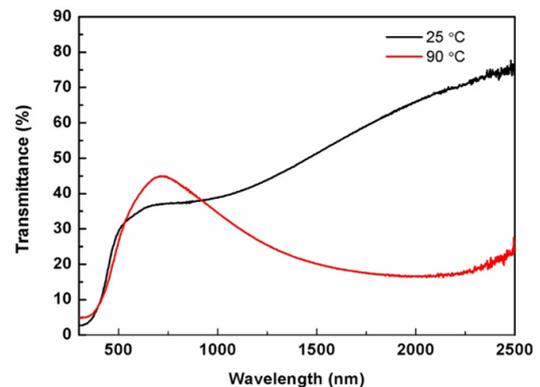


FIGURE 2.24 – Transmittance d'un film VO_2 préparé par pulvérisation magnétron DC avec recuit in situ [37].

Les deux analyses révèlent des résultats similaires. La transmittance issue de la littérature est meilleure d'environ 10%, probablement du fait de méthodes de synthèse différentes.

2.3.4 La lithographie

La lithographie UV

La lithographie UV est utilisée pour les tests préliminaires de la gravure. La photorésine est en effet moins onéreuse que l'électrorésine, de même que l'accès au laser pour dessiner le modèle est plus simple que pour le faisceau électronique.

Dans un premier temps, il est nécessaire de nettoyer les échantillons. Pour cela, ils sont placés dans un bain d'acétone pendant 5 minutes, puis dans un bain d'isopropanol pendant 5 minutes aussi. Ils sont ensuite séchés à l'azote avant d'être placés sur une plaque chauffante à 180 °C pendant quelques minutes, cela permet de retirer de la surface toute trace d'humidité et ainsi avoir une meilleure adhérence de la résine sur la surface de l'échantillon. La première résine que nous utilisons est la résine S1818G2 du groupe The Dow Chemical Company. La vitesse de rotation pour obtenir 2.5 µm de résine est de 2500 rpm. Ensuite, il s'ensuit une cuisson de la résine pour la fixer à 115 °C pendant 2 minutes. La seconde résine utilisée provient de la même famille : la S1805G2. Ce changement est dû à la nécessité d'avoir une épaisseur de résine moindre. La vitesse de rotation pour obtenir environ 760 nm d'épaisseur est de 2000 rpm et 3000 rpm pour une épaisseur aux alentours de 615 nm. La cuisson est la même. L'échantillon subit ensuite l'exposition aux UV.

La dernière étape est le développement de la résine. Comme il s'agit de résines du même groupe, les polymères sont semblables, seule la viscosité de la résine est différente. Cela implique qu'il sera similaire. Pour cette étape, les échantillons sont placés dans la base MF319 pendant 120 secondes pour la résine S1818G2 et pendant 90 secondes pour la résine S1805G2.

Ensuite, après séchage de l'échantillon, il est nécessaire de vérifier au microscope optique que l'ensemble de la résine exposée au laser a été éliminée des profils. Si ce n'est pas le cas, il faut remettre l'échantillon dans la base une dizaine de secondes à la fois. Une fois la résine éliminée, l'échantillon doit être placé dans de l'eau déionisée, ce qui permet de stopper la réaction.

La lithographie électronique

La lithographie électronique est utilisée pour préparer des échantillons de bonne qualité. À la fin des projets, l'objectif est d'avoir un procédé optimisé avec cette lithographie. Dans un premier temps, les échantillons sont nettoyés avec des bains d'acétone et d'isopropanol de 5 minutes chacun avant d'être mis sur la plaque chauffante. La résine déposée ensuite est la ZEP 520 DR1 du groupe Zeon Corporation. Pour pouvoir déposer aux alentours de 600 nm de résine électrosensibles, la vitesse paramétrée est de 1800 rpm. La cuisson de la résine est effectuée à 180 °C pendant 5 minutes. Puis, il est nécessaire de déposer environ 15 nm de chrome afin de dissiper les charges de la résine. Ce dépôt de chrome est permis par la technique de pulvérisation cathodique en DC. Notons que le gaz inerte utilisé est de l'argon. Les paramètres de dépôt sont indiqués dans le TABLEAU 2.2.

Pression gaz	Température	Puissance	Taux de dépôt	Epaisseur	Durée
4 mTorr	Ambiante	120 W	0.13 nm/s	15 nm	2 minutes

TABLE 2.2 – Conditions de dépôt de chrome par pulvérisation cathodique.

Il est ensuite nécessaire de vérifier aux microscopes optique et électronique que l'ensemble de la résine exposée a été éliminée avant de stopper la réaction de la résine avec de l'eau.

2.3.5 Le nettoyage post-développement avec un décapage par plasma

Lors de la préparation des échantillons pour les dépôts par évaporation électronique, les échantillons sont régulièrement placés pour un décapage par plasma afin d'éliminer de la surface de l'échantillon tout contaminant organique, y compris les polymères. Dans notre cas, l'instrument utilise des ions oxygène réactifs pour venir graver légèrement la résine. Cette étape permet ainsi d'éliminer la présence de la résine au fond des profils qui n'est pas partie lors du développement de la résine, qu'elle soit photosensible ou électrosensible. La mention dans la littérature de cette étape du processus de fabrication est régulièrement retrouvée [62, 63].

Après la lithographie et le développement des échantillons, nous obtenons grâce au microscope électronique les images suivantes (FIGURE 2.25 ET FIGURE 2.26).

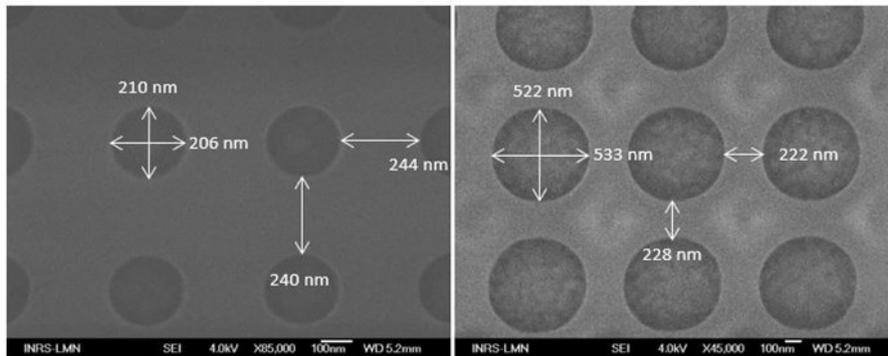


FIGURE 2.25 – Images SEM de la lithographie pour les zones 200 nm et 500 nm avant nettoyage.

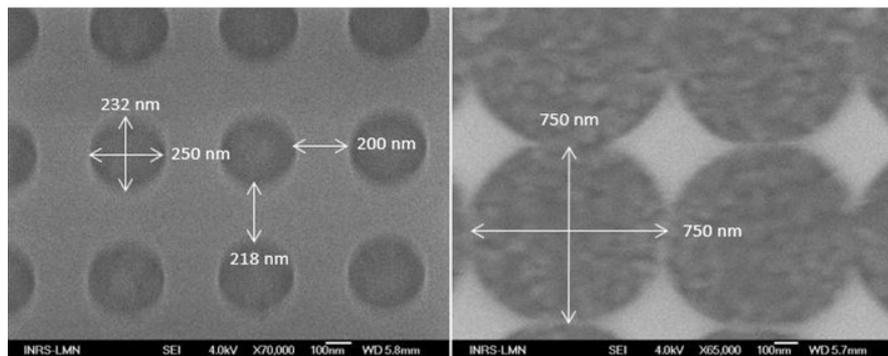


FIGURE 2.26 – Images SEM de la lithographie pour les zones 200 nm et 500 nm après nettoyage.

Nous pouvons facilement remarquer que les dimensions de chacune des zones ont changé après cette étape, fait d'autant plus visible pour la dernière zone du modèle. Il s'avère que les échantillons subissent une trop forte gravure de la résine et que cette dernière est à la fois verticale et horizontale, d'où l'augmentation des diamètres des nanodisques. C'est pour cette raison qu'après réflexion nous avons décidé de ne plus réaliser cette étape.

2.3.6 Le dépôt par évaporation

Avec l'évaporateur, nous déposons dans un premier temps une couche de chrome qui sert de couche d'accroche sur environ 4 nm. Puis, nous déposons une couche d'or d'environ 40 nm en variant le taux de dépôt du système. Cela permet au départ que les cinq premiers nanomètres soient déposés de façon uniforme à une vitesse 0.02 nm/s. Ensuite, après une vitesse de dépôt plus importante (0.05 nm/s sur 30 nm), nous le réduisons à nouveau sur les cinq derniers nanomètres pour contrôler au mieux l'exactitude de l'épaisseur.

Le "lift-off"

Si la résine déposée au préalable est photosensible, alors, le "lift-off" nécessite l'utilisation du solvant Microposit 1165 Remover du groupe Shipley. Si la résine est électrosensible, alors le solvant utilisé est le ZD MAC du groupe Zeon Corporation. Il est possible d'aider au "lift-off" en utilisant de légers ultrasons, une pipette ou encore en chauffant légèrement le contenant. Une fois le "lift-off" réalisé, il est important de vérifier que l'ensemble des particules métalliques a été éliminé sauf dans les motifs lithographiés grâce aux microscopes optique et électronique pour les motifs à l'échelle du nanomètre. Si c'est le cas, il faut stopper la réaction en mettant les échantillons dans de l'eau déionisée. Dans le cas contraire, il est possible d'utiliser le bain avec des ultrasons, à la puissance minimale pour aider le processus de retrait de la résine.

Avant que le processus soit déterminé comme reproductible, il est nécessaire de vérifier les images de microscopie pour être sûr que le "lift-off" soit complet (FIGURE 2.27).

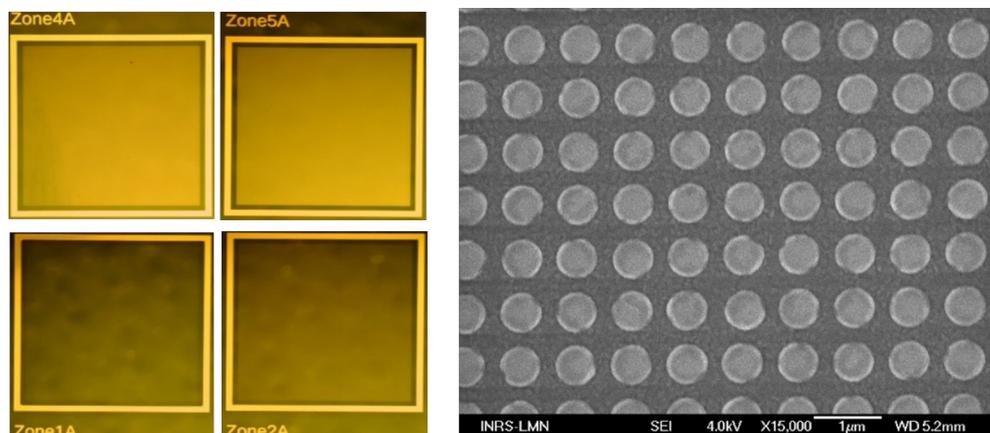


FIGURE 2.27 – Images MO et SEM après "lift-off".

Chapitre 3

GRAVURE DU DIOXYDE DE VANADIUM

Dans ce chapitre est présenté l'étude de la gravure du dioxyde de vanadium. L'objectif est de pouvoir contrôler une gravure sur 40 nm de profondeur, ce qui correspond à la hauteur de nos plots d'or, les couches minces de VO_2 ayant une épaisseur d'une centaine de nanomètres.

3.1 L'introduction à la gravure

3.1.1 Les caractéristiques de la gravure

La gravure est un transfert de motifs à un matériau sous-jacent, les motifs étant produits sur une résine ou d'autres matériaux. Elle peut se faire à l'aide d'un plasma. Un plasma est la quatrième état de la matière et est constitué entre autres de particules chargées, électrons et ions positifs, dans des proportions qui permettent que le milieu soit globalement neutre. Un plasma est un milieu collisionnel et est classé en deux grandes catégories selon son degré d'ionisation δ :

$$\delta = \frac{n}{n_0 + n} \quad (3.1)$$

où n_0 est la densité de neutres et n la densité d'espèces (électronique ou ionique).

Les réacteurs à gravure se divisent en deux grandes catégories : les réacteurs à décharges capacitatives (plasma RIE pour Reactive Ion Etching) et les réacteurs plasmas de haute densité.

Dans le premier cas, l'énergie et la densité des ions sont fortement couplées et dépendent de la puissance RF appliquée. Par conséquent, le principal désavantage est qu'il est difficile de travailler avec une forte densité d'ions, mais dont l'énergie de bombardement n'est pas trop élevée (pour limiter les dégâts en surface).

Dans le second cas, le plasma a un degré d'ionisation plus important et il est produit entre autres, soit par un couplage inductif, soit via une résonance cyclotronique électronique. La densité d'ions dépend de la puissance RF. Par contre, l'énergie des ions peut être contrôlée indépendamment par la polarisation du substrat.

Dans un réacteur plasma à couplage inductif (ICP pour Inductively Coupled Plasma), de nombreux paramètres peuvent être variés afin d’optimiser les caractéristiques du plasma en fonction du matériau à graver.

Le premier paramètre est le mélange de gaz réactifs dans le réacteur (e.g. fluor, chlore, etc.) dont l’interaction avec le matériau résulte en des produits volatils. Les autres paramètres sont la pression du gaz, la puissance RF, la tension de polarisation, la température du substrat, etc.

La pression a un rôle sur l’efficacité de la gravure. En effet, la recombinaison des espèces est proportionnelle à la puissance dans le réacteur. Une augmentation de la pression conduit à une diminution du libre parcours moyen des ions, ce qui implique une augmentation de la fréquence de collision des ions [42].

La vitesse de gravure est directement proportionnelle à l’énergie des ions (donnée par la tension de polarisation). Plus l’énergie des ions est importante, plus la gravure sera anisotrope. Toutefois, il faut limiter l’énergie pour diminuer l’apparition des défauts sur la surface gravée.

La puissance ICP permet de contrôler le flux d’ions et la concentration d’espèces réactives. La production de radicaux est donc plus efficace et une plus forte interaction avec la surface à graver apparaît alors [42].

Parmi les paramètres de gravure à optimiser, notons la vitesse de la gravure et la qualité du profil (dimensions, angle, rugosité, etc.).

Un autre paramètre est la sélectivité. En effet, il faut veiller à ce que la résine servant de masque ne soit pas trop attaquée lors de la gravure [64].

3.1.2 Les différents types de gravure de dioxyde de vanadium

Les études de la gravure se concentrent sur trois techniques différentes : la gravure ICP à base de gaz fluoré, la gravure ICP à base de gaz chloré ainsi que la gravure liquide à base d’acide.

La gravure à base de fluor

La première technique étudiée concerne la gravure ICP à base de gaz fluoré. A date, peu de recherches ont été menées sur la gravure de VO_2 par ce type de mélange. Toutefois, nous avons trouvé un mélange expérimenté par le groupe de R. McGee en 2019 [65]. Les paramètres de ce mélange sont présentés dans le TABLEAU 3.1.

Puissance RF	T° substrat	Proportion gaz	Pression gaz
[65] 200 W	10°C	25 sccm CHF_3 , 40 sccm de CF_4 et 4 sccm O_2	30 mTorr

TABLE 3.1 – Conditions de gravure de VO_2 par un gaz fluoré.

Les conditions décrites montrent que cette expérience utilise des fluorocarbones (C_xF_y). Ils permettent de passer les parois gravées par polymérisation.

Le phénomène de passivation permet de déposer sur la surface des matériaux une couche de protection, le plus souvent contre les attaques chimiques isotropes lorsque le procédé chimique est prédominant [64]. Il est possible de passiver la surface simplement en utilisant un mélange gazeux qui contient l'élément passivant polymérisant. Il peut s'agir du carbone obtenu par la dissociation de fluorocarbones (CH_2F_2 , CH_3F) [66]. De meilleurs profils au niveau des parois sont obtenues lors de l'utilisation de la passivation, car la gravure latérale est limitée du fait que les espèces réactives n'y ont pas accès [67].

Toutefois, du fait de l'utilisation d'un plasma riche en carbone, il faut prendre en compte la contamination croisée. Il peut s'agir du dépôt d'éléments carbonés sur les parois de la chambre ou même sur la surface de la couche mince. Pour éviter ces contaminations, il est nécessaire de réaliser un processus de nettoyage sans Wafer à base d' O_2 pour éliminer les polymères de carbone déposés sur les parois [68]. Ainsi, les atomes de carbone seront éliminés sous forme de CO_2 [69].

Une autre technique envisageable est le procédé Bosch, à condition de réduire la puissance ICP. Elle est en effet de l'ordre de 3000W pour ce procédé, contre une centaine de watts pour la gravure ICP [69]. A la base, il s'agit d'une technique pour graver le Silicium mais elle a l'avantage d'alterner des mélanges SF_6 et C_4F_8 , ce qui passive à chaque cycle les parois de la gravure. Nous pouvons utiliser cette expérimentation en tant que pseudo-procédé Bosch, en utilisant simultanément du SF_6 et C_4F_8 [69]. Toutefois, ce procédé n'a pas été utilisé par manque de temps.

La gravure à base de chlore

La seconde technique de gravure est basée sur l'utilisation d'un mélange gazeux chloré. La littérature est un peu plus riche en informations sur la gravure de notre matériau thermochrome [70–72]. Des exemples de mélanges sont indiqués dans le TABLEAU 3.2.

Puissance RF	Puissance ICP	T° substrat	Proportion gaz	Pression gaz
[70] 150 W	200-700 W	30°C	75 sccm Ar et 25sccm Cl_2	15 mTorr
[72] 100 W	500 W	80°C	6sccm Cl_2 , 6 sccm H_2 et 9 sccm Ar	5 mTorr

TABLE 3.2 – Conditions de gravure de VO_2 par un gaz chloré.

Le bombardement ionique implique la destruction des liaisons V-O, ce qui permet l'interaction chimique des atomes de Cl avec V, et la pulvérisation de VCl_2 et/ou VCl_3 [70].

La gravure au Chlore semble être un meilleur choix. La raison de ce choix est la volatilité des chlorures de vanadium. Étant plus volatils que les fluorures, ils seront éliminés plus facilement du réacteur, ce qui limite la contamination de la surface à graver et du réacteur. Cette chimie fait partie de celles qui ont une sélectivité plus élevée pour les substrats Si [71].

Il est possible d'ajouter dans le réacteur un gaz neutre tel que du diazote N_2 . Il favorise la gravure physique (et donc l'anisotropie), ce qui protège les parois du profil [73].

La gravure liquide à base de graveur de chrome

Une solution liquide à base de chrome peut être utilisée afin de graver le VO_2 . La technique consiste en l'utilisation d'un bain d'acide dans lequel l'échantillon est déposé pendant un certain temps. De nombreux jeux de paramètres existent puisqu'il est possible de faire varier la dilution ou encore la durée du bain, comme le résume le TABLEAU 3.3, réalisé par A. Joushaghani lors de sa thèse [72].

Solution de gravure	Contrôle du temps de gravure	Efficacité	Durée
1 : 100 – Cr : H2O	Excellent et lent	Moyenne	8.5 minutes
1 : 10 – Cr : H2O	Excellent et moyen	Moyenne	Non précisé

TABLE 3.3 – Solutions pour la gravure liquide de VO_2 à base d'acide graveur de chrome [72]

Pour une meilleure compréhension des différents éléments du tableau, il convient de préciser qu'une gravure est considérée contrôlée si elle a donné lieu à une gravure directionnelle et a diminué progressivement l'épaisseur du film de VO_2 . Le taux de gravure indiqué correspond à la rapidité mise par le processus pour retirer 180 nm de VO_2 . Une efficacité faible signifie que le film n'a pas vraiment été gravé et une efficacité moyenne, que la couche de VO_2 a été gravée progressivement [72].

3.2 La procédure expérimentale de gravure

3.2.1 Le choix des substrats et la synthèse de dioxyde de vanadium

L'optimisation d'un processus de gravure demande un grand nombre de tests pour affiner le jeu de paramètres idéal. Il requiert aussi l'accès à un grand nombre d'échantillons. Notre travail sur la gravure s'est donc effectué en deux temps. Tout d'abord, il s'agit de tester des mélanges rapportés de la littérature sur des échantillons synthétisés sur du silicium. Ce matériau se coupe aisément avec une mine de diamant, ce qui facilite l'accès à des vues en section par microscopie électronique à balayage. Ces tests préliminaires sont effectués sur des dépôts de VO_2 synthétisés grâce à un système d'ablation laser simple faisceau. La qualité de la couche mince est certes moindre, mais la technique produit rapidement un grand nombre d'échantillons. Dans ce cas, la lithographie est réalisée sur une résine photosensible. Dans un second temps, des couches minces de meilleure qualité sont synthétisées grâce au système d'ablation laser faisceaux croisés. Ainsi, une fois que les paramètres de gravure optimisés, il sera possible de les tester sur une couche de VO_2 d'excellente qualité et, dans ce cas, la lithographie est électronique.

3.2.2 La conception des motifs à graver pour la lithographie UV

La lithographie UV utilise la méthode d'écriture directe avec le laser. Il est donc nécessaire de concevoir les motifs à graver dans la résine. Les seules contraintes dans la création du design est d'obtenir un fichier de CAO (conception assistée par ordinateur) sous extension GDS, pour la compatibilité avec le logiciel du laser ; et que la taille des lignes soit compatible avec la résolution du laser. KLayout est un logiciel gratuit qui remplit les critères demandés.

Après plusieurs heures d'autoformation sur le logiciel, un premier design pour le laser a été créé, comme présenté dans la FIGURE 3.1.

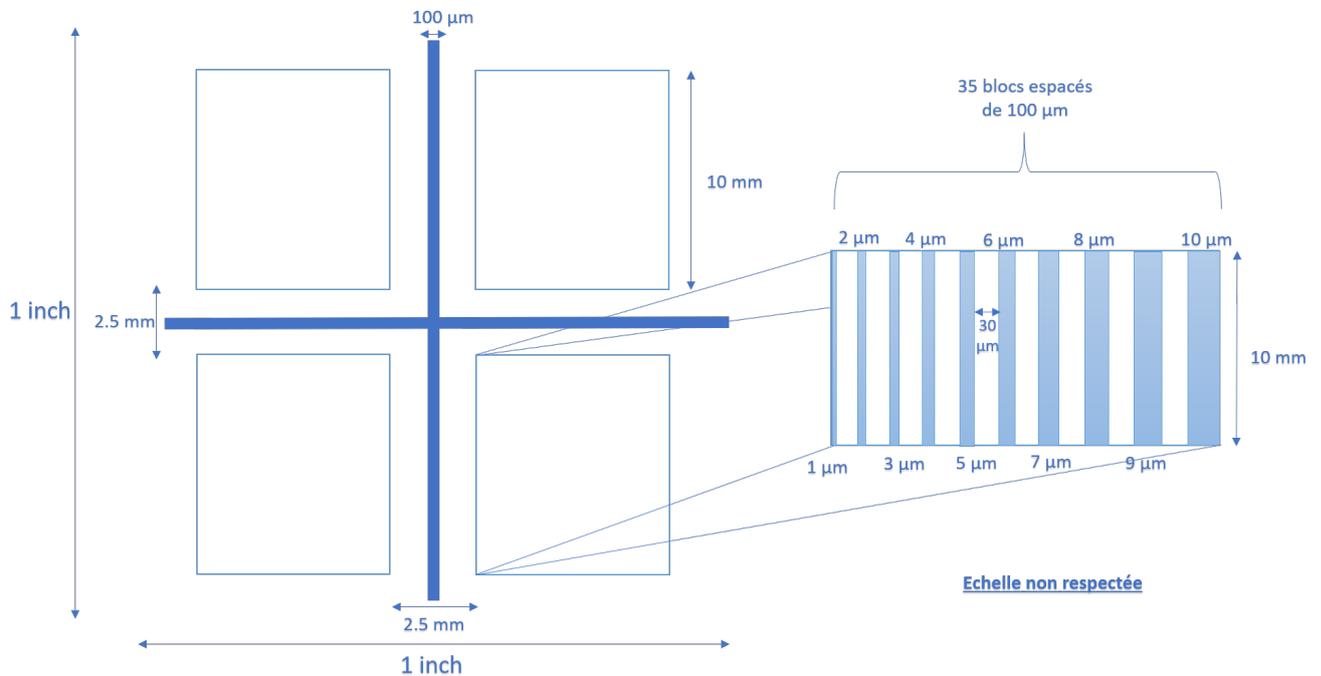


FIGURE 3.1 – Schéma représentant le design créé pour l'écriture laser.

Ce modèle se divise en quatre parties, ce qui nous permet de faire quatre tests par échantillons de 1 pouce par 1 pouce. Un repère de séparation est ajouté pour faciliter la coupe à la mine de diamant. Dans chaque quart, il y a des blocs espacés chacun de 100 µm et dans chaque bloc, il y a plusieurs largeurs de lignes (entre 1 et 10 µm). Le modèle laisse 5 mm de marge aux différentes extrémités pour s'affranchir du problème d'uniformité de la résine dans les coins.

Après le développement des échantillons, il est important de les observer au microscope optique afin de s'assurer que l'ensemble de la résine exposée a été éliminée. Les images de la FIGURE 3.2 sont issues du microscope optique.

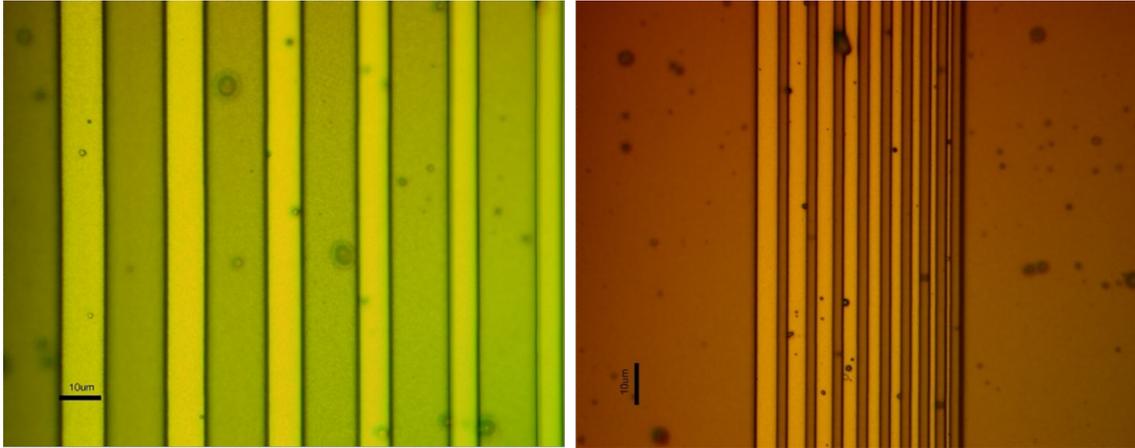


FIGURE 3.2 – Images MO après développement de la résine au laser.

Les lignes apparaissent distinctement, avec les dimensions préconçues sauf pour les plus petites dimensions, où la taille correspond à la résolution du laser.

Un échantillon de VO_2 lithographié a visualisé au microscope électronique afin d'observer le profil des lignes avant gravure (FIGURE 3.3).

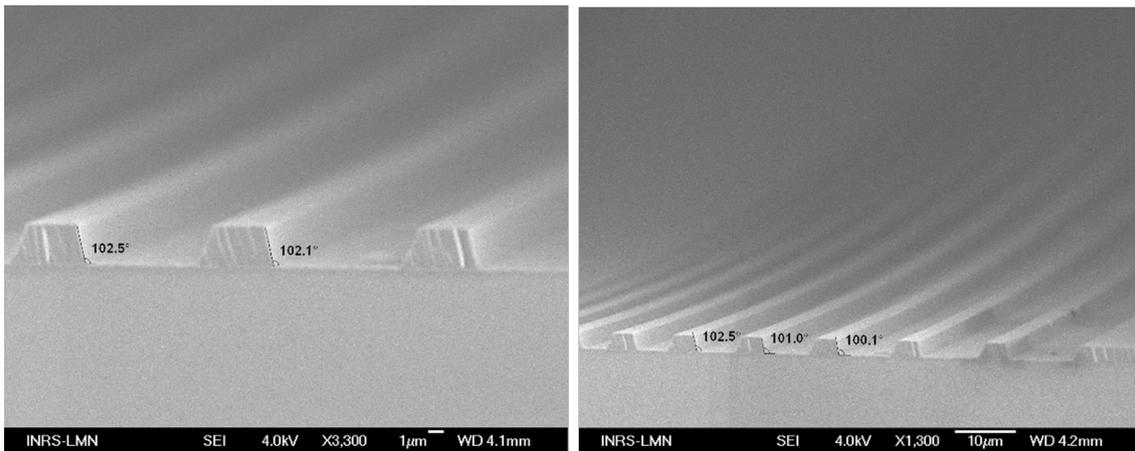


FIGURE 3.3 – Images MEB du profil des lignes du modèle laser.

Sur la figure ci-dessus, les plus petits angles obtenus sont aux alentours de 100-103°. Il faut donc nous attendre à ne pas avoir d'angles de valeur moindre après le procédé ICP.

3.2.3 La conception des motifs à graver pour la lithographie électronique

Une fois que le processus de gravure a été optimisé sur une lithographie UV, il faut tester les mélanges retenus sur une lithographie électronique. Cette partie est d'autant plus importante que les applications envisagées sont à l'ordre nanométrique.

Le modèle de lithographie électronique est présenté sur la (FIGURE 3.4).

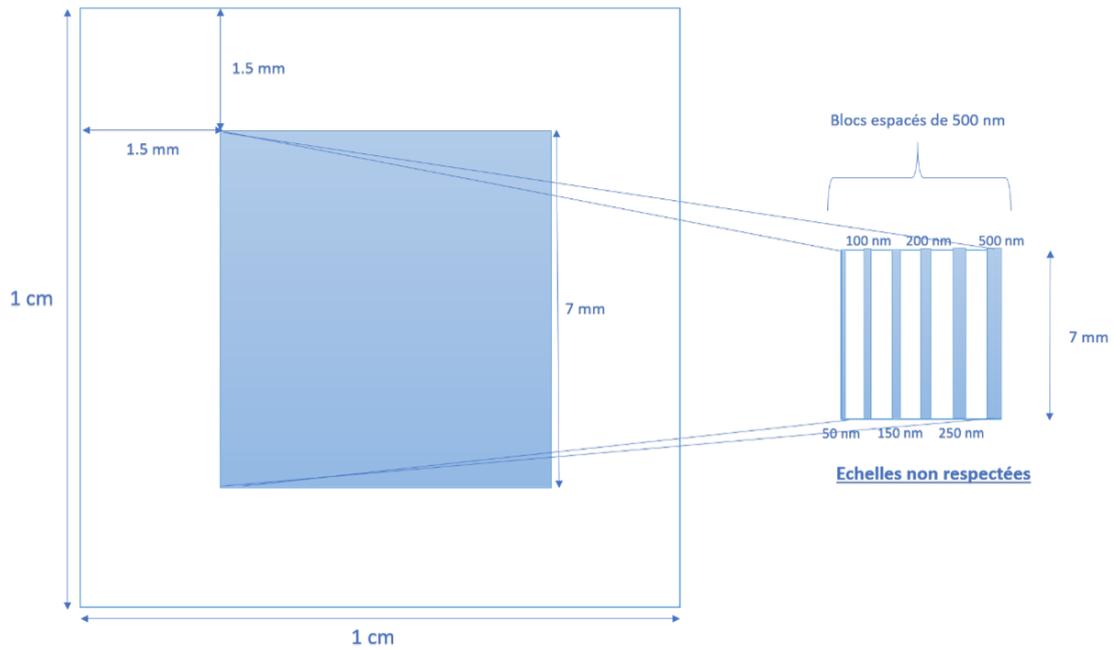


FIGURE 3.4 – Schéma représentant le design créé pour la lithographie électronique.

La fabrication de nos dispositifs utilisera des motifs de lithographie précis : des nanodisques. Toutefois, pour l'optimisation du processus de gravure, les tests sont effectués sur des motifs de lignes de 50 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm, 250 nm et 500 nm, séparées chacune d'un espace interligne de 0.5 μm . La raison de cet espace est qu'il permet d'avoir un rapport d'aspect lignes / interlignes supérieur à 2.5, ce qui en principe évite l'effondrement de la résine. Ces différentes dimensions de lignes permettent quant à elles de vérifier le taux de gravure et les profils pour différentes tailles. Comme pour la lithographie UV, nous avons pris en compte la non-uniformité de la résine dans les coins de l'échantillon.

Une fois l'exposition au faisceau d'électrons et le développement de la résine effectués, nous observons le résultat par microscopie électronique (FIGURE 3.5).

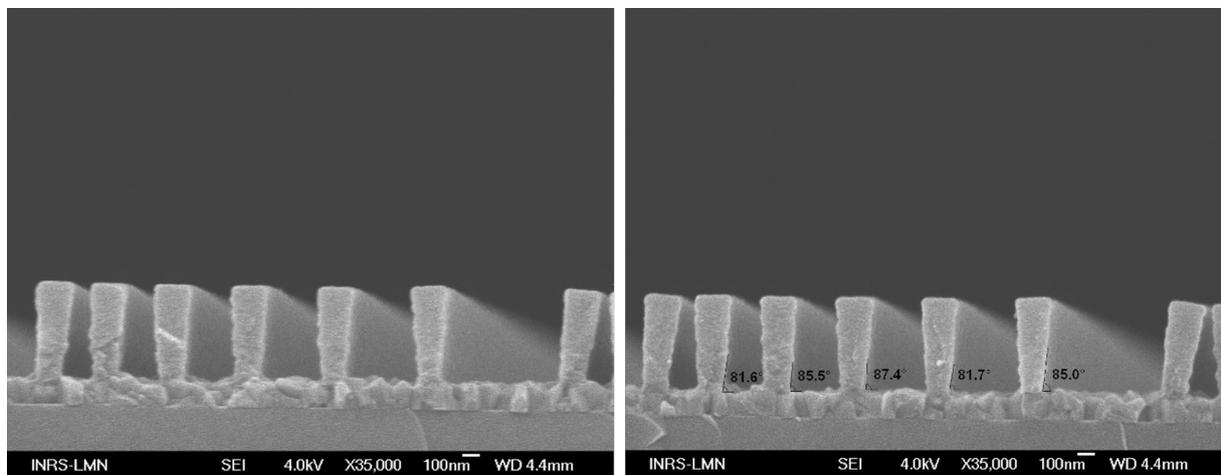


FIGURE 3.5 – Images MEB du profil des lignes du modèle électronique.

L'analyse des profils après la lithographie indique une épaisseur de résine de 530 nm et une épaisseur de VO_2 d'environ 150 nm. Ces images révèlent notamment qu'il y a un problème de rapport d'aspect entre l'épaisseur de notre résine et les largeurs de nos lignes. C'est donc pour cette raison que la résine précédant la ligne de 50 nm s'effondre presque systématiquement. La largeur de la résine à la base est plus fine qu'au sommet du profil, ce qui donne des angles inférieurs à 90° . Par la suite de nouveaux réglages de dose ont été effectués et ont corrigé ces défauts.

3.3 La gravure ICP à base de fluor

La littérature fournit des mélanges pour la gravure du VO_2 par un gaz au fluor. Pour autant, cela ne signifie pas qu'ils sont adaptés au système de gravure, ni même que la matière à graver sera réactive et encore moins que la sélectivité avec la résine sera bonne. Le jeu de paramètres sur lequel nous nous basons est indiqué dans le TABLEAU 3.1. Nous remplaçons l' O_2 par de l'argon, gaz neutre qui favorise la gravure physique. L'ensemble des expérimentations testées pour la gravure au fluor est présenté dans l'annexe 1.

Les résultats sur lithographie UV

La gravure au fluor débute avec des tests sur du VO_2 de qualité moyenne, après une lithographie UV. La démarche consiste à varier les différents paramètres pour confirmer les effets observés dans la littérature. Les premières caractérisations par microscopie électronique n'ont pas donné d'images de bonne qualité. Par la suite, nous avons repris les échantillons gravés pour notamment déterminer les taux de gravure. Suite aux différentes expérimentations, nous sélectionnons les trois meilleurs mélanges de gravure de VO_2 à base de fluor. Les angles après l'écriture laser étant d'environ $100-105^\circ$, il sera donc difficile d'atteindre des angles inférieurs.

La FIGURE 3.6 ci-dessous représente les images SEM pour le mélange H.

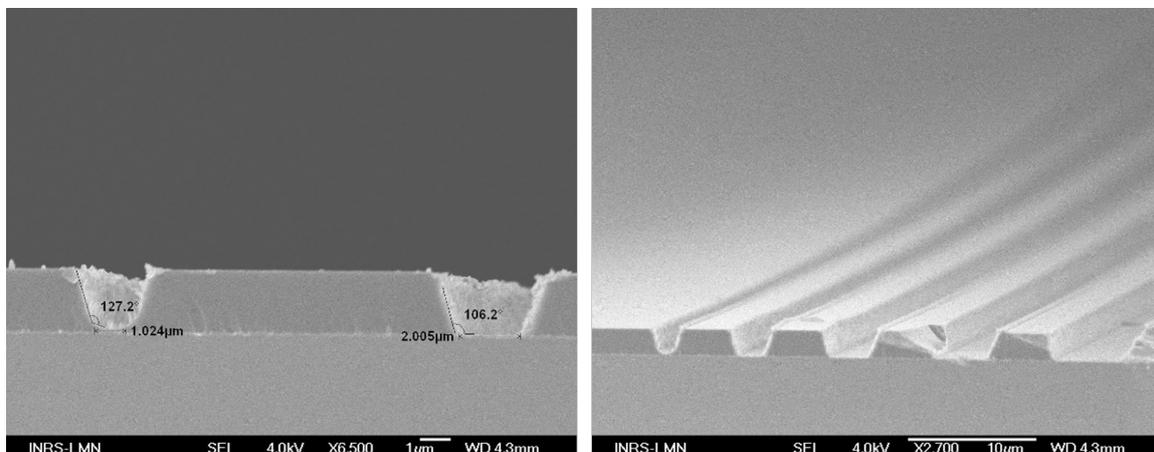


FIGURE 3.6 – Images SEM du profil des lignes - Mélange H à base de fluor.

Ce premier mélange permet d'obtenir des angles aux alentours de 106° pour les plus aigus, et d'environ 112° pour les plus grandes dimensions de lignes. Le taux de gravure du VO_2 est ici d'environ 19 nm/min.

Le second mélange est le mélange I. Le flux de CHF_3 est augmenté à 50 sccm pour tenter d'observer les effets que cela pourrait avoir. Les profils sont montrés dans la FIGURE 3.7.

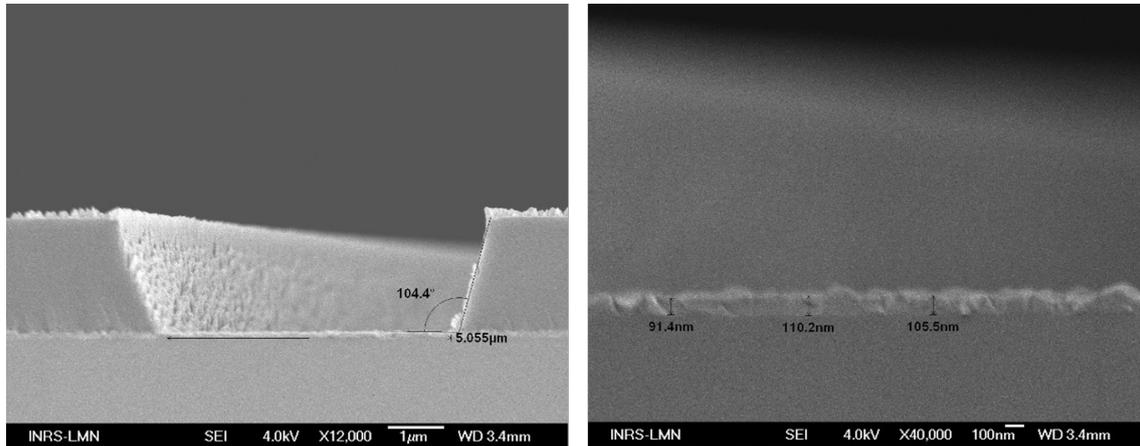


FIGURE 3.7 – Images MEB du profil des lignes - Mélange I à base de fluor.

Cette variation du flux de CHF_3 ne montre pas de réels changements au niveau des angles des profils, qui restent entre 104° et 107° . Nous pouvons donc en conclure que cette augmentation de la part de gravure chimique ne suffit pas à impliquer une variation des angles moyens. Le taux de gravure pour ce second mélange est donné à environ 22 nm/min. Ce qui, en soi, est relativement proche de la valeur obtenue pour le mélange I et peut être compris dans la marge d'erreur.

Le dernier mélange sélectionné est le mélange K. La grande différence avec les précédents est qu'il ne présente que deux gaz différents, de l'argon et du trifluorométhane. Les images MEB sont les suivantes (FIGURE 3.8).

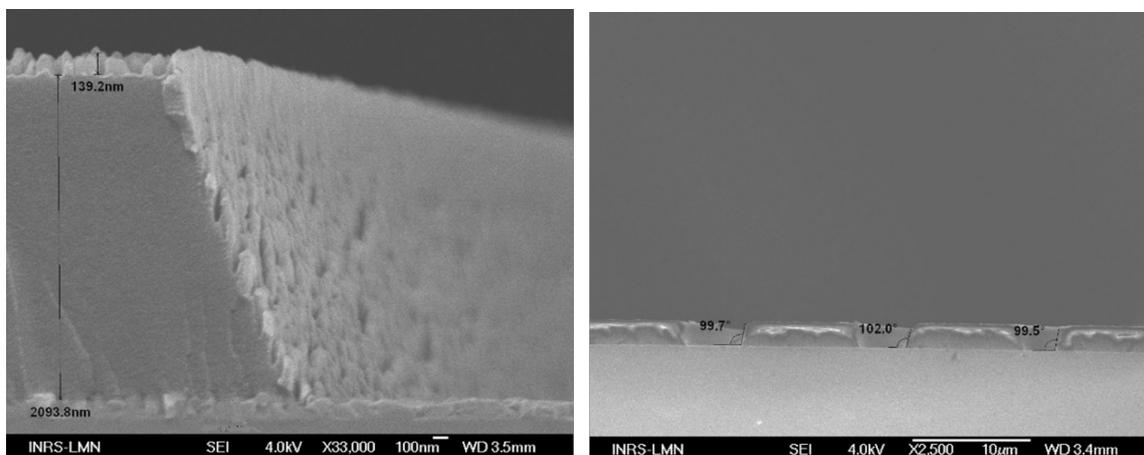


FIGURE 3.8 – Images MEB du profil des lignes - Mélange K à base de fluor.

Ces images mettent en avant des angles de profils plus aigus qu'auparavant, probablement dû à la forte diminution de la contribution de la gravure chimique, qui est isotrope et donc à une part de gravure physique plus importante. De plus, ce changement de mélange implique une forte baisse du taux de gravure qui se situe maintenant aux alentours de 5 nm/min.

Les images qui suivent sont celles qui correspondent au mélange A. La FIGURE 3.9 est obtenue pour un temps de gravure de 10 min, la seconde image étant un zoom dans un profil.

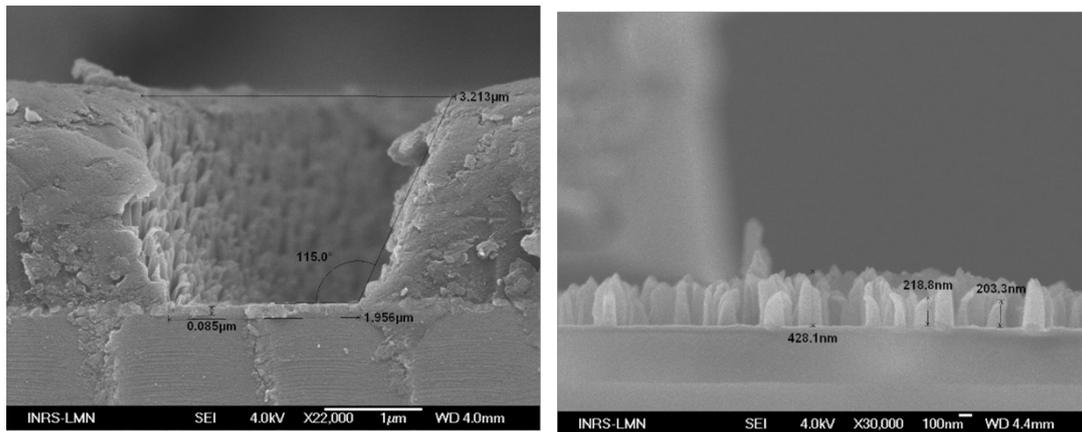


FIGURE 3.9 – Images MEB du profil des lignes - Mélange A à base de fluor (10 min).

La première image montre de façon distincte le phénomène observé sur toutes les images de gravure à base de fluor : la résine semble réagir de façon importante, elle se décompose en filaments. Ces filaments peuvent atteindre des hauteurs de 500 nm et sont même retrouvés dans certains profils de gravure sur le VO_2 . Ils contaminent donc notre surface à graver. À ce moment, il est difficile de savoir si ces filaments et cette réactivité de la résine sont à attendre ou s'il s'agit d'un mauvais conditionnement de notre chambre de gravure.

La durée de gravure est augmentée à 16 min pour tenter de comprendre d'où viennent ces filaments. Les résultats sont illustrés dans la FIGURE 3.10.

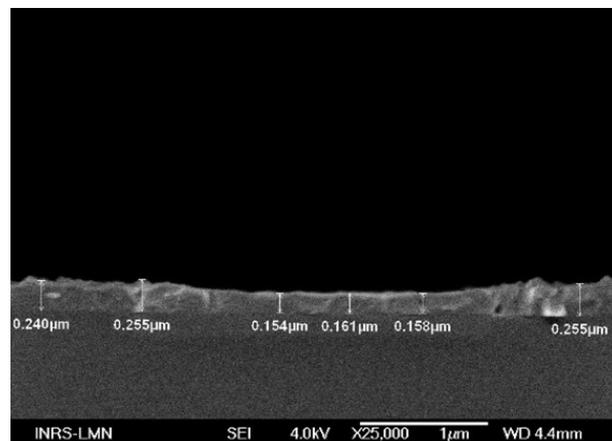


FIGURE 3.10 – Images MEB du profil des lignes - Mélange A à base de fluor (16 min).

Il n'y a plus aucune résine apparente. Elle a donc été gravée entièrement alors que l'épaisseur du VO_2 en elle-même a à peine diminué. La sélectivité avec la résine est donc mauvaise.

Ce premier travail sur la gravure a permis d'établir une démarche claire pour optimiser un processus de gravure. Même s'il n'a pas abouti à des résultats concrets, il a mis en avant l'importance de prendre en compte la réactivité de la résine avec le mélange de gaz.

3.4 La gravure ICP à base de chlore

La démarche à suivre pour la gravure ICP du VO_2 à base de gaz chloré est la même que celle pour le fluor. Autrement dit, nous testons en premier lieu les mélanges trouvés dans la littérature (voir le TABLEAU 3.2) sur des couches de VO_2 synthétisée en simple faisceau, puis nous modifierons les différents paramètres jusqu'à l'obtention de profils de gravure droits et d'un bon contrôle de la vitesse de gravure. Les meilleurs mélanges pourront être testés sur une lithographie électronique. Puisque la littérature indique que les mélanges à base de chlore génèrent moins d'éléments volatils que le fluor [71], nous espérons que les mélanges chlorés ne créeront pas de filaments. Les différents paramètres testés sont indiqués dans le tableau en Annexe 2.

Les résultats obtenus sur lithographie UV

La gravure au chlore débute avec des tests sur du VO_2 de qualité moyenne, après une lithographie UV. Dans un premier temps, nous faisons varier les puissances entrant en jeu dans le processus de gravure (puissances ICP et RF). En effet, nous avons vu que la puissance ICP permet de modifier la densité d'ions présents dans le plasma, alors que la puissance RF influe sur l'énergie de ces ions. Deux puissances ICP distinctes sont testées : 200 W (mélange A) et 600 W (mélange B). Les deux images de la FIGURE 3.11 représentent les profils obtenus pour un mélange de gaz composé à 75 sccm d'Ar, 25 sccm de Cl_2 , une puissance RF à 150W.

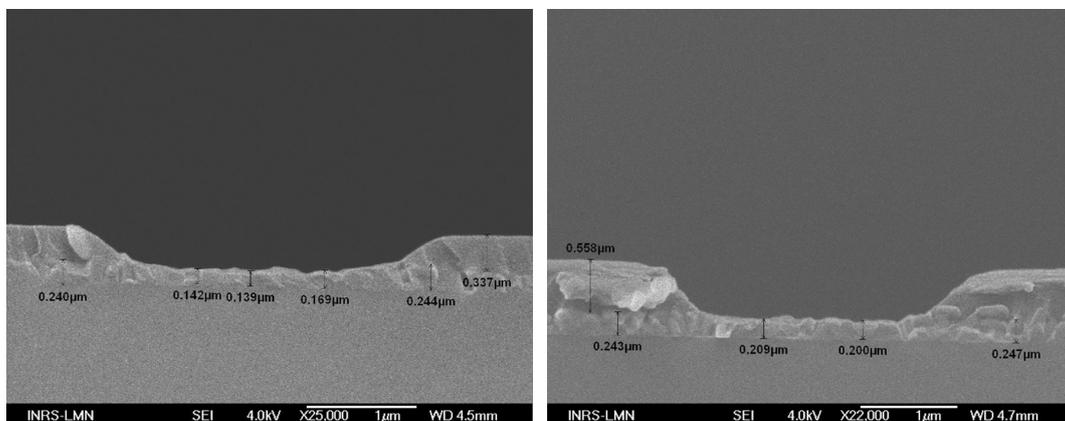


FIGURE 3.11 – Images MEB du profil des lignes - Mélange A (à droite) et mélange B (à gauche) à base de chlore.

Ces premières images MEB montrent des taux de gravure et des angles de profils différents. En effet, pour une plus grande puissance ICP, l'angle de gravure augmente et atteint les 140° . Cela est dû au fait que l'augmentation de cette puissance ICP implique une augmentation importante de la densité des ions présents dans la chambre. Pour autant, puisque la puissance RF n'est pas augmentée en parallèle, ces ions ne sont pas plus énergétiques et donc, par conséquent, ne sont pas plus contrôlés par le phénomène de gravure physique, qui veut des profils de gravure droits. Les taux de gravure ici varient entre 13 nm par min pour une puissance à 200W et 18 nm par min pour une puissance à 600W.

A première vue, nous n'obtenons pas de filaments pour les mélanges chlorés.

Étant donné que les divers résultats obtenus montrent un meilleur contrôle des taux et des profils de gravure pour une puissance ICP de 200W, l'étape suivante est de modifier la puissance RF de notre réacteur. La Figure FIGURE 3.12 représente le profil de gravure obtenu pour une puissance ICP à 200W, un flux d'Ar à 50 sccm et un flux de Cl_2 à 50 sccm pour différentes puissances RF (mélanges C et D).

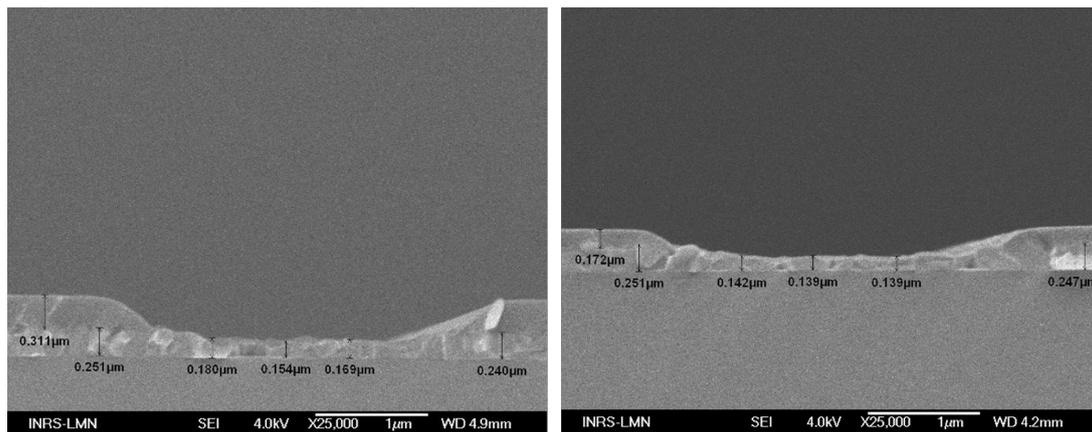


FIGURE 3.12 – Images MEB du profil des lignes - Mélange C (à gauche) et mélange D (à droite) à base de chlore.

Ce changement de puissance RF a eu un impact important sur la vitesse de gravure de la résine et VO_2 lui-même. Autrement dit, cela signifie que la sélectivité "mélange-résine" est différente. La sélectivité correspond au rapport entre la vitesse de gravure du matériau à graver et celle de la résine en surface [74] : la sélectivité pour une puissance RF de 200W est donc moindre que pour une puissance de 150W. Or, il est nécessaire qu'elle soit la plus grande possible. Plus généralement, le taux de gravure est plus faible avec une puissance moindre, ce qui est cohérent dans le sens où une augmentation de cette puissance donne plus d'énergie aux ions [75], ce qui les accélère selon la direction du champ électrique (verticale).

La FIGURE 3.13 représente les profils pour des mélanges de respectivement 75 sccm d'Ar - 25 sccm de Cl_2 (mélange A) et 25 sccm d'Ar - 25 sccm de Cl_2 (mélange G).

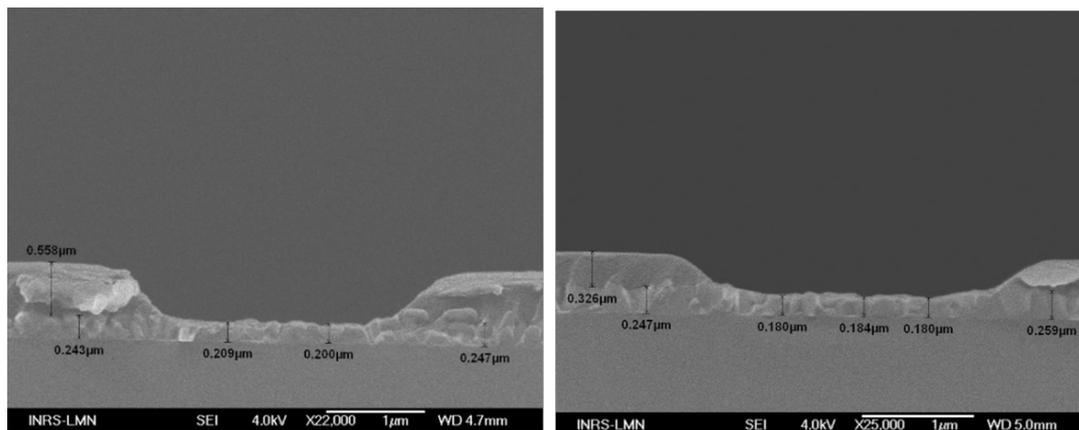


FIGURE 3.13 – Images MEB du profil des lignes - Mélange A (à gauche) et mélange G (à droite) à base de chlore.

La FIGURE 3.14 représentent les profils de gravure pour respectivement 50 sccm d'Ar – 50 sccm de Cl_2 (mélange C) et 50 sccm d'Ar – 25 sccm de Cl_2 (mélange F).

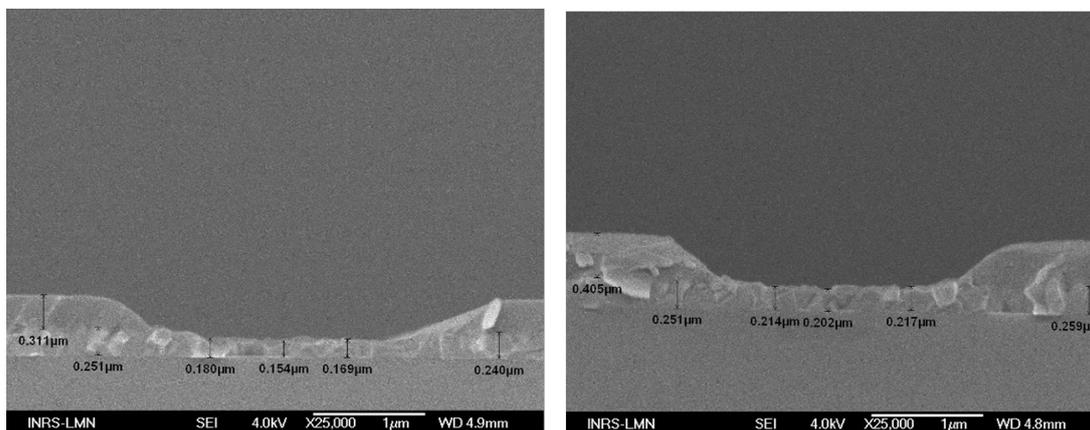


FIGURE 3.14 – Images MEB du profil des lignes - Mélange C (à gauche) et mélange F (à droite) à base de chlore.

D'après les FIGURES 3.13 et 3.14, il semble qu'augmenter le flux de Cl_2 implique des angles plus obtus. La gravure chimique est ici favorisée, et, puisqu'elle est isotrope, les profils sont moins bons [50]. C'est tout le contraire d'une augmentation du flux d'Ar, favorisant l'accélération verticale des ions, qui implique une diminution de l'angle de gravure. En ce qui concerne les taux de gravure, nous remarquons que plus la part de la gravure chimique est importante, plus le taux de gravure l'est aussi et cela est imputable à la quantité de radicaux présents dans le mélange gazeux qui vient interagir avec la surface du matériau [50].

Un dernier test consiste à remplacer l'argon par de l'hélium, un autre gaz rare qui joue le rôle de gaz neutre dans le mélange. Afin de pouvoir comparer les résultats avec l'Ar, il faut un même flux de gaz pour chaque mélange. Les puissances sont de 150 W pour la RF et de 200W pour la puissance ICP. La FIGURE 3.15 est pour 75 sccm d'Ar – 25 sccm de Cl_2 (mélange A) et pour 75 sccm d'He – 25 sccm de Cl_2 (mélange K).

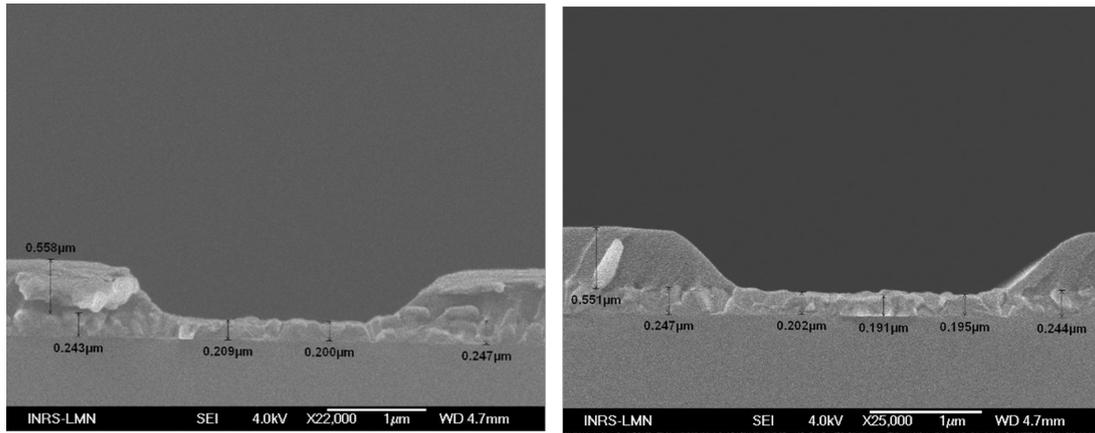


FIGURE 3.15 – Images MEB du profil des lignes - Mélange A (à gauche) et mélange K (à droite) à base de chlore.

Les résultats montrent clairement un taux de gravure plus important avec un taux d'He à la même valeur que celui d'Ar. En effet, il faut noter que pour la première image, la durée de la gravure est de 3 min 20 s alors que pour la seconde, elle est de 2 min 15 s. La sélectivité semble plus grande dans le cas de l'utilisation de l'argon et les angles sont légèrement plus petits. Les expérimentations seront donc effectuées ensuite en présence d'argon et de dichlore.

Pour donner suite aux différents tests, deux mélanges ont été sélectionnés pour leur bon contrôle sur le taux de gravure et les angles qui se rapprochent le plus de ceux du modèle. Il s'agit des mélanges A et F, dont les paramètres sont résumés dans le TABLEAU 3.4, avec leur taux et angle de gravure respectifs. La pression des gaz dans la chambre de gravure est de 15 mTorr et la température du substrat est de 30 °C.

Mélange	Puissance RF	Puissance ICP	Flux Ar	Flux Cl_2	Taux gravure	Angle
A	150W	200W	75 sccm	25 sccm	15 nm/min	128°
F	150W	200W	50 sccm	25 sccm	13 nm/min	130°

TABLE 3.4 – Mélanges sélectionnés pour la lithographie électronique.

Ces deux mélanges seront ensuite testés sur un échantillon de VO_2 de qualité supérieure, déposé en système double faisceau, à la suite d'une lithographie électronique.

Les résultats obtenus sur lithographie électronique

La gravure sur une lithographie UV met en avant que les mélanges A et F sont ceux qui présentent les meilleurs compromis entre les angles et le taux de gravure. Ces mélanges sont ensuite testés sur une lithographie électronique, qui permet de travailler à de plus petites dimensions, plus proches des applications envisagées dans ce projet. D'ores-et-déjà, nous savons que les taux de gravure et la sélectivité résine / matériel à graver seront différentes puisque les deux résines ne sont pas de même nature.

Cette première image MEB (FIGURE 3.16) fait suite à la gravure pour le mélange A.

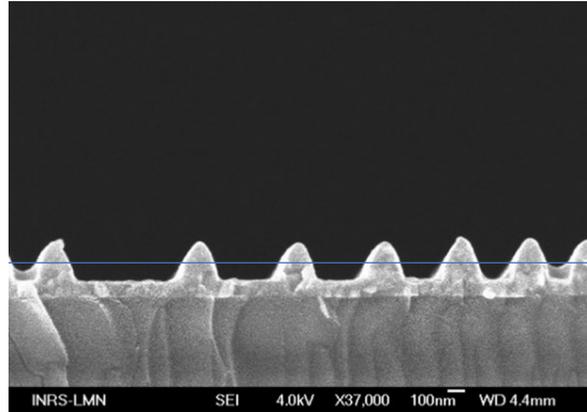


FIGURE 3.16 – Profils de gravure pour le mélange A à base de chlore.

Le trait bleu délimite la limite entre le VO_2 et la résine. Les angles obtenus après la gravure sont en moyenne de 107° . Nous remarquons aussi que les profils de lignes de 50 nm et 100 nm n'ont pas été gravés en profondeur.

La mesure de l'épaisseur de VO_2 avant et après gravure sont respectivement de 150 nm et 85 nm. Ce qui nous fait un taux de gravure de 13 nm/min. La mesure de l'épaisseur de résine avant et après gravure donnent respectivement 530 nm et 120 nm, ce qui donne 82 nm/min.

Ces deux taux permettent de calculer la sélectivité donnée par le mélange : $S_A = \frac{13}{82} = 0.158$.

Cette image MEB (FIGURE 3.17) fait suite à la gravure pour le mélange F.

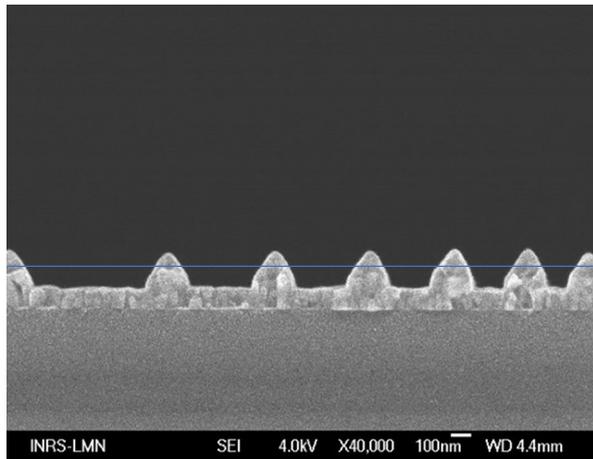


FIGURE 3.17 – Profils de gravure pour le mélange F à base de chlore.

Le trait bleu délimite la limite entre le VO_2 et la résine. Les angles obtenus après la gravure sont en moyenne de 95° . La mesure de l'épaisseur de VO_2 avant et après gravure sont respectivement de 150 nm et 95 nm, soit un taux de gravure de 11 nm/min. La mesure de l'épaisseur de résine avant et après gravure donnent respectivement 530 nm et 110 nm, ce qui donne 84 nm/min. Ces deux taux permettent de calculer la sélectivité donnée par le mélange : $S_F = \frac{11}{84} = 0.131$.

Les deux sélectivités sont très semblables et la différence peut en partie être imputée à l'erreur de mesure. Le choix du mélange final se portera sur les critères du taux de gravure et des angles des profils. Or, les taux de gravure sont au nanomètre près les mêmes puisqu'ils sont respectivement de 13 nm/min et de 11 nm/min pour les mélanges A et F. Par conséquent, puisque pour le mélange F, l'angle de gravure obtenu est proche des 90°, c'est ce mélange que nous utiliserons pour la préparation des futurs échantillons.

Une fois les paramètres optimisés, nous réalisons des tests post-gravure pour confirmer que le mélange n'a pas affecté le matériel en changeant ses propriétés ou sa structure cristalline à température ambiante. Pour cela, nous réalisons une mesure électrique et une mesure XRD.

La FIGURE 3.18 correspond aux mesures électriques d'un échantillon, avant et après gravure.

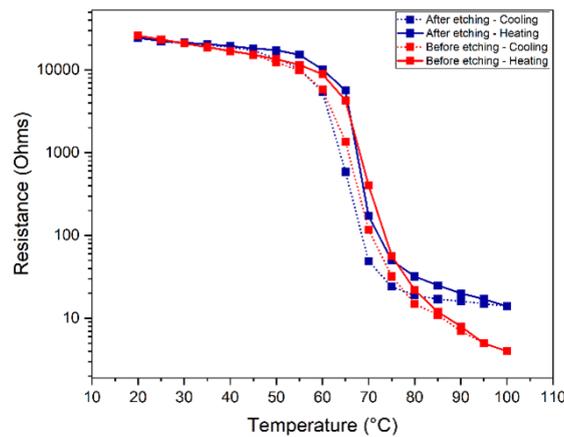


FIGURE 3.18 – Caractérisations électriques avant et après la gravure.

Cette figure montre clairement que l'exposition de notre VO₂ au mélange de gaz Cl₂ et Ar ne modifie pas les propriétés électriques de notre matériau. En effet, les deux switches sont autour de 3.5. La différence visible est la résistance à 100 °C qui est de 10Ω. Elle est due aux faits que les deux mesures ne peuvent être effectuées exactement au même endroit, et que l'épaisseur de VO₂ après gravure est moins importante. Toutefois, cette valeur est négligeable, elle est visible ici puisque le graphe est à l'échelle logarithmique.

La FIGURE 3.19 représente les mesures XRD obtenus avant et après gravure.

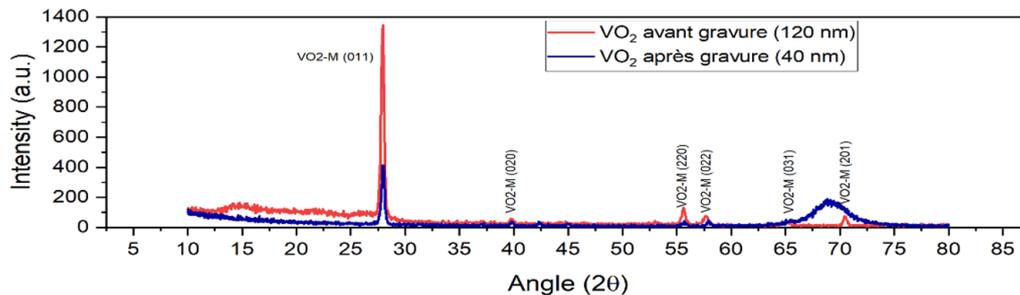


FIGURE 3.19 – Mesures XRD avant et après gravure.

Sur ces courbes, les pics semblent être situés aux mêmes angles avant et après gravure. De plus, nous remarquons que les intensités avant gravure sont nettement plus grandes, ce qui est tout à fait logique dans le sens où l'épaisseur de VO_2 après gravure est trois fois moins importante. Cela semble confirmer l'idée que le mélange de gravure ne modifie pas le VO_2 . Notons que le pic aux alentours de 69° est la contribution du substrat de Silicium.

Il arrive que le "lift-off" de la zone 5A (nanodisques de 500 nm de diamètre) ne fonctionne pas après la gravure et le dépôt de l'or. En effet, la distance entre les nanoparticules peut être trop faible (250 nm) par rapport à leur diamètre de dépôt (500 nm). Autrement dit, le rapport d'aspect n'est pas respecté. Notons que lorsque nous avons testé le tout sur des échantillons de démonstration, nous n'avons eu aucun problème de "lift-off". Il semble que nous soyons à la limite de ce qui est faisable à ces dimensions. Les solutions proposées pour palier au problème sont d'augmenter la distance à un minimum de 500 nm entre les nanoparticules ou encore augmenter l'épaisseur de la résine ZEP à environ 1 μm pour que la distance entre le VO_2 du modèle et la surface de la résine soit suffisamment importante pour empêcher que l'or ne soit relié entre le profil de gravure et la surface.

3.5 La gravure liquide à base de graveur de chrome

La gravure liquide se fait grâce à un acide, un graveur de chrome. Il faut donc prendre les précautions nécessaires à sa sécurité et à celle des autres (tablier en vinyle, visière, etc.). Le TABLEAU 3.5 représente les dilutions testées pour la gravure liquide (inspirées de [72]).

Nom	Dilution	Volume Cr	Volume H_2O	Durée gravure
A	1%	2 mL	200 mL	7.5 min
B	5%	10 mL	200 mL	2.5 min
C	2.5%	5 mL	200 mL	5 min
D	10%	10 mL	100 mL	1 min

TABLE 3.5 – Dilution pour la gravure liquide à base de graveur de chrome.

Les résultats obtenus sur lithographie UV

Comme dans le cas de la gravure ICP, les tests préliminaires débutent sur un échantillon de VO_2 de qualité moyenne après une lithographie UV. Les résultats que nous avons à disposition montrent les profils de gravure pour des dissolutions à 1% et à 10% [72], ce sont donc les deux premières expérimentations testées.

Toutefois, en parallèle, nous avons mis en place des dissolutions à 2.5% et 5% puisqu'il semble évident que plus la dissolution dans de l' H_2O est faible, plus le taux de gravure sera important. Après avoir réalisé les différentes dilutions, nous avons observé les résultats au microscope électronique à balayage comme le montre la FIGURE 3.20.

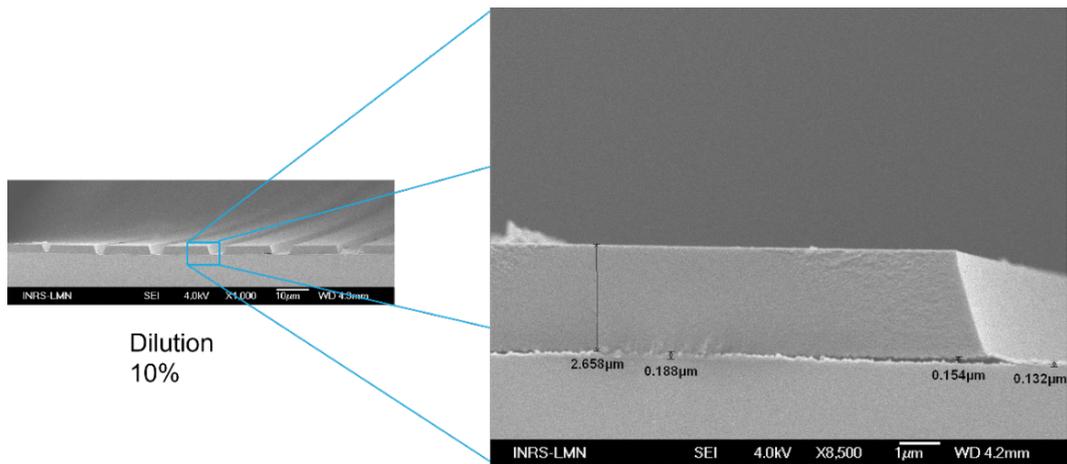


FIGURE 3.20 – Profil de gravure liquide pour une dilution à 10%.

Cette première image nous indique que globalement les profils de gravure sont bons, avec des angles inclus entre 109° et 112° et des dimensions respectées. Toutefois, en grossissant un peu plus sur les profils, il s'avère que la gravure liquide n'a eu aucune action sur la résine puisque l'épaisseur avant et après gravure est la même. Mieux encore, la gravure du VO_2 s'est déroulée, certes au milieu des profils, mais principalement sous la résine. La gravure du VO_2 a même un taux plus important sous la résine puisqu'elle atteint 150 nm/min contre 50 nm/min au cœur du profil. Après réflexion et relecture de la littérature, il s'avère que les différents tests de gravure liquide sont systématiquement effectués sur des lithographies électroniques, alors que dans notre cas, nous l'avons testé sur lithographie UV. La résine photosensible a peut-être une sélectivité infinie avec le graveur de chrome ou l'acide utilisé est peut-être trop ancien. Il serait intéressant de recommencer les tests sur un modèle de lignes sur lithographie électronique, puis en changeant l'acide. Toutefois, par manque de temps, cette démarche n'a pas été effectuée.

Chapitre 4

SYNTHÈSE DE DIOXYDE DE VANADIUM DOPÉ AU TUNGSTÈNE

Dans ce chapitre est présenté la synthèse de couches minces de VO_2 dopée par du tungstène. En effet, pour faciliter le développement d'applications à base de VO_2 , il peut être nécessaire d'induire la transition de phase du matériau thermochrome à une température inférieure à 68°C tout en veillant à ce que les propriétés du VO_2 ne soient pas trop dégradées.

4.1 L'introduction au dopage

Comme nous le savons, le VO_2 est un composé inorganique qui existe en deux phases. La première est la phase isolante ou semi-conductrice lorsque le composé est à température ambiante. Lorsque la température augmente, l'élément vanadium commence sa transition vers une phase métallique autour de 68°C [18–20]. Ce phénomène est connu sous le nom de transition isolant/métal. Cette transition est utilisée dans de nombreuses applications. Ainsi, pour pouvoir développer plus facilement des applications à base de VO_2 , il faudrait pouvoir abaisser la température de transition à la température ambiante. Cette réduction est rendue possible par le dopage du VO_2 . La littérature montre que le dopage a déjà été testé pour diminuer la T_{MIT} du VO_2 , en utilisant des métaux, notamment le niobium (Nb) [76], le molybdène (Mo) [76, 77], le magnésium (Mg) [78] et le tungstène (W) [24, 79–82]. Cette réduction de la température de transition métal-isolant est proportionnelle au nombre d'électrons qui sont donnés par l'élément dopant, ce qui favorise la conduction électrique par exemple [83–85].

Le dopage au tungstène

Le tungstène est considéré comme un des dopants métalliques les plus efficaces puisqu'il permet d'abaisser la température de transition de l'ordre de $24^\circ\text{C}/\text{at.}\%$ [79, 86, 87]. Le dopage se fait par substitution du cation vanadium V^{4+} par le cation W^{6+} [83, 88]. Cependant, comme les cations tungstène sont plus grands, cela implique un élargissement de la structure du maillage,

dont des distorsions structurelles [29, 88]. La taille d'un cation W^{6+} étant de 60 pm contre 58 pm pour un cation V^{4+} [88]. Ceci a des effets sur la structure de la couche cristalline du VO_2 .

Par conséquent, cela affecte ses propriétés optiques et électriques. En effet, les travaux révèlent que le dopage au tungstène réduit certes la température de transition [39], mais également le contraste des propriétés électriques et optiques du matériau [22, 24]. Autrement dit, un compromis doit être fait entre abaissement de la température et maintien des propriétés du VO_2 .

Dans l'équipe du professeur Chaker, des études sur le dopage au tungstène du VO_2 ont déjà été effectuées grâce à un procédé d'ablation laser pulsé simple faisceau par Nicolas Emond, un ancien étudiant au doctorat. La croissance des couches de VO_2 s'est faite sur un substrat en saphir. Les conditions de dépôt sont les suivantes : la fluence du dépôt est de 2 J.cm^2 , pour une énergie dans la chambre de 180 mJ, un taux de répétition de 10 Hz, une température du substrat de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ et une pression d' O_2 est maintenue à 21 mTorr [24].

En général, l'étude surfacique des échantillons indique une structure uniforme. L'augmentation de la taille moyenne des grains est fonction du pourcentage de dopage au tungstène [24, 29]. De plus, les grains semblent assez compacts et liés entre eux [22, 24].

L'analyse structurelle par XRD confirme systématiquement la présence de VO_2 (M) [22, 24, 29, 88, 89]. Dans le cas de dopage de faible intensité, la présence de tungstène n'est pas toujours visible sur les mesures XRD. Une étude XPS de la couche de VO_2 dopée peut alors confirmer la présence d'atomes de tungstène dans le réseau cristallin [89].

4.2 La procédure expérimentale de dopage

Le dopage au tungstène de couches de VO_2 déposées par ablation laser est relativement peu présenté dans la littérature, d'autant plus lorsqu'il s'agit d'un dépôt en faisceaux croisés. Autrement dit, c'est ce qui fait tout l'intérêt de cette étude.

Pour cette partie du projet, les dépôts sont obtenus avec un laser excimère KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) avec une fréquence de répétition de 30 Hz. La chambre est sous vide (pression inférieure à 2×10^{-5} Torr). Les lentilles sont placées pour obtenir une tache focale de $0,005 \text{ cm}^2$ sur chaque cible. La distance entre les cibles et le substrat est maintenue à 5,2 cm et les cibles utilisées étaient des cibles de vanadium dopées au tungstène avec deux pourcentages différents (V/W 1% et V/W 2%). La raison pour laquelle nous travaillons avec deux pourcentages de dopant différents est que les études de dopage déjà effectuées par les membres de l'équipe donnent des pourcentages entre 1% et 2% de tungstène dans la couche de VO_2 . La température de consigne est contrôlée par une alimentation en courant continu HP6439B et la lecture de la température est permise par un thermocouple. Les couches minces de VO_2 dopées au tungstène ont été développées sur un substrat de Quartz. Chaque substrat est nettoyé dans de l'acétone et de l'isopropanol avec un

bain ultrasonique de 300 s. Les échantillons sont ensuite immergés dans un bain d'acide Nanostrip pendant 20 minutes avant d'être rincés à l'eau.

Dans un premier temps, nous avons commencé par modifier la fluence du faisceau en utilisant les paramètres de dépôts de VO_2 pur. Une lecture du thermocouple à 650 °C correspondant à une température du substrat à environ 500 °C, une fréquence de pulses fixée à 30 Hz, une pression d' O_2 à 8 mTorr et une pression d'Ar à 32 mTorr sont les paramètres utilisés. Par la suite, nous avons joué avec les pressions de chacun des gaz du mélange. Enfin, nous avons modifié la température de dépôt pour modifier la concentration en tungstène.

Pour chacun des échantillons déposés, nous réalisons différentes caractérisations dont la mesure 4 pointes pour évaluer la température de transition du VO_2 . Au-delà de connaître la valeur de la transition, cela nous permet de connaître l'ordre du contraste et ainsi savoir si la couche qui a été déposée contient un bon VO_2 ou non (condition : switch au minimum égal à 3). Puis nous réalisons une diffraction par Rayons X (XRD) afin de confirmer la présence de VO_2 . La suite des analyses est d'ordre optique pour connaître la transmittance de nos échantillons grâce à la spectroscopie UV-visible.

4.2.1 Les études préliminaires avec une cible dopée à 1%

Pour optimiser le procédé de dopage et obtenir le meilleur compromis possible entre la température de transition et les propriétés du VO_2 dopé, nous modifions une à une les conditions de synthèse de la couche mince (pression d'oxygène et d'argon, température du substrat, fluence).

Les résultats des différentes caractérisations sont résumés dans le TABLEAU 4.1 ci-dessous.

Paramètres de dépôt	Switch	% T_{15C}	% T_{100C}	$\Delta\%T$	T_{MIT}	T_{IMT}
3 J/cm ² , 8mTorr O_2 , 32mTorr Ar, 500°C	2.6	57	3	54	64°C	67°C
2 J/cm ² , 8mTorr O_2 , 32mTorr Ar, 500°C	2.5	90	13	77	62°C	66°C
4 J/cm ² , 8mTorr O_2 , 32mTorr Ar, 500°C	3.6	57	0	57	61°C	66°C
3 J/cm ² , 15mTorr O_2 , 25mTorr Ar, 500°C	2.0	58	5	53	65°C	68°C
4 J/cm ² , 15mTorr O_2 , 25mTorr Ar, 500°C	2.5	47	0	47	39°C	45°C
4 J/cm ² , 21mTorr O_2 , 19mTorr Ar, 500°C	1.1	16	9	7	62°C	67°C
2 J/cm ² , 15mTorr O_2 , 25mTorr Ar, 500°C	1.6	78	16	62	65°C	70°C
2 J/cm ² , 21mTorr O_2 , 19mTorr Ar, 500°C	1.2	45	25	20	60°C	70°C
3 J/cm ² , 21mTorr O_2 , 19mTorr Ar, 500°C	1.1	39	19	20	62°C	69°C
4 J/cm ² , 15mTorr O_2 , 25mTorr Ar, 550°C	2.1	48	1	47	38°C	50°C
3 J/cm ² , 15mTorr O_2 , 25mTorr Ar, 550°C	1.9	42	2	40	40°C	45°C
2 J/cm ² , 15mTorr O_2 , 25mTorr Ar, 550°C	3.1	70	10	60	35°C	38°C

TABLE 4.1 – Synthèse des résultats des caractérisations pour le dopage W–1%.

L'ensemble de ces mesures permet d'identifier un seul échantillon dont les propriétés sont remarquables, surtout au niveau de la transmittance. Toutefois, la température de transition

n'est pas réellement diminuée, seulement de 8 °C, ce qui est moins que ce qui est annoncé dans la littérature pour un dopage de 1%, mais cohérent [22].

L'amélioration de la transmittance ainsi que la présence des pics caractéristiques du tungstène dans les mesures XPS nous confirment que l'échantillon est dopé. Les valeurs de switch présentées dans le tableau sont à prendre avec des pincettes, car dans la majorité des cas, le switch est grand, mais les échantillons sont totalement résistifs quelle que soit la phase du VO_2 .

Les graphiques suivants permettent de comparer les propriétés électriques et optiques (FIGURE 4.1) entre l'échantillon dopé au tungstène et le VO_2 synthétisés dans les mêmes conditions.

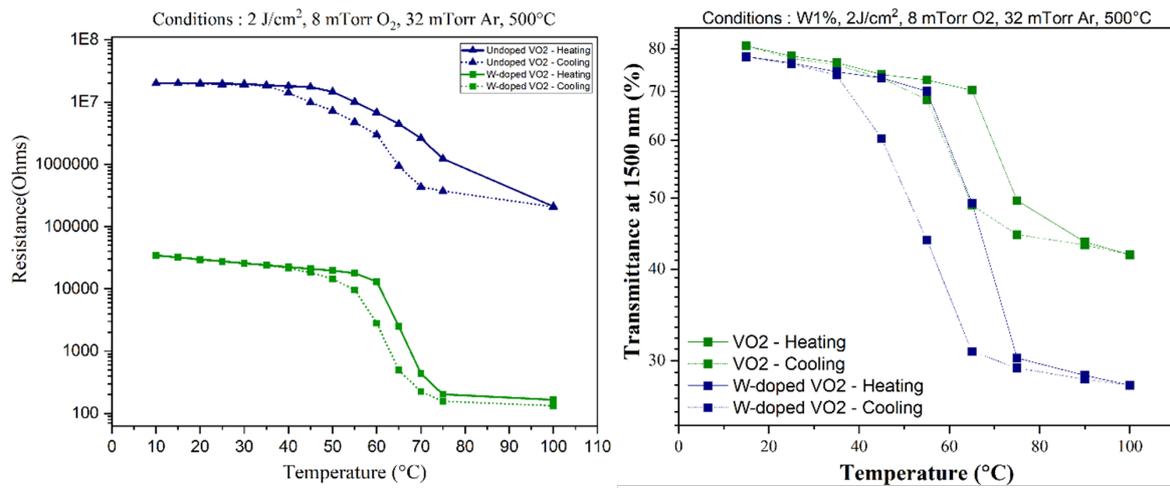


FIGURE 4.1 – Comparaison des mesures optiques et électriques entre échantillons dopés et non dopés (W-1%).

Les comparaisons entre l'échantillon dopé au tungstène et le VO_2 non dopé, indiquent des propriétés optiques électriques différentes. En effet, l'échantillon de VO_2 non dopé est complètement résistif. Toutefois, ces courbes de résistance confirment aussi une baisse des températures de transition d'un peu moins de 10 °C (température calculée grâce à la dérivée logarithmique de la résistance en fonction de la variation de la température $\frac{d\log(R)}{dT}$).

La comparaison entre l'échantillon dopé et non dopé montrent des propriétés optiques plus similaires. En phase isolante, la transmittance est sensiblement la même alors qu'en phase métallique elle est nettement plus importante pour la couche de VO_2 dopée. Le dopage a permis de diminuer les températures de transition qui sont alors de 55 °C pour la T_{MIT} et 63 °C pour la T_{IMT} . Ces valeurs sont cohérentes avec celles données par les mesures électriques.

Finalement, les études préliminaires de dopage à 1% n'ont pas abouti à baisse de la température de transition proche de la température ambiante. L'équivalent non dopé ne possède pas de propriétés électriques évolutives, il est toujours résistif. La suite du travail sur le dopage se concentre alors sur l'utilisation des cibles dopées à 2%.

4.2.2 Les études de synthèse avec une cible dopée à 2%

Comme pour le dopage à 1%, nous optimisons le procédé de dopage pour obtenir le meilleur compromis possible entre la baisse de la température de transition et le maintien de propriétés du VO_2 dopé raisonnable. À nouveau, nous modifions les conditions de synthèse de la couche mince.

Les résultats des différentes caractérisations sont résumés dans le TABLEAU 4.2 ci-dessous.

Paramètres de dépôt	Switch	% T_{15C}	% T_{100C}	$\Delta\%T$	T_{MIT}	T_{IMT}
2 J/cm ² , 8mTorr O ₂ , 32mTorr Ar, 500°C	1.8	86	9	77	42°C	46°C
2 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 32mTorr Ar, 500°C	1.6	49	4	45	41°C	45°C
2 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 25mTorr Ar, 500°C	2.0	77	7	70	50°C	55°C
2 J/cm ² , 21mTorr O ₂ , 19mTorr Ar, 500°C	1.1	58	29	29	60°C	64°C
2 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 25mTorr Ar, 450°C	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 25mTorr Ar, 550°C	2.9	59	6	53	56°C	59°C
3 J/cm ² , 8mTorr O ₂ , 32mTorr Ar, 500°C	1.7	41	1	40	29°C	33°C
3 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 32mTorr Ar, 500°C	3.0	40	0	40	41°C	50°C
3 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 25mTorr Ar, 500°C	2.2	56	1	55	48°C	53°C
3 J/cm ² , 21mTorr O ₂ , 19mTorr Ar, 500°C	2.0	47	1	46	47°C	56°C
3 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 25mTorr Ar, 450°C	NA	NA	NA	NA	NA	NA
3 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 25mTorr Ar, 550°C	2.0	45	2	43	49°C	54°C
4 J/cm ² , 8mTorr O ₂ , 32mTorr Ar, 500°C	1.8	23	0	23	26°C	28°C
4 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 32mTorr Ar, 500°C	2.4	29	0	29	35°C	42°C
4 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 25mTorr Ar, 500°C	2.4	29	0	29	41°C	68°C
4 J/cm ² , 21mTorr O ₂ , 19mTorr Ar, 500°C	3.5	56	1	55	40°C	51°C
4 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 25mTorr Ar, 450°C	NA	NA	NA	NA	NA	NA
4 J/cm ² , 15mTorr O ₂ , 25mTorr Ar, 550°C	3.0	50	1	49	55°C	60°C

TABLE 4.2 – Synthèse des résultats des caractérisations pour le dopage W-2%.

La référence NA signifie que nous n'avons pas pu relever les valeurs, la couche obtenue après la synthèse n'était pas du VO_2 monoclinique (le matériau ne présentait pas de transition).

Beaucoup de caractérisations ont été effectuées. Elles permettent de distinguer certaines tendances. Notamment, les synthèses réalisées pour une température de substrat à 450°C n'ont pas permis d'obtenir du VO_2 monoclinique comme l'illustre la FIGURE 4.2.

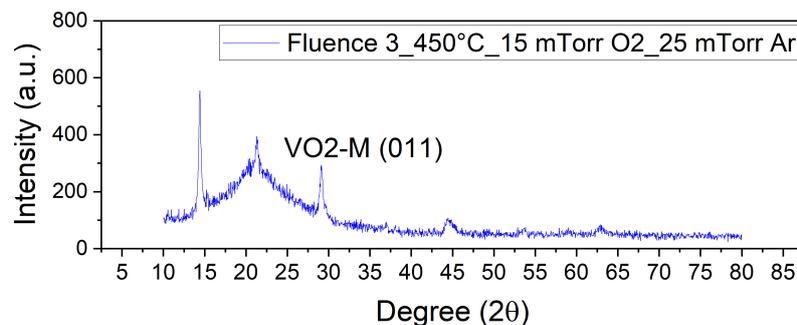


FIGURE 4.2 – Mesures XRD pour une synthèse à 3J/cm² à 450°C (W-2 %).

Une autre tendance observée est que plus la fluence augmente, plus la température de transition semble diminuer comme l'illustre la FIGURE 4.3.

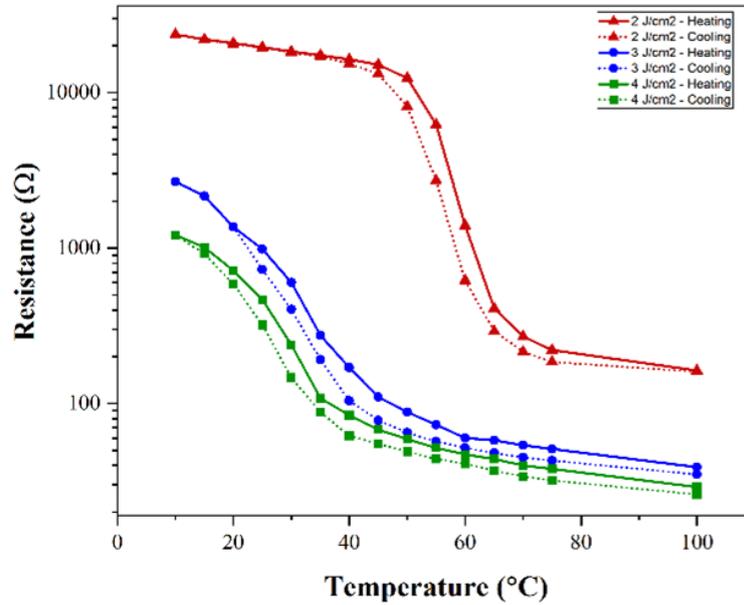


FIGURE 4.3 – Mesures électriques pour des synthèses à différentes fluences (W-2 %).

Les transitions métal-isolant pour 2, 3 et 4 J/cm^2 sont respectivement de 42 °C, 29 °C et 26 °C. La couche semble belle et bien dopée puisque les températures de transition se sont fortement rapprochées de la température ambiante. Toutefois, cette figure illustre parfaitement la baisse du contraste de la résistance entre les deux phases (baisse du switch) dont nous parlions précédemment dans les compromis à faire.

Les effets des modifications des différents paramètres de synthèse sur les mesures électriques sont présentés dans le TABLEAU 4.3. Ces caractérisations indiquent le même comportement.

Paramètre varié	Augmentation de la pression en dioxygène	Augmentation de la température substrat	Diminution de la température substrat
Effet observé	Augmentation de la de la largeur de l'hystérésis Augmentation de la résistivité de la couche	Diminution de la température de transition Augmentation de la résistivité de la couche	Echantillon amorphe

TABLE 4.3 – Tableau de synthèse des effets de la variation des paramètres de dépôts pour les mesures 4 pointes).

La seconde partie de la démarche consiste à modifier la pression d'oxygène pour une fluence constante et une température de substrat à 550°C. D'après les mesures électriques, la température de transition la plus basse atteinte est permise lors des synthèses à 4 J/cm^2 .

Dans ce sens, la FIGURE 4.4 représente les diagrammes de diffraction obtenus après analyse des échantillons synthétisés à une fluence de 4 J/cm^2 , pour les différentes pressions d' O_2 .

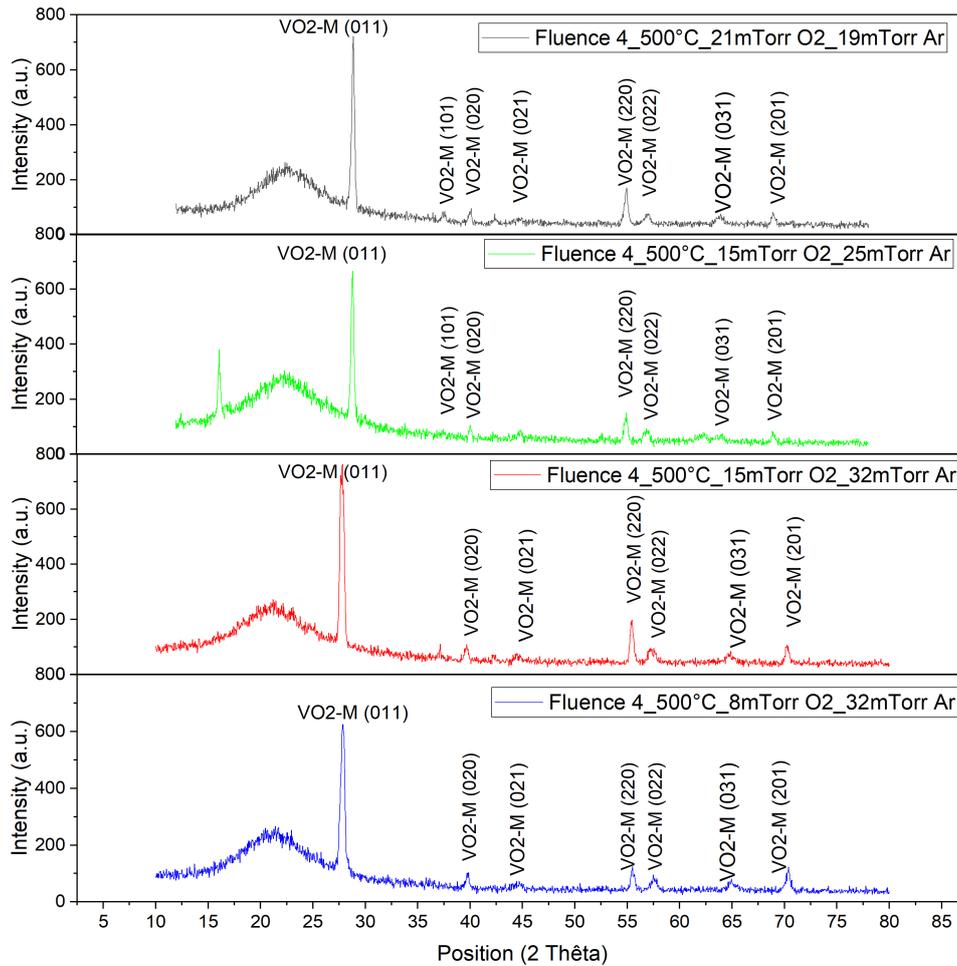


FIGURE 4.4 – Analyses XRD des échantillons pour différentes pressions de gaz à 4 J/cm^2 (W-2%).

Mis à part les échantillons synthétisés à une température de 450°C , l'ensemble des échantillons possède en sa surface du dioxyde de vanadium. Les résultats semblent indiquer que l'intensité des pics augmente avec la pression en dioxygène. En effet, la cristallinité de la couche est proportionnelle à la pression de gaz O_2 injecté dans la chambre de dépôt [90, 91].

Les effets des modifications des différents paramètres de synthèse sur les mesures XRD sont présentés dans le TABLEAU 4.4. Ces caractérisations indiquant le même comportement.

Paramètre varié	Augmentation de la pression en dioxygène	Augmentation de la température substrat	Diminution de la température substrat
Effet observé	Diminution intensité des pics de diffraction à faible fluence Augmentation intensité pics de diffraction à forte fluence	Diminution des pics de diffraction	Echantillon amorphe

TABLE 4.4 – Tableau de synthèse des effets de la variation des paramètres de dépôts sur les mesures XRD.

La dernière partie des caractérisations est l'analyse des propriétés optiques de nos meilleurs échantillons. Tous les tests effectués jusqu'à présent montrent que les meilleurs compromis entre abaissement de la température de transition et maintien de propriétés du matériau sont ceux dont les conditions de synthèse sont semblables à celles décrites dans le TABLEAU 2.1.

La FIGURE 4.5 montre les résultats pour les différentes fluences à 8 mTorr d' O_2 .

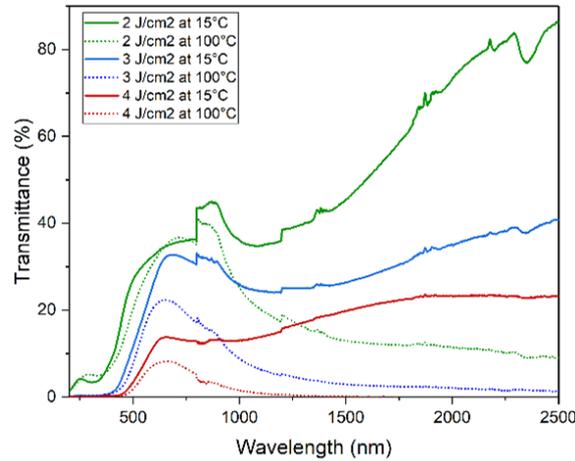


FIGURE 4.5 – Transmittance des échantillons pour différentes fluences, à 8 mTorr d' O_2 (W-2%).

Les courbes de la FIGURE 4.5 indiquent que la meilleure transmittance est obtenue pour une plus faible fluence. Plus ce paramètre augmente, plus la transmittance semble diminuer.

L'ensemble de ces caractérisations permet d'identifier les deux échantillons qui ont les meilleurs compromis entre abaissement de la température de transition et maintien de propriétés électriques correctes. Dans ce processus d'optimisation du dopage des échantillons, il reste une dernière étape. En effet, il reste à comparer les échantillons dopés à d'autres obtenus dans les mêmes conditions de synthèse, mais qui n'ont pas subi de dopage. La FIGURE 4.6 représente les comparaisons des mesures électriques entre échantillons dopés (en bleu) et non dopés (en vert).

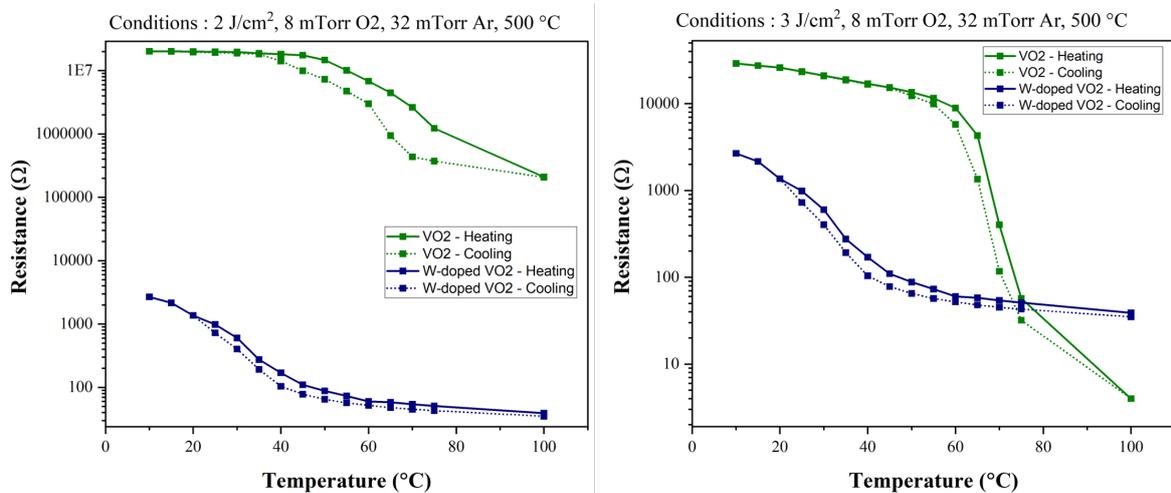


FIGURE 4.6 – Comparaison des mesures 4 pointes entre échantillons dopés et non dopés (W-2%).

Le premier graphe montre clairement que le fait d'avoir dopé notre échantillon a permis de diminuer nettement la température de transition. Le contraste dans la résistance entre les mesures à haute et basse température est toutefois moins grand. Pour le deuxième graphe, nous remarquons aussi que le dopage a eu l'effet escompté sur la température de transition. Dans ces conditions, le switch du VO_2 est diminué d'environ 1 ordre de grandeur par rapport à l'échantillon non dopé.

Les courbes de la FIGURE 4.7 représentent les comparaisons des mesures optiques entre échantillons dopés et non dopés pour les deux échantillons sélectionnés.

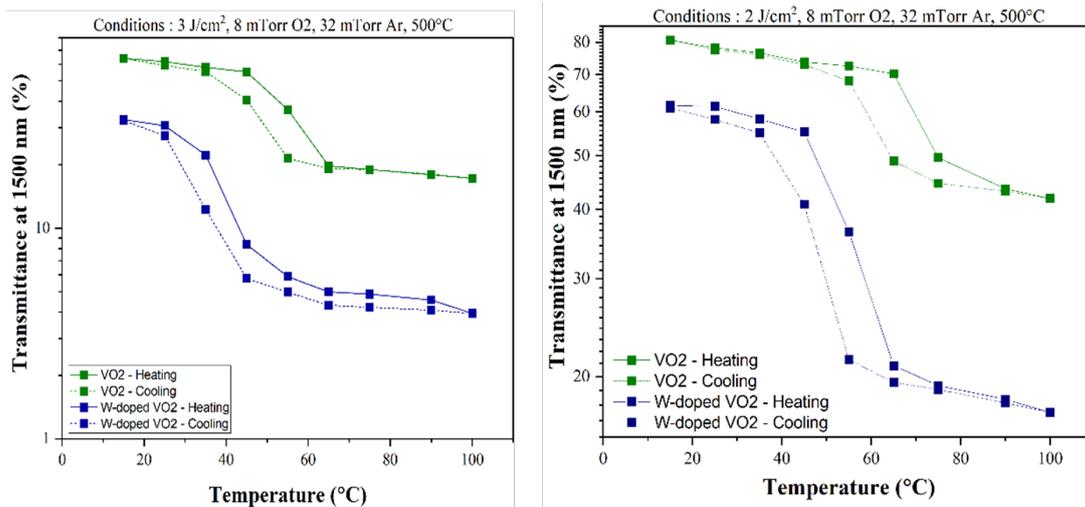


FIGURE 4.7 – Comparaison des mesures optiques entre échantillons dopés et non dopés (W-2%).

Les comparaisons entre l'échantillon dopé à $3J/cm^2$ et le VO_2 synthétisé dans les mêmes conditions indiquent des propriétés optiques moindres pour le dopé. En effet, il est possible d'observer une différence d'un ordre de grandeur pour le minima et de 20% pour le maxima. La seconde différence réside dans le fait que l'échantillon dopé possède une température de transition nettement plus basse. Elle est donnée à 33 °C pour la T_{MIT} et 39°C pour la T_{IMT} . De plus, nous pouvons noter que si nous comparons la température de transition donnée par des mesures optiques à celle donnée par des mesures électriques, il n'y a que 4 °C de différence.

Les comparaisons entre l'échantillon dopé à $2J/cm^2$ et le VO_2 synthétisé dans les mêmes conditions ont des propriétés optiques différentes. En effet, l'amplitude des valeurs (switch) est plus grande lorsque l'échantillon est dopé. Néanmoins, dans ce cas, le maximum est moindre. Le graphique nous permet de voir que la température de transition est plus faible pour l'échantillon dopé. Les valeurs sont données à 42 °C pour la T_{MIT} et 55°C pour la T_{IMT} . A nouveau, en comparant la température de transition donnée par des mesures optiques à celle donnée par des mesures électriques, il n'y a que 3 °C de différence. Les résultats montrent la même tendance.

Finalement, au vu de l'ensemble des caractérisations effectuées, nous choisissons de continuer le projet avec l'échantillon dopé au tungstène à 2% qui a été synthétisé dans les mêmes conditions que le VO_2 non dopé (voir le TABLEAU 2.1).

Chapitre 5

CARACTÉRISATION OPTIQUE ET SIMULATION DE NANOPARTICULES D'OR COUPLÉES AVEC UN MATÉRIAU THERMOCHROME DOPÉ AU TUNGSTÈNE

La caractérisation optique des échantillons nous permet de connaître l'emplacement des pics de résonance plasmon de l'or sur le spectre UV-Visible-NIR pour chaque configuration et chaque dimension de nanoparticules. La simulation de la réponse optique doit permettre de connaître la configuration et la taille de nanoparticules idéales pour avoir une réponse du pic de résonance proche du visible et une faible largeur à mi-hauteur.

5.1 La caractérisation optique des dispositifs

5.1.1 La calibration en température

Les mesures de spectrophotométrie UV-VIS-NIR sont directement être réalisées dans le spectrophotomètre afin d'obtenir un spectre plus propre qu'avec un module de fibre comme Sébastien le faisait. Ce module impliquait des lentilles convergente et divergente qui ne laisse passer qu'un certain domaine spectral (lentille B entre 650 et 1050 nm par exemple) et aux alentours des 1400 nm, il y avait beaucoup de bruit du fait de la présence de la fibre.

Avant le travail de caractérisation, il faut faire la calibration de température des modules Peltiers en suivant le dispositif de la FIGURE 5.1. Pour cela, un générateur en tension est branché au module pour l'alimenter en tension. Ainsi nous obtiendrons une correspondance entre la tension fournie par le générateur DC et la température de surface d'un échantillon.



FIGURE 5.1 – Schéma du dispositif de calibration

La plaque de mesure est recouverte de scotch isolant électrique, ce qui limite la dissipation de chaleur du module électrique vers la plaque de support. La sonde de température est placée sur la plaque. L'échantillon est ensuite déposé, face avec la couche mince sur la sonde. Puis, le module Peltier est ajouté sur l'ensemble. Cette configuration nous donne la température de la face déposée ce qui nous donne la température de la couche thermochrome.

Cette calibration est réalisée des deux côtés du module thermoélectrique. En effet, une des faces permet le chauffage de l'échantillon et l'autre face permet son refroidissement. L'objectif ici est de faire des mesures entre 10 °C et 80 °C pour être sûrs d'être respectivement en phase isolante et en phase métallique, surtout dans le cas des échantillons dopés qui peuvent être en partie métalliques à température ambiante.

Les courbes de la FIGURE 5.2 représentent la caractéristique température mesurée - tension obtenue pour les modules chauffant et refroidissant.

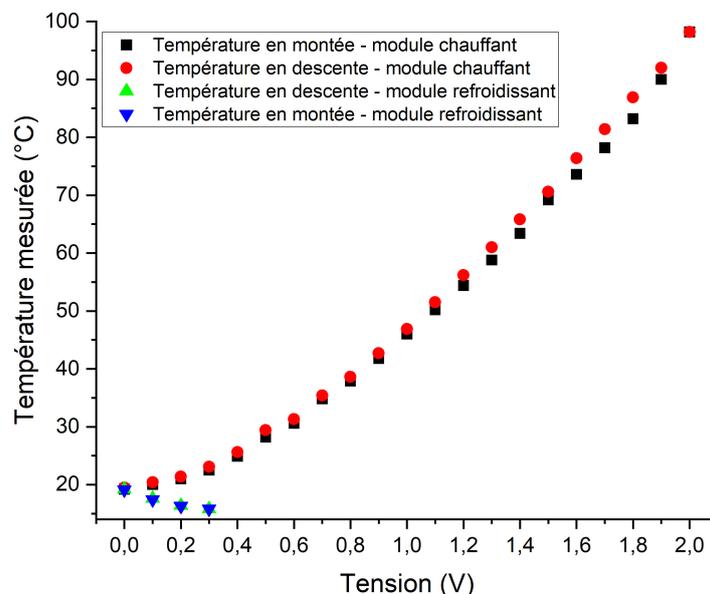


FIGURE 5.2 – Caractéristique température mesurée - tension pour chaque face du module

Les courbes nous montrent qu'il n'est pas possible d'atteindre des températures inférieures à 16 °C. En effet, à partir d'une certaine tension, la température atteinte par la face chauffante compense le refroidissement. Toutefois, cela ne devrait pas poser trop de problèmes dans le sens où le refroidissement de notre échantillon a pour but de nous éloigner de la température ambiante, notamment pour les échantillons dopés dont la transition MIT s'effectue sous les 40 °C.

De plus, il existe une légère hystérésis à haute température, elle est d'environ 2 °C entre 60 et 90 °C alors qu'elle redescend à moins de 0,5 °C sous les 60 °C. Cela met en avant qu'il y a une certaine inertie thermique au niveau de l'échantillon. Les mesures ont été faites après une première montée et descente en température pour éviter que les changements en température n'affectent de trop les propriétés du module.

Finalement, cette calibration ne sera pas tout toujours fiable. Pour atteindre certaines températures, et notamment les 80°C attendus, la tension nécessaire peut entrer dans la limite tolérée par les fils du module Peltier. Dans ce cas, les fils peuvent fondre et la soudure de ces derniers peut impliquer que l'on s'éloigne des valeurs de la caractéristique température-tension précédente.

Les deux courbes de la FIGURE 5.3 représentent les mesures d'absorbance du VO_2 .

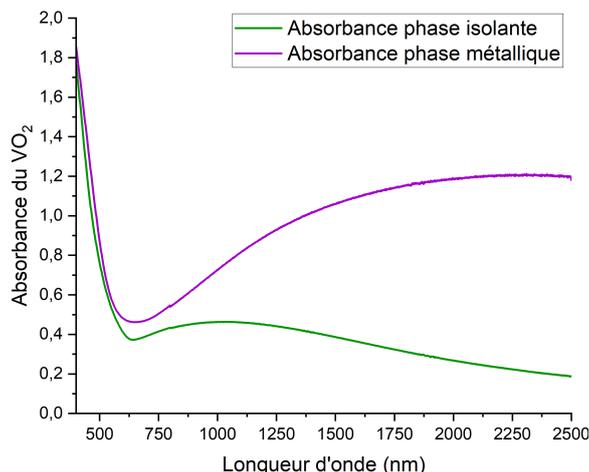


FIGURE 5.3 – Mesures d'absorbance du VO_2 .

Si nous souhaitons comparer nos résultats avec ceux de la littérature, il faut pouvoir obtenir nos résultats en transmittance. Avec un simple calcul, nous pouvons retomber, approximativement, sur la transmittance mesurée et donc vérifier la cohérence de nos valeurs. Le calcul utilisé est le suivant : $T = 10^{-A}$ où A correspond à l'absorbance et T à la transmittance.

Nous comparons les résultats du calcul (FIGURE 5.4) à ceux d'une caractérisation effectuée sur un échantillon à l'INRS (FIGURE 5.5).

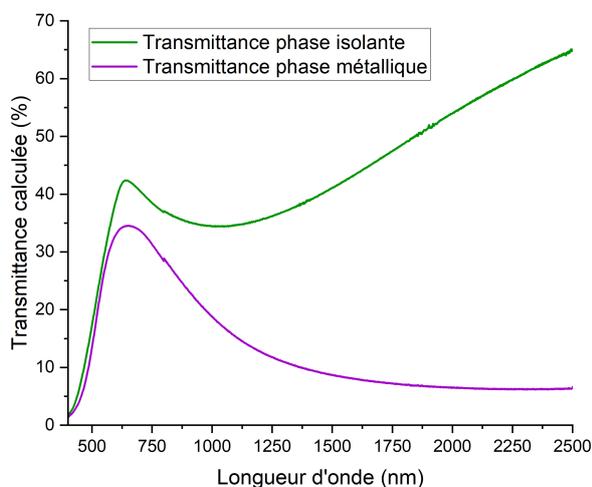


FIGURE 5.4 – Calcul de la transmittance du VO_2 à partir des mesures d'absorbance.

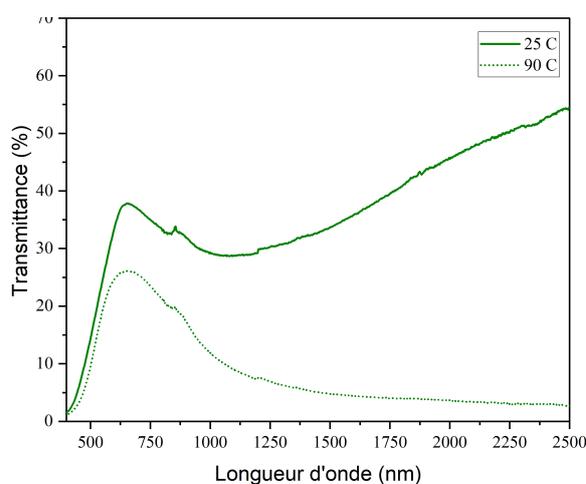


FIGURE 5.5 – Mesures initiales de transmittance du VO_2 , faites à l'INRS.

La comparaison entre ces courbes met en avant que le procédé de dépôt du VO_2 donne des couches similaires avec des propriétés optiques similaires entre deux différents échantillons. Les mesures ayant été faites sur deux spectrophotomètres différents et deux échantillons différents, nous pouvons donc confirmer la répétabilité des mesures et la viabilité du procédé de dépôt.

Ces mesures sont aussi analogues à celles trouvées dans la littérature [37, 92]. Toutefois, notons que les valeurs de transmittance trouvées dans la littérature peuvent parfois être légèrement supérieures à celle que nous trouvons dans nos mesures. Une des principales raisons est la technique de synthèse du VO_2 qui diffère, ainsi que l'épaisseur déposée.

5.1.2 Les mesures en absorbance des échantillons sans nanoparticules d'or

Les premières mesures réalisées après la calibration consistent à prendre un échantillon de VO_2 et un échantillon de VO_2 dopé au tungstène à trois différentes températures (25 °C, 45 °C et 80 °C). En effet, prendre ces différentes températures permet de s'assurer d'être bien dans chacune des phases du matériau thermochrome. Une mesure à 45 °C permet de montrer que pour l'échantillon dopé, nous sommes déjà en phase métallique. La FIGURE 5.6 représente les valeurs d'absorbance mesurées pour le VO_2 non dopé.

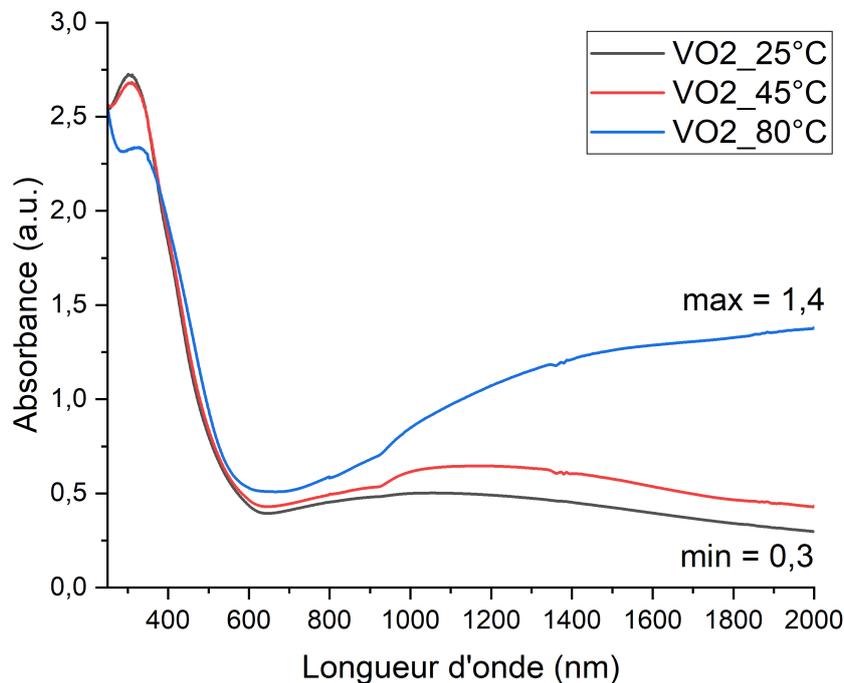


FIGURE 5.6 – Mesures d'absorbance du VO_2 non dopé.

La FIGURE 5.7 représente les valeurs d'absorbance mesurées pour le VO_2 dopé tungstène.

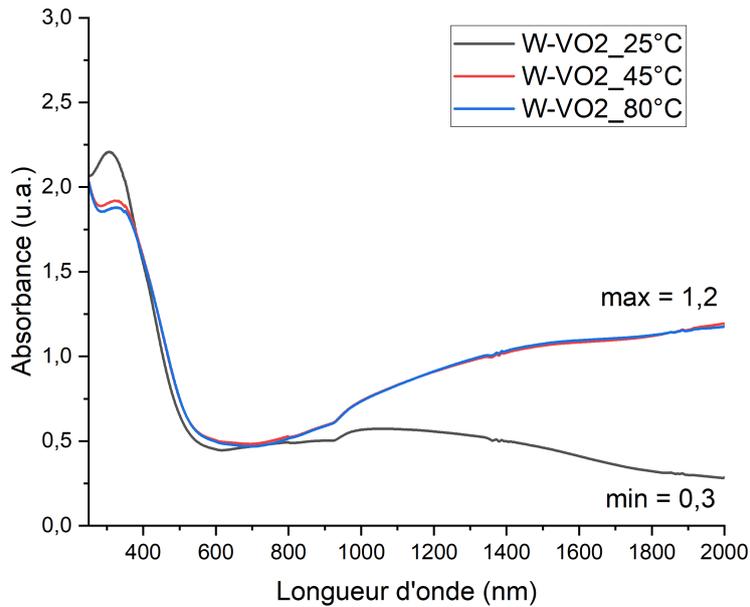


FIGURE 5.7 – Mesures d'absorbance du VO_2 dopé tungstène.

Les caractérisations confirment que la transition de phase de la couche de VO_2 dopée se déclenche avant 45°C puisqu'à cette température, l'échantillon est déjà totalement dans sa phase métallique : la différence d'absorbance entre les courbes à 45°C et à 80°C est minimale. Nous remarquons que le VO_2 dopé et non dopé possède la plus haute absorbance en phase métallique.

La FIGURE 5.8 est la superposition des courbes d'absorbance du VO_2 non dopé et du VO_2 dopé W, dans chacune des phases.

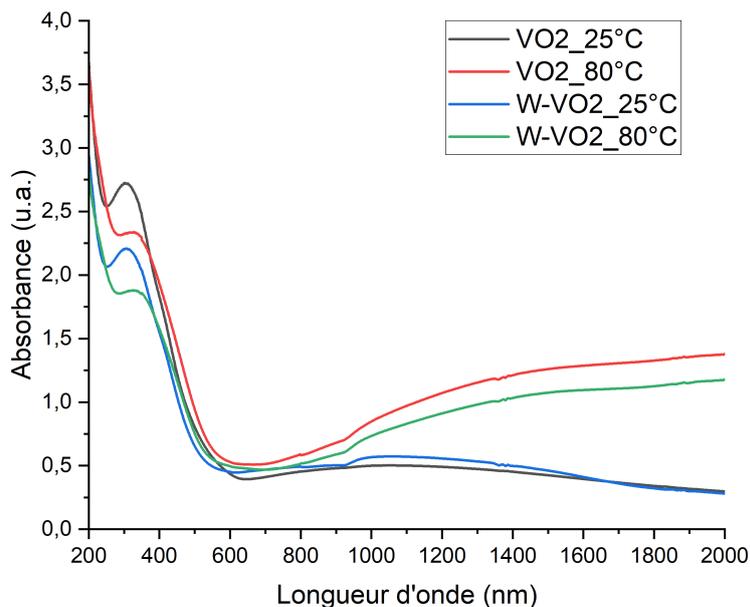


FIGURE 5.8 – Comparaison des courbes d'absorbance du VO_2 et du VO_2 dopé tungstène.

En superposant ces deux graphiques, nous remarquons que le dopage du VO_2 implique un décalage du pic minimal d'absorbance vers le bleu pour une même température (blueshift). Cela s'explique par la présence d'agrégats de tungstène dans le cas du dopage.

5.1.3 Les mesures en absorbance des échantillons avec nanoparticules d'or

Des mesures d'absorbance sont effectuées sur des échantillons dopés et non dopés dans différentes configurations et pour différentes tailles de nanoparticules d'or. Pour rappel, les différentes zones sont sur un même échantillon. Le schéma représentatif est présenté en FIGURE 5.9.

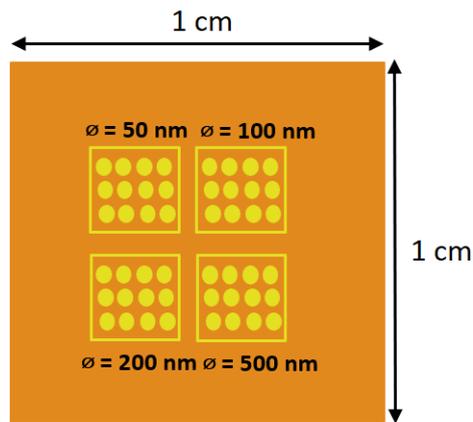


FIGURE 5.9 – Schéma de la répartition des zones de nanoparticules sur un échantillon.

Seules trois zones sur quatre sont caractérisables du fait des difficultés que nous avons eues lors du lift off de la résine (zone de diamètre de 500 nm).

La première étape des caractérisations optiques est le choix de la ligne de base. Dans notre cas, ce sera une ligne de base sans échantillon dont une mesure est présentée sur la FIGURE 5.10.

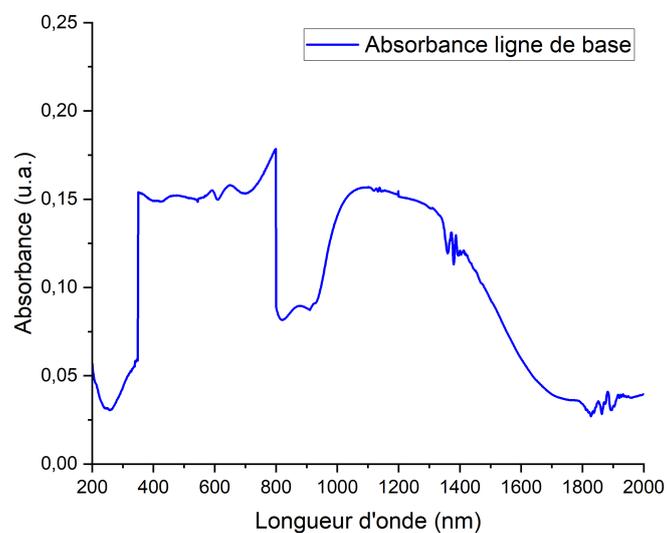


FIGURE 5.10 – Mesures d'absorbance de la ligne de base vide.

Sur cette figure, les effets de changements de détecteur et de filtre à 800 nm et 300 nm sont clairement identifiables et ont une amplitude importante (environ 0.1 d'absorbance pour une amplitude maximale de 0.15). Dès lors que cette ligne de base est prise en compte, en lançant une mesure d'absorbance à vide, nous aurions alors une absorbance nulle sur l'ensemble de la gamme spectrale. Notons toutefois que tous les échantillons n'étant pas strictement identiques, nous aurons parfois des variations d'amplitude à ces deux longueurs d'onde.

Nous savons d'avance que nous pouvons obtenir la superposition du pic de résonance et de l'absorbance du VO_2 . En phase isolante, le pic de résonance est facilement identifiable alors qu'en phase métallique, du fait de la forte absorbance du matériau, il est englobé dans la réponse optique du VO_2 . La seule façon de limiter cet effet est de réaliser la mesure sur une ligne de base de VO_2 en phase métallique, ainsi, nous verrons seulement le pic de résonance de l'or. Toutefois, cette manipulation ne nous permet pas d'avoir une réponse optique qui ait un réel sens physique puisqu'on s'affranchit des effets liés aux interfaces qui diffèrent entre le VO_2 pur et celui avec les nanoparticules.

Les mesures en absorbance de nanoparticules d'or sur du quartz

Avant toute chose, il faut réaliser des mesures en absorbance pour les nanoparticules d'or sans VO_2 (FIGURE 5.11). En effet, ces mesures vont servir de support pour comparer les longueurs d'onde de résonance avec celles obtenues pour des nanoparticules sur du VO_2 . Elles permettent aussi de visualiser le comportement de la LSPR en fonction de la taille des nanoparticules.

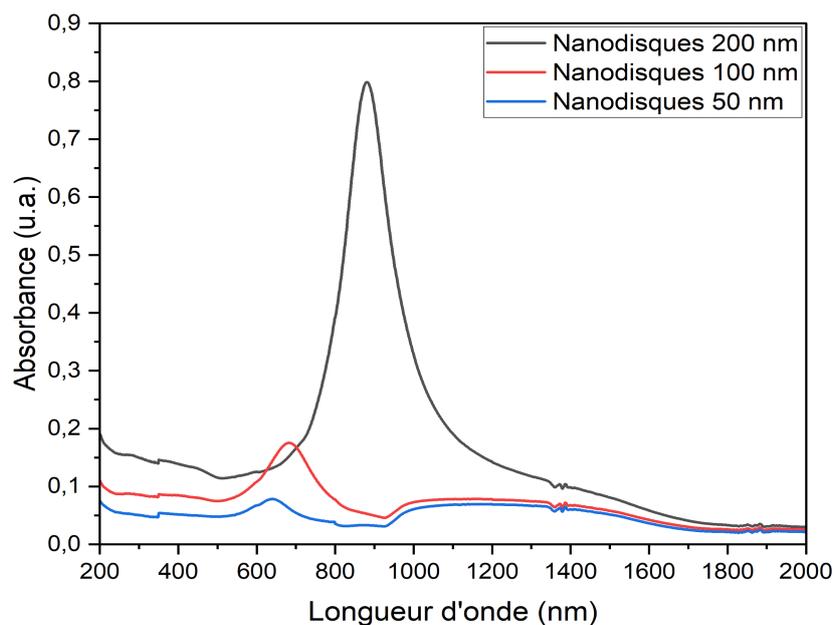


FIGURE 5.11 – Mesures d'absorbance pour différentes tailles de nanoparticules d'or sur quartz.

En comparant les mesures d'absorbance pour les différentes dimensions, nous remarquons deux tendances. La première est que plus la taille de la nanoparticule est grande, plus je décale mon pic de résonance vers le rouge, notamment du fait des changements de rapport d'aspect en fonction du diamètre. La seconde est l'importance de la variation de l'amplitude des pics. En premier lieu, nous aurions tendance à penser qu'entre 50 et 100 nm, et entre 100 et 200 nm de diamètre, elle serait multipliée par 4 puisque la section efficace est multipliée par 4 en première approximation. Or, ce n'est pas le cas. Il faut aussi prendre en compte la densité surfacique de l'or, qui n'est pas la même pour chacune des dimensions.

En traçant les longueurs d'onde de résonance en fonction du diamètre des nanoparticules, il est possible d'obtenir un ajustement linéaire et d'estimer les LSPR pour des diamètres intermédiaires (FIGURE 5.12).

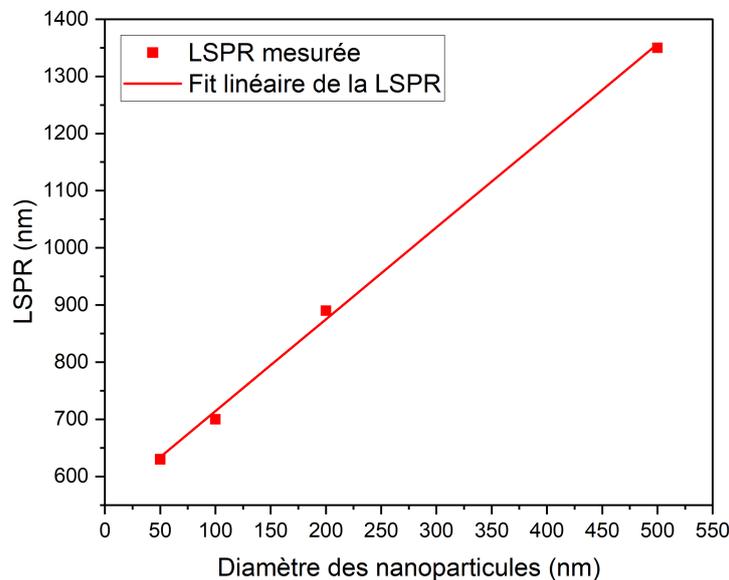


FIGURE 5.12 – Mesures d'absorbance pour différentes tailles de nanoparticules d'or sur quartz.

Nous pouvons noter que nos valeurs de longueurs d'ondes sont tout à fait cohérentes avec celles obtenues par Sébastien lors de ses mesures, ainsi qu'avec celles de la littérature [93, 94].

Les mesures en absorbance des échantillons sur ligne de base vide

Les mesures d'absorbance sont réalisées pour chaque configuration et pour chaque taille de nanoparticules, sur une ligne de base vide, comme nous l'avions précisé précédemment.

Dans un premier temps, pour chaque configuration, nous comparons la réponse optique des échantillons de VO_2 dopés et non dopés, pour les nanoparticules de 200 nm de diamètre (FIGURE 5.13 à FIGURE 5.16). En effet, du fait de leur volume plus important que celui des autres nanoparticules, elles devraient fournir une réponse plus intense, ce qui nous aidera à analyser les effets des différentes configurations.

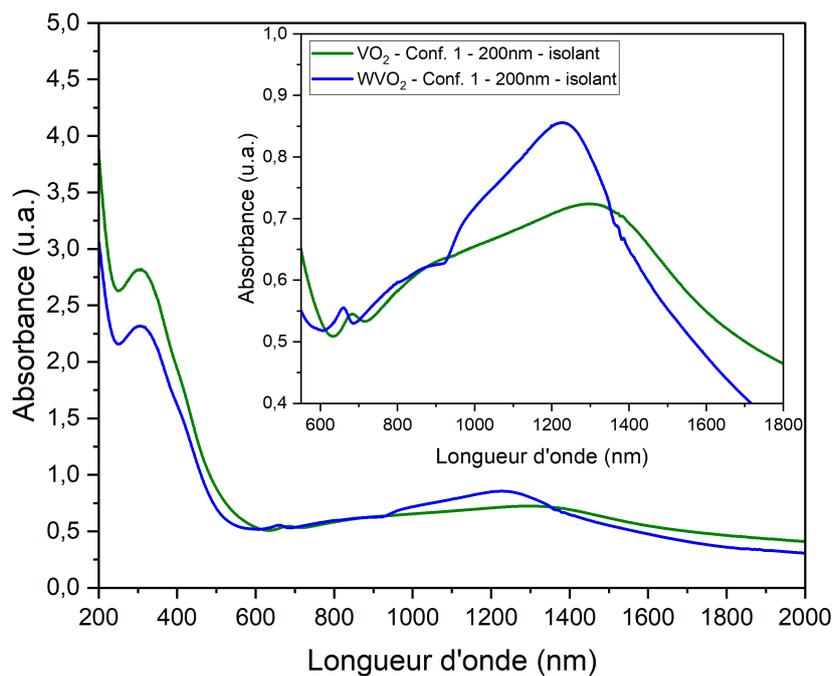


FIGURE 5.13 – Mesures d'absorbance des échantillons de VO_2 dopés et non dopés, pour la configuration 1 et sur une ligne de base "vide".

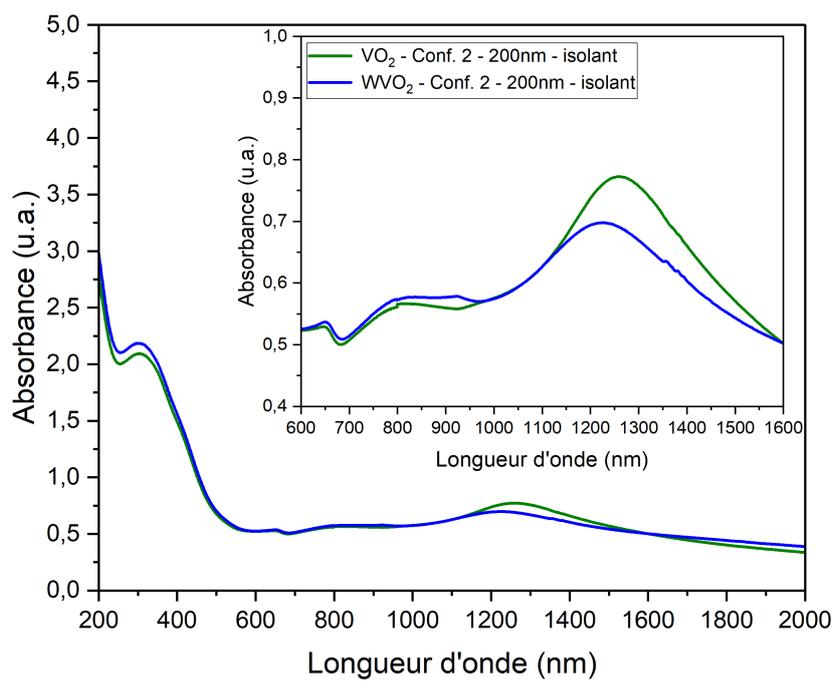


FIGURE 5.14 – Mesures d'absorbance des échantillons de VO_2 dopés et non dopés, pour la configuration 2 et sur une ligne de base "vide".

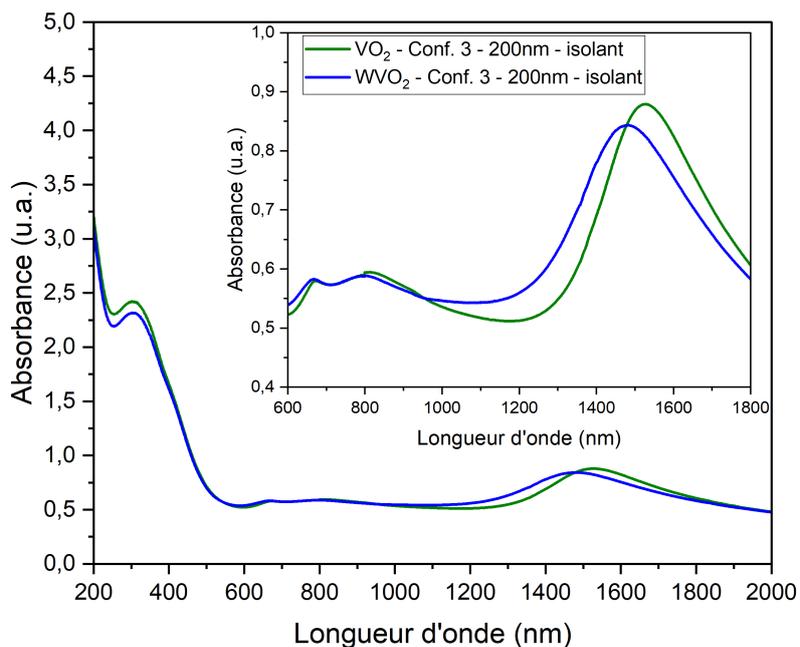


FIGURE 5.15 – Mesures d'absorbance des échantillons de VO_2 dopés et non dopés, pour la configuration 3 et sur une ligne de base "vide".

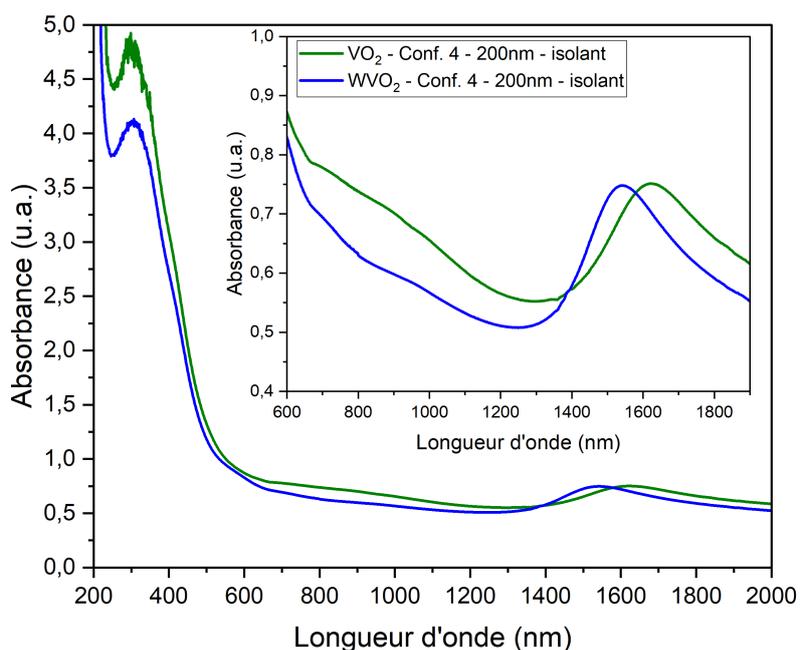


FIGURE 5.16 – Mesures d'absorbance des échantillons de VO_2 dopés et non dopés, pour la configuration 4 et sur une ligne de base "vide".

Les quatre configurations indiquent un même comportement. Lorsque le VO_2 est dopé, le pic de résonance se décale vers le bleu (blueshift), d'environ une centaine de nanomètres. Cela s'explique par la diminution de l'indice de réfraction du matériau avec le dopage. Les échantillons dopés et non dopés montrant un même comportement avec les changements de configurations, les comparaisons suivantes sont générales et valables dans les deux cas de figures.

La comparaison entre les mesures optiques de la configuration 1 et celles de l'or sur du quartz montrent un changement dans l'amplitude et la gamme spectrale du pic de résonance. En effet, l'indice de réfraction est plus élevé lors de la présence d'une couche de VO_2 que s'il y a seulement le substrat (quartz).

Si nous comparons la configuration 1 avec la configuration 2, le pic s'est décalé vers le rouge (pic situé aux alentours de 1100 nm pour la configuration 1 et de 1220 nm pour la configuration 2). L'amplitude est plus importante dans le cas de la seconde configuration. L'étape supplémentaire de gravure pour la deuxième configuration (voir FIGURE 2.17) a changé la surface de contact entre le matériau thermochrome et l'or. C'est ce qui conduit au déplacement du pic vers le rouge ainsi qu'à son amplification.

En configuration 3, le pic de résonance se décale encore plus vers le rouge, pour atteindre son maximum aux alentours de 1500 nm. En effet, la résonance dépend de l'indice optique du milieu et surtout de l'interface. Or ici, les nanoparticules d'or sont en contact avec le quartz en plus d'être avec le VO_2 . Les pics semblent aussi moins intenses qu'en configuration 2. Cela s'explique par le fait que l'onde traverse d'abord le VO_2 , qui est absorbant donc l'énergie qui atteint finalement les nanoparticules d'or est moindre.

En configuration 4, le pic de résonance est encore plus décalé dans le rouge (à environ 1650 nm) puisqu'il s'agit de la combinaison de la configuration 2 qui donnait une meilleure résonance plasmon du fait de la maximisation de la surface de contact, et d'une seconde couche de VO_2 . Toutefois, l'amplitude du pic plasmon est plus faible qu'en configuration 2, car, l'épaisseur de VO_2 au-dessus des nanoparticules absorbe une grande quantité d'énergie avant que cette dernière n'atteigne les nanoparticules (voir FIGURE 2.18).

De plus, sur ces courbes, un deuxième pic de petite amplitude apparaît dans la gamme spectrale du visible. Il subit les mêmes décalages que le pic principal en fonction des configurations. Il est dû aux effets multipolaires et plus précisément au mode quadrupolaire. En effet, ce phénomène n'est observé que pour les plus grandes tailles de nanoparticules, qui ne sont plus négligeables par rapport à la longueur d'onde incidente. Dans ce cas, tous les électrons ne vont pas interagir collectivement avec l'onde. Toutefois, ce phénomène n'est pas observé pour les mesures des configurations 4. L'épaisseur de VO_2 ayant été doublée, son absorbance est fortement augmentée ce qui, diminue la quantité de lumière qui interagit avec les nanoparticules.

Dans un second temps, nous comparons la réponse optique des échantillons de VO_2 dopés et non dopés, pour différentes tailles de nanoparticules et surtout dans différentes phases.

La FIGURE 5.17 représente la caractérisation pour un même échantillon d'AuNP@VO₂ (nanoparticules d'or sur du VO₂), dans une phase isolante et métallique. Le changement de phase ayant été obtenu grâce à l'utilisation du module thermoélectrique dont nous avons parlé.

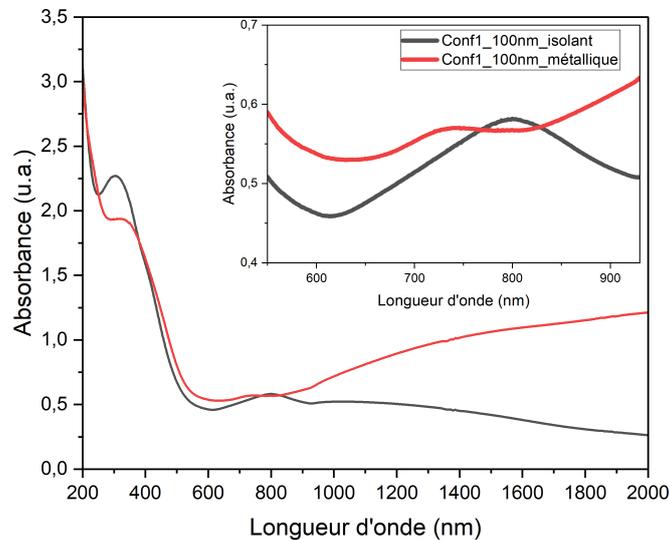


FIGURE 5.17 – Mesures d'absorbance des échantillons d'AuNP@VO₂ non dopés, pour la configuration 1, dans différentes phases et sur une ligne de base "vide".

En comparant les phases métallique et isolante, nous observons un décalage vers le bleu, car l'indice complexe du matériau thermochrome autour de la nanoparticule a changé. De plus, l'amplitude du pic de résonance est nettement diminué en phase métallique, car dans cette phase, le VO₂ est plus absorbant et a donc absorbé une quantité d'énergie plus importante.

La FIGURE 5.18 représente les mesures en absorbance pour un même échantillon d'AuNP@VO₂, dans une phase isolante, pour différentes tailles de nanoparticules d'or.

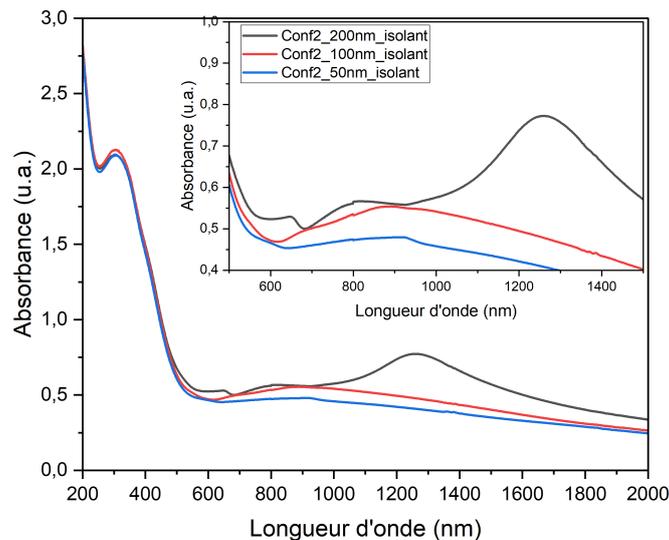


FIGURE 5.18 – Mesures d'absorbance des échantillons d'AuNP@VO₂ non dopés, pour la configuration 2, différentes tailles de NPs, en phase isolante et sur une ligne de base "vide".

Ces courbes révèlent que pour une plus grande taille de nanoparticules, le pic de résonance est clairement identifiable. Le problème qui se pose pour les autres dimensions est le suivant. Le coefficient d'absorption étant, pour des milieux transparents, proportionnel à la densité surfacique N multiplié par la section efficace d'absorption σ ($\alpha = N\sigma$), il est nettement plus faible pour des dimensions plus petites.

Toutefois, grâce à cette figure, nous pouvons mettre en avant que l'augmentation de la taille des nanoparticules (et donc du coefficient d'absorption) implique une augmentation de l'amplitude du pic et un décalage vers le rouge de la gamme spectrale, ce qui est totalement en accord avec la littérature [95–97].

Les courbes de la FIGURE 5.19 représentent les mesures en absorbance pour du AuNP@VO₂ en phase métallique, pour différentes tailles de nanoparticules en configuration 1.

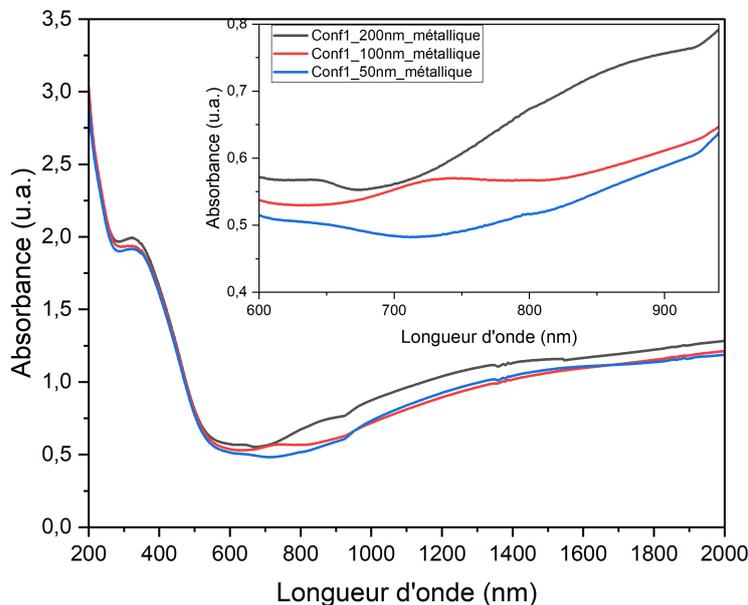


FIGURE 5.19 – Mesures d'absorbance des échantillons d'AuNP@VO₂ non dopés, pour la configuration 1, différentes tailles de NPs, en phase métallique et sur une ligne de base "vide".

Ces dernières caractérisations sur du VO₂ non dopé confirment que lorsque nous sommes en phase métallique, le phénomène de résonance plasmon n'apparaît que pour les grandes tailles de nanoparticules et l'amplitude du pic est en grande partie masquée par la forte absorbance du matériau. Pour les plus petites tailles de disques, le pic n'est pas identifiable dans la majorité des cas.

Un dernier travail de manipulation de données est effectué. L'objectif ici est d'observer le comportement du décalage entre les pics de résonance des échantillons non dopés et dopés, et voir s'il est constant ou augmente en fonction de la taille des nanoparticules et des configurations. Pour ce faire, nous traçons la différence du maximum du pic de résonance d'un échantillon non dopé et de celui d'un échantillon non dopé ($LSPR_{VO_2} - LSPR_{WVO_2}$) en fonction du diamètre des nanoparticules (FIGURE 5.20).

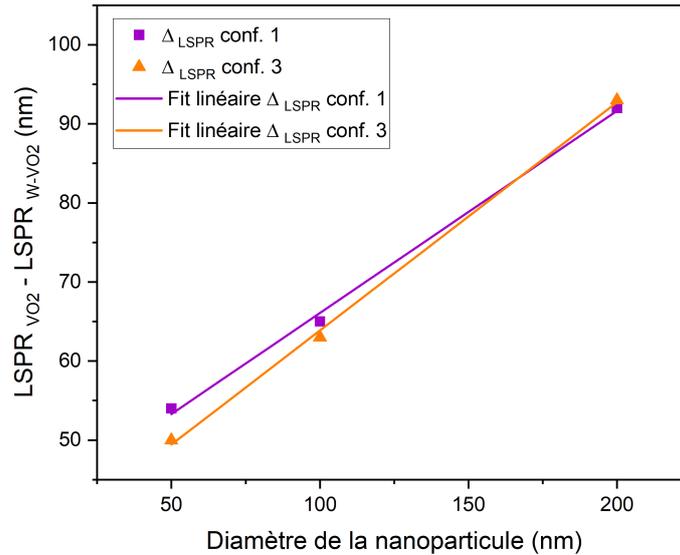


FIGURE 5.20 – Décalage de la résonance entre des échantillons non dopés et dopés au tungstène en fonction du diamètre des nanoparticules.

Nous remarquons que pour les différents diamètres de nanoparticules, le décalage entre les pics de résonance d'échantillons non dopés et dopés évolue linéairement. Pour une même configuration, les plus grandes tailles de nanoparticules présentent un décalage plus important. Pour une même taille de NPs et deux configurations différentes, le décalage est faible.

Un travail similaire avait été effectué par l'équipe de D. Y. Lei [96] en comparant le décalage entre le pic de résonance d'un échantillon en phase isolante et en phase métallique pour différents diamètres de nanoparticules comme le montre la FIGURE 5.21.

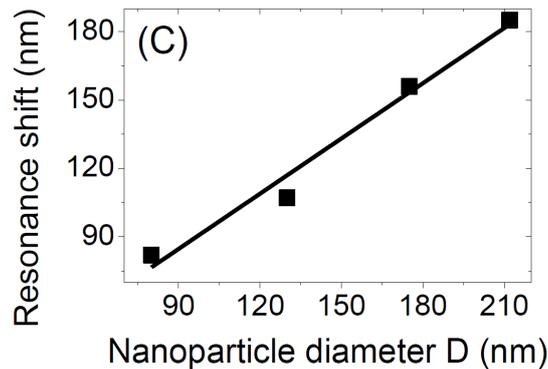


FIGURE 5.21 – Déplacement du pic de résonance dû à la transformation de phase du film VO_2 en fonction du diamètre de la nanostructure (carrés), avec ajustement linéaire (droite) [96].

Les décalages de résonance sont plus importants pour des grandes tailles de nanoparticules. Plus elle augmente, plus le rapport d'aspect (longitudinal / transversale) augmente, mais cela ne signifie pas que l'évolution sera linéaire. De plus, le changement d'indice optique lors du changement de phase n'est pas le même sur l'ensemble du spectre et donc, si la LSPR est dans les infrarouges, elle subira un décalage plus important que si elle était dans le visible.

Les mesures en absorbance des échantillons sur ligne de base de VO_2

Les mesures en absorbance sur une ligne de base "vide" ne permettent pas toujours de comprendre les changements de comportement de la résonance plasmon en fonction des tailles de nanoparticules ou de la phase du matériau thermochrome. Pour cette raison, nous répétons nos mesures en optant pour une ligne de base de VO_2 . Autrement dit, nous pouvons soustraire "numériquement" le comportement du VO_2 et observer celui de la résonance plasmon.

La FIGURE 5.22 représente les pics de résonance pour les différentes tailles de nanoparticules pour du $AuNP@VO_2$ non dopé, et la FIGURE 5.23 pour du $AuNP@VO_2$ dopé.

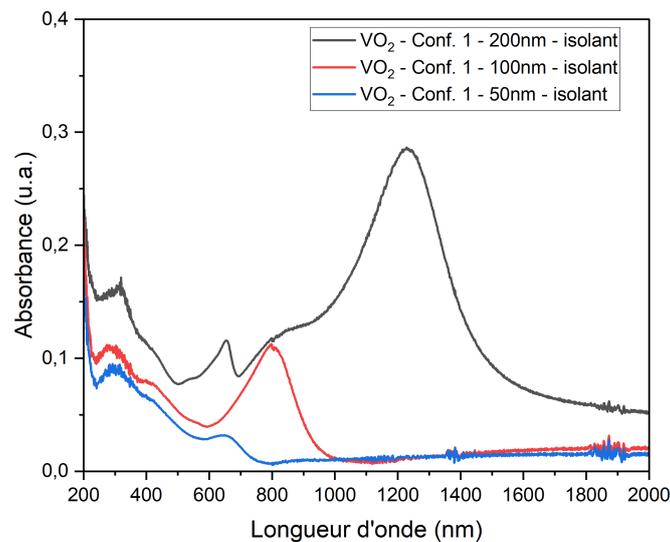


FIGURE 5.22 – Mesures d'absorbance des échantillons d' $AuNP@VO_2$ non dopés, en configuration 1, pour différentes tailles de nanoparticules, en phase isolante et sur une ligne de base VO_2 .

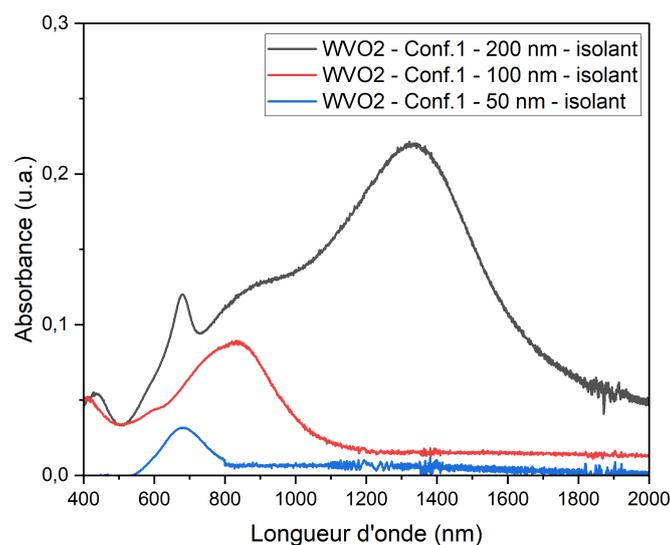


FIGURE 5.23 – Mesures d'absorbance des échantillons d' $AuNP@VO_2$ dopé, pour la configuration 1, pour différentes tailles de nanoparticules, en phase isolante et sur une ligne de base de VO_2 .

La comparaison des pics de résonance entre un échantillon dopé et un échantillon non dopé montre que l'amplitude des pics est moins importante et que les pics subissent un décalage dans le bleu dans le cas d'un échantillon dopé puisque l'indice de réfraction du VO_2 diminue avec le dopage. Pour une même configuration, ces courbes confirment l'évolution en amplitude et en gamme spectrale en fonction de l'augmentation de taille des nanoparticules d'or.

Le choix de courbes de la FIGURE 5.24 est volontaire afin de correspondre à celui d'un article de la littérature [96], dont une des figures est reportée ci-dessous (FIGURE 5.25).

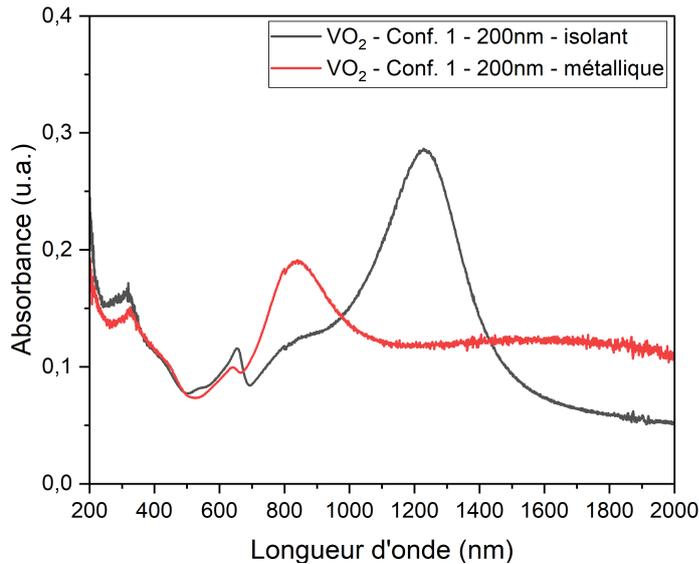


FIGURE 5.24 – Mesures d'absorbance des échantillons d' AuNP@ VO_2 non dopés, pour la configuration 1, pour différentes températures et sur une ligne de base de VO_2 .

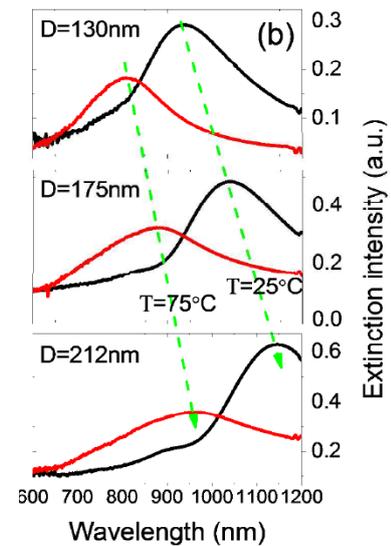


FIGURE 5.25 – Spectres d'extinction mesurés pour différents diamètres de nanodisques d'or [96].

Nous remarquons que notre travail est cohérent avec celui d'autres groupes. Les pics mesurés dans notre cas sont légèrement décalés dans le rouge, mais ces différences sont entre autres dues à la méthode de synthèse, à l'épaisseur de VO_2 et au volume d'or déposé.

5.2 La simulation des pics de résonance

La résonance plasmon de surface localisée correspond à l'oscillation des électrons libres d'un métal avec l'onde lumineuse. Elle dépend de plusieurs paramètres dont la géométrie des nanoparticules et leur couplage. Grâce à la caractérisation des échantillons de VO_2 (dopé ou non), l'ensemble des pics de résonance pour chaque taille de nanoparticules et pour chaque configuration est connu. La simulation nous permettra notamment de comparer les pics de résonance obtenus avec leur équivalent expérimental et ainsi de connaître la validité de la méthode numérique. Elle nous donnera aussi une idée de la configuration qui fournirait la largeur à mi-hauteur la plus faible sans avoir à répéter les expériences pour connaître le dispositif idéal.

La possibilité de pouvoir décaler le pic de résonance de couplage VO_2 – nanoparticules dans le spectre du visible ainsi qu'un changement éventuel de substrat du quartz pour du saphir pour limiter la contribution du SiO_2 dans le visible sont aussi à étudier.

5.2.1 La méthode des éléments frontières (BEM)

La "méthode des éléments frontières" (BEM) désigne une technique de résolution numérique d'équations intégrales aux limites. La méthode des éléments frontières consiste à diviser les frontières du domaine en éléments, là où la méthode des éléments finis impose de diviser le volume du domaine. Ainsi, cette technique permet de réduire la dimension du problème de 1. Pour une même précision que la seconde méthode, la BEM utilise moins de nœuds et d'éléments, ce qui a l'avantage de diminuer le nombre d'inconnues et donc de réduire le temps de calcul. Contrairement à la méthode des éléments finis, cette technique prend en compte les phénomènes qui se déroulent de part et d'autre d'une interface. Dans notre cas de figure, la méthode est particulièrement adaptée au calcul d'exaltation de champ au niveau de l'interface nanoparticule – milieu extérieur [98].

L'équipe autrichienne de l'institut de physique de Graz, composée de U. Hohenester and A. Trügler, a développé une boîte à outils qui permet de simuler les propriétés électromagnétiques de particules plasmoniques [98]. Le programme est développé pour des matériaux diélectriques ayant des propriétés homogènes et, est facilement modifiable. Cet outil est mis à disposition de la communauté (sous licence GNU General Public License) sous réserve de citer leur travail.

La simulation se déroule en sept grandes étapes [98], qui sont : la définition des fonctions diélectriques, la définition des limites de la particule, l'intégration de la particule dans l'environnement diélectrique, la mise en place d'un solveur pour les équations BEM, la spécification du schéma d'excitation, la résolution des équations BEM pour l'excitation donnée, le calcul de la réponse de la nanoparticule plasmonique à l'excitation.

5.2.2 La boîte à outils MNPBEM

La boîte à outils MNPBEM pour Metallic NanoParticle BEM permet d'adapter le programme à notre application. En effet, il faut d'abord expliciter la particule dont il est question : sphère, bâtonnets, etc puis il faut lui définir sa taille et le nombre de sommets de la particule (ce qui correspond à la sous-division en éléments). Évidemment, plus le nombre de sommets est important, plus le calcul sera précis.

Sur la FIGURE 5.26 est représentée une nanosphère dont les triangles du domaine ne permettent pas de s'accoler à la forme exacte de la sphère, le maillage est donc plus approximatif, mais cela réduit le temps de calcul. Autrement dit, la simulation est toujours un compromis entre temps et précision de calculs.

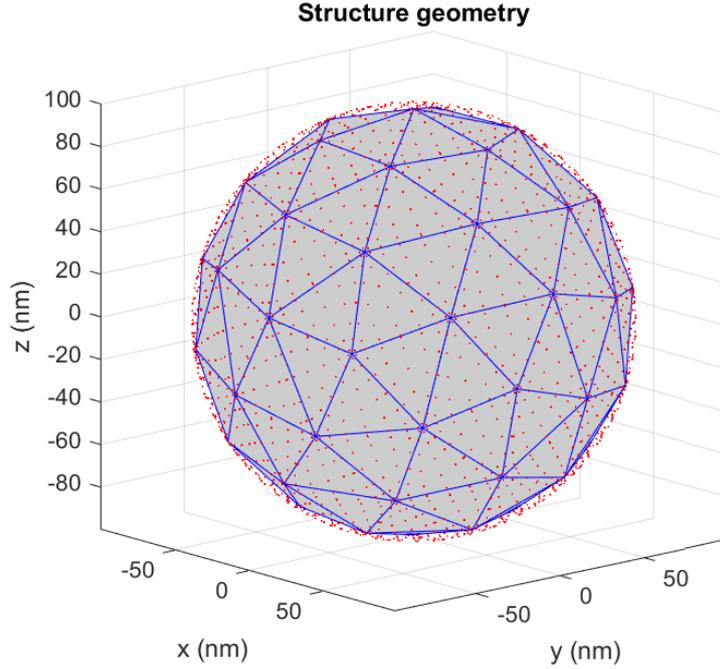


FIGURE 5.26 – Géométrie d’une sphère avec la sous-division en domaines triangulaires.

Il faut ensuite indiquer les propriétés diélectriques dans et autour de la nanosphère et expliciter comment les frontières de la nanoparticule et les propriétés diélectriques sont liées. L’association de ces deux classes d’informations complète le paramétrage de la comparticule (nom donné dans l’outil). Des fonctions pré-existantes permettent de simuler l’excitation de la nanoparticule par une onde plane. Notons que lors de nos calculs, nous simulons le phénomène d’extinction après l’irradiation, car en réalité, c’est ce phénomène que quantifie la mesure expérimentale d’absorbance. Elle est décrite par l’équation suivante [99] :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (5.1)$$

où σ_{ext} est la section efficace d’extinction, σ_{abs} la section efficace d’absorption (pertes par disparition de photons) et σ_{diff} la section efficace de diffusion (pertes par redirection de photons).

Il s’agit donc de la mesure de la perte d’énergie d’une onde électromagnétique au cours de sa propagation dans un milieu (matière) jusqu’au détecteur.

Les nanoparticules d’or sont d’utilisation commune dans le monde de la plasmonique, il existe une grande base de données des fonctions diélectriques du matériau. Ainsi, il nous suffit de charger un fichier de données (.dat) comportant les coefficients de la partie réelle et imaginaire (n et k) de l’indice de réfraction du milieu en fonction de l’énergie du photon en eV. Ces mêmes coefficients, pour nos couches minces, sont déterminés par des mesures ellipsométriques, par Sébastien, dans le cadre de sa thèse dans l’équipe du professeur Chaker. Pour des milieux tels que l’eau ou le SiO_2 , on considère que l’indice optique est constant, on néglige la dispersion.

5.2.3 La simulation d'un nanodisque d'or sur du quartz en approximation quasistatique

Les premiers tests sont effectués dans une approximation quasistatique, ce qui signifie que nous ne prenons pas en compte le déphasage spatial de l'onde. L'objectif de cette approximation est de pouvoir simuler une réponse pour des objets dont la taille est petite face à la longueur d'onde. Les graphes des FIGURES 5.27 ET 5.28 permettent de comparer la courbe expérimentale à la simulation pour des nanodisques d'or de 200 et 100 nm sur un substrat de quartz. Le substrat de quartz est considéré ici comme un support infini.

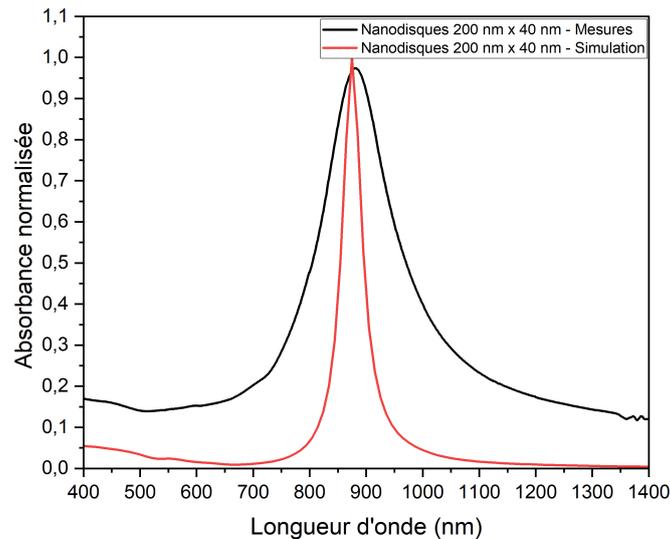


FIGURE 5.27 – Comparaison des courbes de simulation et expérimentale normalisées pour des nanoparticules d'or de 200 nm de diamètre et 40 nm de hauteur.

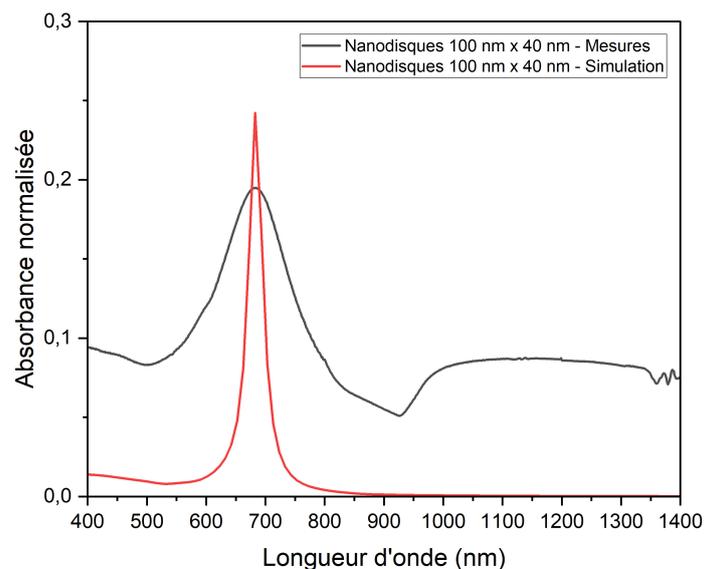


FIGURE 5.28 – Comparaison des courbes de simulation et expérimentale normalisées pour des nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre et 40 nm de hauteur.

Ces premières figures ont nécessité deux normalisations pour être capable de comparer les deux courbes (expérimentale et simulée). La première est une normalisation par la densité surfacique puisqu'en simulation, il n'y a qu'une seule nanoparticule d'or qui est prise en compte. La deuxième normalisation consiste à diviser l'ensemble des courbes par la valeur maximale de la courbe simulée des nanoparticules d'or cylindriques de 200 nm. Cela normalise à 1 les réponses obtenues pour les plus grandes dimensions.

La comparaison est maintenant possible, mais est à réaliser avec des pincettes. Notamment, nous remarquons que la largeur du pic est plus importante en mesure. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette observation. Dans l'expérimental, les particules d'or ont des défauts : leur géométrie n'est pas parfaite, les arêtes possèdent un rayon de courbure, etc. De plus, il y a une légère dispersion de la réponse de l'or, ce qui élargit la base du pic.

5.2.4 La simulation d'un nanodisque d'or sur du VO_2 en approximation quasi-statique

Le substrat de quartz est remplacé par un substrat de VO_2 , sans aucune modification de code, seule la partie concernant l'environnement diélectrique du matériau est adaptée. Dès les premiers tests, nous remarquons que cela ne permet pas d'obtenir un pic de résonance à longueur d'onde souhaitée. L'explication la plus logique est que la simulation n'arrive pas à prendre en compte un support infini fait d'un matériau absorbant.

Il faut adapter la méthode à notre cas de figure en prenant en compte la couche de VO_2 par le biais d'une très grande nanoparticule comme l'illustre la FIGURE 5.29.

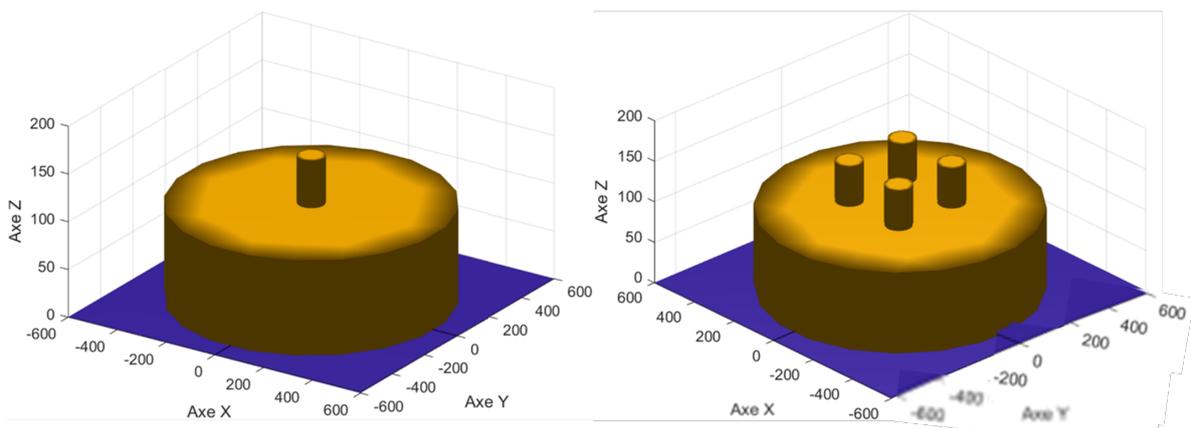


FIGURE 5.29 – Différentes structures codées avec l'outil de simulation MNPBEM.

Le choix de la forme qui sert de couche de VO_2 se porte sur le nanodisque car cela permet de modifier indépendamment l'épaisseur et la surface de contact du VO_2 avec notre nanoparticule. De plus, l'outil peut permettre de simuler plusieurs nanoparticules d'or sur une même surface de VO_2 , ce qui pourrait nous être utile pour des études plus poussées.

Pour montrer comment former la "comparticule", une partie du code a été ajoutée. Il résume toutes les étapes de compilation citées précédemment et est commenté pour plus de clarté.

```

%% Initialisation du code

% Definition des fonctions dielectriques des differents elements
epstab = { epsconst( 1.00^2 ) , epstable( 'gold.dat' ) , epstable( 'V02T21C.dat' ) , epsconst
( 1.48^2 ) } ;
%epsconst( 1.00^2 ) pour l'air et epsconst( 1.48^2 ) pour le quartz
%epstable( 'NOM.dat' ) pour la table de donnees de 1 element NOM

%% Creation du polygone pour former le disque

% Entree des parametres numeriques
n1 = 20 ; %precision du maillage
rayon = 100 ; %rayon du disque
couche = 1000 ; %rayon de la couche de V02

% Fabrication des differents blocs
poly1 = polygon( n1 , 'size' , [ rayon , rayon ] ) ; %indication de la forme de la NP
poly2 = polygon( n1 , 'size' , [ couche , couche ] ) ; %indication de la forme du film de V02

% Profil des nanodisques
ep1 = 50 ; %epaisseur NP
ep2 = 100 ; %epaisseur V02
edge1 = edgeprofile( ep1 , ep1 , 'mode' , '11' , 'min' , 0.0000001 ) ; %parametrage NP
edge2 = edgeprofile( ep2 , ep2 , 'mode' , '11' , 'min' , 0.0000001 ) ; %parametrage film

% Extrusion du polygone en nanodisque
p1 = tripolygon( poly1 , edge1 ) ; %creation de la forme de la NP
p2 = tripolygon( poly2 , edge2 ) ; %creation de la forme de la couche mince de V02

% Placement de la NP par rapport a la couche de V02
vec1 = [ 0 , 0 , ep2 ] ; %creation d un vecteur pour placer la NP
p1 = shift( p1 , vec1 ) ; %decalage pour se mettre a l interface du V02

% Compilation de tous elements caracterisant NP (forme, fonctions dielectriques,...)
p = comparticule( epstab , { p1 , p2 } , [ 2 , 3 , 1 ; 3 , 4 , 2 ] , 1 , 2 , op ) ;

```

Après lancement du calcul, nous obtenons un premier résultat qui, au premier abord, peut sembler similaire à l'expérimental comme le montre la FIGURE 5.30.

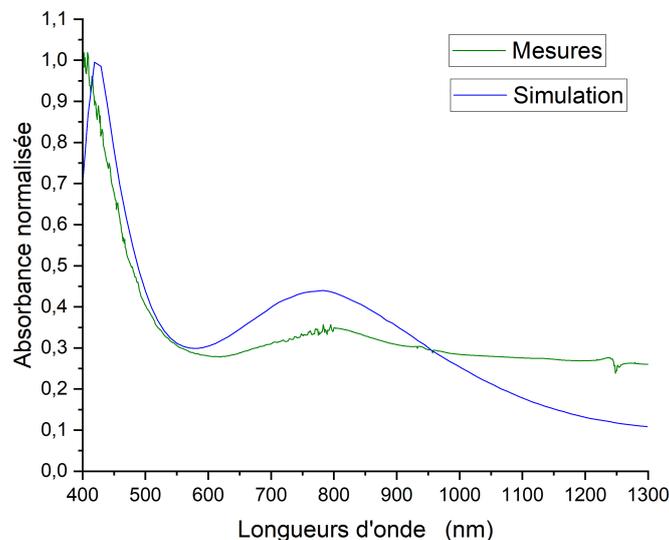


FIGURE 5.30 – Comparaison de la réponse optique simulée avec l'expérimental.

La comparaison des résultats de simulation et des mesures indiquent donc le même comportement d'absorption du AuNP@VO₂ au niveau du spectre visible et du spectre UV, à un détail près. L'absorbance finit par diminuer dans les grandes longueurs d'ondes, ce qui physiquement semble surprenant. En ce qui concerne le second pic (dû aux nanoparticules ?), il est légèrement décalé dans le bleu pour la simulation, ce qui peut venir du fait qu'une seule nanoparticule est modélisée. En soi, tout laisse à croire que le modèle fonctionne. Malheureusement, ce n'est pas le cas, quoi que nous fassions (modifier la configuration ou le diamètre de la nanoparticule), nous retrouvons la même courbe d'absorbance.

Des recherches dans la littérature montrent des résultats de simulation BEM similaires à ce que nous avons obtenus pour notre simulation (FIGURE 5.31) au détail près qu'ils ont simulé des nanoparticules de VO₂.

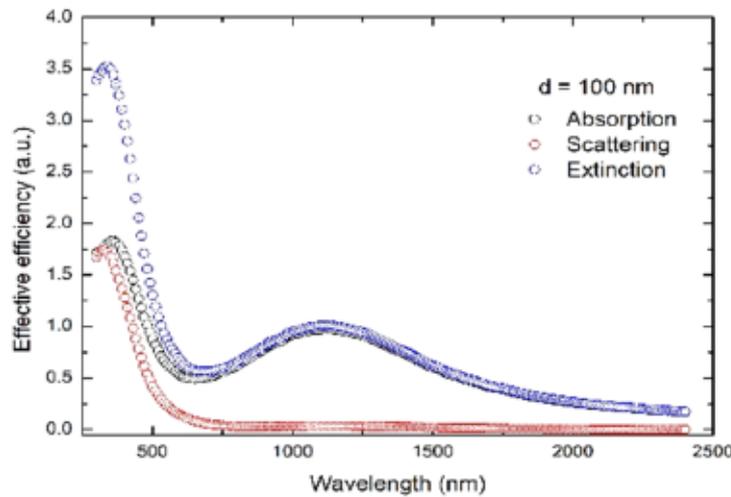


FIGURE 5.31 – Spectres des efficacités d'absorption, diffusion et extinction de AuNP@VO₂ simulés sous l'outil MNPBEM [95].

La conclusion est donc que les résultats de notre simulation ne sont pas dus au comportement des nanoparticules d'or, mais à celui du VO₂ qui est très absorbant.

Une étude plus assidue de la littérature indique que les simulations sont faites pour des nanoparticules incorporées dans des milieux non absorbants tels que l'eau ou le vide [98, 100, 101]. Autrement dit, le problème ici pour le programme est d'ordre conceptuel puisque nous lui demandons de nous fournir l'efficacité de l'absorption d'un matériau, lui-même inséré dans ou déposé sur un matériau encore plus absorbant.

D'autres techniques de simulation existent. La première est la DDA pour Discrete Dipole Approximation. Le principe est simple puisque cela revient à remplacer la matière par un grand nombre de petits dipôles. L'étude se porte alors sur la somme des interactions dipôle-dipôle.

Une autre méthode, la FDTD pour Finite Difference Time Domain peut permettre de résoudre le problème de l'absorbance du VO_2 . Un docteur de l'Institut des Céramiques de Limoges y a même consacré une partie de sa thèse [102]. Elle permet de résoudre des équations différentielles dépendantes du temps. Le principe se base sur le calcul des composantes du champ électrique dans un volume de l'espace à un instant t_n , puis au calcul des composantes du champ magnétique dans le même volume spatial à l'instant t_{n+1} (où n est l'instant présent) et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une valeur instantanée du champ électromagnétique.

Toutefois, par manque de temps, le relai sur le travail de simulation a été passé à Sébastien Frenkel et à Benedict Morris (étudiant en maîtrise bidiplomante, actuellement à l'INRS). Ils ont décidé de se concentrer sur la méthode FDTD, en utilisant l'outil Ansys Lumerical.

L'outil permet de simuler un grand nombre de nanoparticules sur une couche de VO_2 , déposée sur un substrat (FIGURE 5.32). Ainsi, le couplage éventuel entre les nanoparticules est pris en compte dans les calculs et les résultats devraient plus se rapprocher de l'expérimental.

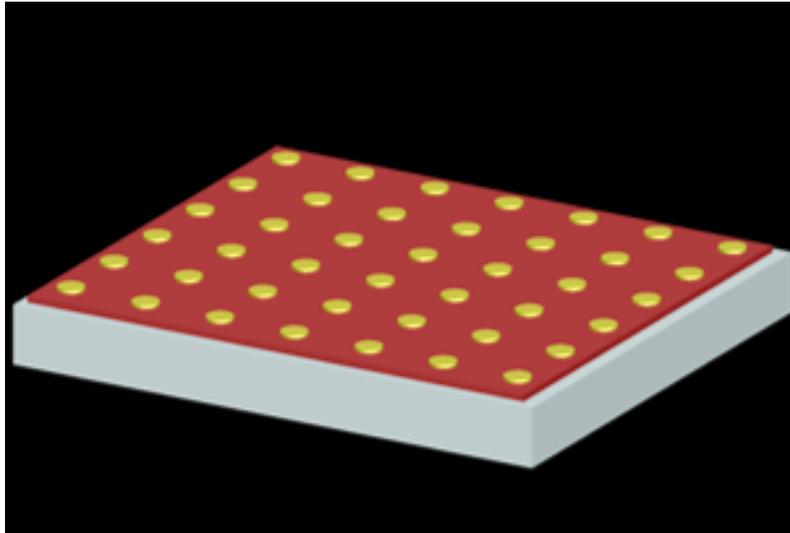


FIGURE 5.32 – Structure simulée pour la configuration 1 avec l'outil Ansys Lumerical.

D'après les rapports d'avancement de Sébastien, les études préliminaires montrent des résultats encourageants, tant en ce qui concerne la simulation de nanoparticules d'or sur un substrat de quartz, qu'en ce qui concerne les configurations 1 et 2. La simulation semble en adéquation avec les mesures expérimentales. Aucun résultat de simulation avec cet outil n'est présenté dans ce rapport puisqu'il ne s'agit que d'études préliminaires qui n'ont pas directement été faites dans le cadre de ce mémoire.

Chapitre 6

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Les résultats présentés dans ce mémoire sont le fruit de ces deux années de travail sur la synthèse et la caractérisation optique de nanoparticules d'or couplées avec un matériau thermochrome, le VO_2 , dopé au tungstène et au bore. Ce mémoire vient en complément du travail effectué par Sébastien Frenkel pendant sa maîtrise, pour la mise en place des procédés de fabrication des échantillons et notamment le choix dans les différentes configurations.

Les objectifs de ce projet étaient d'étudier le couplage entre des nanoparticules d'or (nanodisques) et le VO_2 , à température ambiante. Un moyen pour arriver à remplir cet objectif est le dopage du matériau thermochrome puisqu'il diminue la température de transition de ce dernier. Ainsi, l'énergie nécessaire pour induire la transition de phase est moindre. Toutefois, nous avons pu voir que le dopage possède des inconvénients puisqu'il a tendance à dégrader les propriétés optiques et électriques du VO_2 du fait de la modification de la structure cristalline du matériau. Cette partie du projet s'est donc basée sur un compromis à faire entre propriétés de la couche et température de transition abaissée.

Le dopage au tungstène a été un succès. L'utilisation de cibles de vanadium dopé tungstène à 2 % a permis d'obtenir une couche mince dont la température de transition métal-isolant est obtenue entre 29 °C et 33 °C, ce qui est tout à fait en accord avec la littérature. La baisse observée de la qualité des propriétés optiques et électriques reste tout à fait raisonnable.

Pour améliorer certaines des configurations (n°2 et n°4), un travail d'optimisation sur la gravure du VO_2 par différentes techniques (gravure plasma et gravure liquide) a été effectué en parallèle du travail sur le dopage. Pour rappel, l'ajout de cette étape dans le procédé de fabrication augmente la surface de contact entre le matériau thermochrome et les nanoparticules d'or. Cela a alors pour conséquences d'améliorer la résonance et de décaler légèrement le pic de résonance plasmon dans le rouge.

Les études préliminaires sur des échantillons de qualité correcte ont permis d'identifier des mélanges qui permettent d'obtenir le meilleur profil de gravure (angle à environ 90°) et un taux de gravure faible, sans que cela entraîne de modifications des propriétés du VO_2 . Les tests sont ensuite lancés sur des échantillons après une lithographie électronique pour travailler à l'échelle du nanomètre (dimensions adaptées à nos dispositifs).

L'utilisation d'une gravure ICP à base de chlore a permis d'identifier deux mélanges qui ont ensuite été testés sur des échantillons de haute qualité, déposés en PLD faisceaux croisés. À date, une seule combinaison de paramètres permet de valider le cahier des charges établi.

L'utilisation d'une base fluorée a révélé la présence de microfilaments sur la lithographie UV, ce qui contamine nos échantillons. La gravure liquide au chrome n'a montré aucune sélectivité avec la résine UV puisque seul le VO_2 réagit en sa présence. En conséquence, ces deux types de gravure n'ont pas fait l'objet d'études plus poussées.

Les caractérisations optiques de nos dispositifs ont permis d'étudier le couplage entre le matériau thermochrome et les nanoparticules métalliques. Ces caractérisations consistent à mesurer l'absorbance pour chaque taille de nanoparticules, dans chaque configuration et dans les deux phases du matériau. L'étude d'échantillons de VO_2 non dopés ou dopés au tungstène est faite en parallèle et les résultats sont comparés au fur et à mesure.

L'évolution de la taille des nanodisques a un effet sur l'amplitude et la position spectrale du pic de résonance. On observe un décalage vers le rouge lorsque le diamètre augmente, quel que soit l'état de dopage de la couche mince. Les mesures en phase métallique montrent quant à elles un décalage du pic plasmon vers le bleu par rapport à la phase isolante du fait de la baisse de l'indice de réfraction du VO_2 .

Les mesures sur une ligne de base "vide" ne permettent pas toujours d'avoir une information claire sur le phénomène de résonance, surtout pour les plus petites dimensions. Dans sa phase métallique, l'absorbance du VO_2 (dopé ou non) est telle que même pour les grandes tailles de nanoparticules, la réponse optique de l'or est masquée par celle du VO_2 . Il serait donc intéressant de refaire ces expérimentations avec une épaisseur de VO_2 diminuée. Travailler avec des nanobatonnets au lieu de nanodisques permettraient d'exploiter la présence de deux phénomènes de résonance (longitudinal et transverse). Il serait aussi intéressant de modifier la distance entre les nanoparticules pour modifier l'effet de leur couplage.

Le travail de simulation devait nous permettre de conclure sur une configuration de dispositifs et des dimensions de nanoparticules idéales pour obtenir une réponse dans le visible, avec une faible largeur à mi-hauteur. Toutefois, la création de nos structures avec la méthode BEM n'a pas abouti à des résultats satisfaisants puisque nous n'observons que la réponse en absorbance du VO_2 lui-même. De nouveaux tests appliquant cette fois la méthode FDTD sont actuellement en cours à l'INRS et semblent donner des résultats cohérents avec nos mesures expérimentales.

Bibliographie

- [1] David PINES : Collective energy losses in solids. *Reviews of Modern Physics*, 28(3):184, 1956.
- [2] Isaak D MAYERGOYZ, Donald R FREDKIN et Zhenyu ZHANG : Electrostatic (plasmon) resonances in nanoparticles. *Physical Review B*, 72(15):155412, 2005.
- [3] Saïd BAKHTI : *Étude théorique des résonances plasmon de nanostructures métalliques et leur inscription lithographique par Microscopie à Force Atomique*. Thèse de doctorat, Saint-Etienne, 2014.
- [4] Aurore ECARNOT : *Nano-pince optique intégrée contrôlée par plasmon de surface localisé pour le piégeage de nanoparticules*. Thèse de doctorat, Université Paris Saclay, 2018.
- [5] Adrien LALISSE, Gilles TESSIER, Jérôme PLAIN et Guillaume BAFFOU : Quantifying the efficiency of plasmonic materials for near-field enhancement and photothermal conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(45):25518–25528, 2015.
- [6] Peter R WIECHA, Marie-Maxime MENNEMANTEUIL, Dmitry KHLOPIN, Jérôme MARTIN, Arnaud ARBOUET, Davy GÉRARD, Alexandre BOUHELIER, Jérôme PLAIN et Aurélien CUCHE : Local field enhancement and thermoplasmonics in multimodal aluminum structures. *Physical Review B*, 96(3):035440, 2017.
- [7] Olivier LECARME, Quan SUN, Kosei UENO et Hiroaki MISAWA : Robust and versatile light absorption at near-infrared wavelengths by plasmonic aluminum nanorods. *ACS Photonics*, 1(6):538–546, 2014.
- [8] D Keith ROPER, Wonmi AHN et M HOEPLNER : Microscale heat transfer transduced by surface plasmon resonant gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(9):3636–3641, 2007.
- [9] Catherine LOUIS et Olivier PLUCHERY : *Gold nanoparticles for Physics, chemistry and biology*. World Scientific, 2017.
- [10] Mazen ALRAHILI, Viktoriia SAVCHUK, Kelly MCNEAR et Anatoliy PINCHUK : Absorption cross section of gold nanoparticles based on NIR laser heating and thermodynamic calculations. *Scientific Reports*, 10(1):1–9, 2020.

- [11] Audrey SANCHOT : *Propriétés optiques de nanostructures plasmoniques auto-assemblées : vers la plasmonique moléculaire*. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, 2011.
- [12] Deepak Thrithamarassery GANGADHARAN, Zhenhe XU, Yanlong LIU, Ricardo IZQUIERDO et Dongling MA : Recent advancements in plasmon-enhanced promising third-generation solar cells. *Nanophotonics*, 6(1):153–175, 2017.
- [13] Tadele OTOMALO : *Ultrafast optical response of complex plasmonic nanoparticles*. Thèse de doctorat, Université Paris Saclay, 2019.
- [14] Guillaume BAFFOU et Romain QUIDANT : Thermo-plasmonics : using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser & Photonics Reviews*, 7(2):171–187, 2013.
- [15] N Egede CHRISTENSEN et BO SERAPHIN : Relativistic band calculation and the optical properties of gold. *Physical Review B*, 4(10):3321, 1971.
- [16] Timothée LABOURET : *Irradiation laser ultrabrève de nanobâtonnets d'or individuels en milieu aqueux : photo-génération de phénomènes d'intérêt biomédical*. Thèse de doctorat, Université Paris Saclay, 2016.
- [17] Xue HOU : *Nano-objets photo-activés pour le ciblage cellulaire et l'hyperthermie*. Thèse de doctorat, Université Paris Saclay, 2019.
- [18] Zheng YANG, Changhyun KO et Shriram RAMANATHAN : Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions. *Annual Review of Materials Research*, 41:337–367, 2011.
- [19] FJ MORIN : Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Physical Review Letters*, 3(1):34, 1959.
- [20] Yanfeng GAO, Hongjie LUO, Zongtao ZHANG, Litao KANG, Zhang CHEN, Jing DU, Minoru KANEHIRA et Chuanxiang CAO : Nanoceramic VO_2 thermochromic smart glass : A review on progress in solution processing. *Nano Energy*, 1(2):221–246, 2012.
- [21] Naor VARDI, Elihu ANOUCHI, Tony YAMIN, Srimanta MIDDEY, Michael KAREEV, Jak CHAKHALIAN, Yonatan DUBI et Amos SHARONI : Ramp-reversal memory and phase-boundary scarring in transition metal oxides. *Advanced Materials*, 29(21):1605029, 2017.
- [22] Nicolas ÉMOND, Akram IBRAHIM, Badr TORRISS, Ali HENDAOU, Ibraheem AL-NAIB, Tsuneyuki OZAKI et Mohamed CHAKER : Impact of tungsten doping on the dynamics of the photo-induced insulator-metal phase transition in VO_2 thin film investigated by optical pump-terahertz probe spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 111(9):092105, 2017.
- [23] H KIM, N CHARIPAR, E BRECKENFELD, A ROSENBERG et A PIQUÉ : Active terahertz metamaterials based on the phase transition of VO_2 thin films. *Thin Solid Films*, 596:45–50, 2015.

- [24] Nicolas ÉMOND, Ali HENDAOUÏ et Mohamed CHAKER : Low resistivity $W_xV_{1-x}O_2$ -based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications. *Applied Physics Letters*, 107(14):143507, 2015.
- [25] Hong YE, Xianchun MENG et Bin XU : Theoretical discussions of perfect window, ideal near infrared solar spectrum regulating window and current thermochromic window. *Energy and Buildings*, 49:164–172, 2012.
- [26] S-Y LI, Gunnar A NIKLASSON et Claes-Göran GRANQVIST : Thermochromic fenestration with VO_2 -based materials : Three challenges and how they can be met. *Thin Solid Films*, 520(10):3823–3828, 2012.
- [27] Zhangli HUANG, Sihai CHEN, Chaohong LV, Ying HUANG et Jianjun LAI : Infrared characteristics of VO_2 thin films for smart window and laser protection applications. *Applied Physics Letters*, 101(19):191905, 2012.
- [28] Volker EYERT : The metal-insulator transitions of VO_2 : A band theoretical approach. *Annalen der Physik*, 11(9):650–704, 2002.
- [29] Komal MULCHANDANI, Ankit SONI, Komal PATHY et KR MAVANI : Structural transformation and tuning of electronic transitions by W-doping in VO_2 thin films. *Superlattices and Microstructures*, 154:106883, 2021.
- [30] Sergey V STRELTSOV et Daniel I KHOMSKII : Orbital physics in transition metal compounds : new trends. *Physics-Uspekhi*, 60(11):1121, 2017.
- [31] Hassan BAKRIM : *Étude des transitions de Peierls dans les systèmes unidimensionnels et quasi-unidimensionnels*. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke., 2010.
- [32] Zhenya MAO, Wanxia HUANG, Wenhao ZHOU, Lu TANG et Qiwu SHI : In-situ stirring assisted hydrothermal synthesis of W-doped VO_2 (M) nanorods with improved doping efficiency and mid-infrared switching property. *Journal of Alloys and Compounds*, 821:153556, 2020.
- [33] Nevill F MOTT : The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(7):416, 1949.
- [34] Amnf ZYLBERSZTEJN et Nevill Francis MOTT : Metal-insulator transition in vanadium dioxide. *Physical Review B*, 11(11):4383, 1975.
- [35] Victor PARDO et Warren E PICKETT : Half-metallic semi-dirac-point generated by quantum confinement in TiO_2/VO_2 nanostructures. *Physical Review Letters*, 102(16):166803, 2009.
- [36] Elizabeth E CHAIN : Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films. *Applied Optics*, 30(19):2782–2787, 1991.

- [37] Shuhan CHEN et Haining ZHANG : High visible transmittance of VO_2 film prepared by DC magnetron sputtering with situ annealing. *Journal of Optics*, 50(3):508–511, 2021.
- [38] G LEAHU, R LI VOTI, C SIBILIA et M BERTOLOTTI : Anomalous optical switching and thermal hysteresis during semiconductor-metal phase transition of VO_2 films on si substrate. *Applied Physics Letters*, 103(23):231114, 2013.
- [39] Venkat Sunil Kumar CHANNAM : *Synthesis of strongly correlated oxides and investigation of their electrical and optical properties*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2017.
- [40] Aurélien DIDELOT : *Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2017.
- [41] Hiroshi KAKIUCHIDA, Ping JIN, Setsuo NAKAO et Masato TAZAWA : Optical properties of vanadium dioxide film during semiconductive–metallic phase transition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(2L):L113, 2007.
- [42] M SOLTANI, M CHAKER, E HADDAD, RV KRUCZELECKY et J MARGOT : Effects of ti-w codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 85(11):1958–1960, 2004.
- [43] Ying XIONG, Qi-Ye WEN, Zhi CHEN, Wei TIAN, Tian-Long WEN, Yu-Lan JING, Qing-Hui YANG et Huai-Wu ZHANG : Tuning the phase transitions of VO_2 thin films on silicon substrates using ultrathin Al_2O_3 as buffer layers. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(45):455304, 2014.
- [44] Robert EASON : *Pulsed laser deposition of thin films : applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons, 2007.
- [45] Shideh AHMADI, Nilofar ASIM, MA ALGHOUL, FY HAMMADI, Kasra SAEEDFAR, NA LUDIN, Saleem H ZAIDI et K SOPIAN : The role of physical techniques on the preparation of photoanodes for dye sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 2014.
- [46] Mehmet BAĞCI : Optimization of solid particle erosion by zrn coating applied fiber reinforced composites by TAGUCHI method. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6(2):185–194, 2018.
- [47] Clément NANTEUIL : *Etude du transport ionique à travers un nanocanal fluïdique : vers l'électropréconcentration sélective*. Thèse de doctorat, Université Paris 11, 2010.
- [48] Matteo ALTISSIMO : E-beam lithography for micro-/nanofabrication. *Biomicrofluidics*, 4(2):026503, 2010.

- [49] N William PARKER, Alan D BRODIE et John H MCCOY : High-throughput NGL electron-beam direct-write lithography system. *In Emerging Lithographic Technologies IV*, volume 3997, pages 713–720. SPIE, 2000.
- [50] Faissal EL HAMIDI : *Développement d'un procédé de gravure et de métallisation de vias face arrière d'un substrat de silicium destinés à la fabrication de transistors de puissance GaN*. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, 2019.
- [51] Tiantong XU, Zhi TAO, Hanqing LI, Xiao TAN et Haiwang LI : Effects of deep reactive ion etching parameters on etching rate and surface morphology in extremely deep silicon etch process with high aspect ratio. *Advances in Mechanical Engineering*, 9 (12):1687814017738152, 2017.
- [52] Gary S MAY et Costas J SPANOS : *Fundamentals of semiconductor manufacturing and process control*. John Wiley & Sons, 2006.
- [53] FM SMITS : Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. *Bell System Technical Journal*, 37(3):711–718, 1958.
- [54] Telmo G SANTOS : Characterization of FSP by electrical conductivity. *In Surface Modification by Solid State Processing*, pages 153–176. Elsevier, 2014.
- [55] Arthur UHLIR JR : The potentials of infinite systems of sources and numerical solutions of problems in semiconductor engineering. *Bell System Technical Journal*, 34(1):105–128, 1955.
- [56] Coralie CHARPENTIER : *Investigation of deposition conditions and annealing treatments on sputtered ZnO : Al thin films : Material properties and application to microcrystalline silicon solar cells*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2012.
- [57] Christian DAVESNNE : *Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques*. Thèse de doctorat, Université de Caen Basse Normandie, 2014.
- [58] Anthony Mutunga CHARLES : *Determination of preservatives in canned food products*. Thèse de doctorat, Université de Nairobi, 2014.
- [59] Tiana DEPLANCKE : *Approach of sintering mechanisms of UHMWPE : study of the mechanical behavior in the solid state and in the melt state*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2013.
- [60] SH LEE, MK KIM, JW LEE, Z YANG, S RAMANATHAN et S TIWARI : Vanadium dioxide (VO_2) is also a ferroelectric : Properties from memory structures. *In 2011 11th IEEE International Conference on Nanotechnology*, pages 735–739. IEEE, 2011.

- [61] Meng JIANG, Yamei LI, Shaotang LI, Huaijuan ZHOU, Xun CAO, Shanhu BAO, Yanfeng GAO, Hongjie LUO et Ping JIN : Room temperature optical constants and band gap evolution of phase pure M_1-VO_2 thin films deposited at different oxygen partial pressures by reactive magnetron sputtering. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 2014.
- [62] Francesca BRUNETTI, Stefan HARRER, Giuseppe SCARPA, Paolo LUGLI, Mike KUBENZ, Christine SCHUSTER et Freimut REUTHER : Pattern transfer process using innovative polymers in combined thermal and UV nanoimprint lithography (TUV-NIL). *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1002, 2007.
- [63] Yasuhisa NAITOH, Tien-Tzu LIANG, Hiroaki AZEHARA et Wataru MIZUTANI : Measuring molecular conductivities using single molecular-sized gap junctions fabricated without using electron beam lithography. *Japanese journal of Applied Physics*, 44(3L):L472, 2005.
- [64] Xavier MELLHAOUI : *Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2006.
- [65] Ryan MCGEE, Ankur GOSWAMI, Syed Asad Manzoor BUKHARI, Liang ZHOU, Karthik SHANKAR et Thomas THUNDAT : Fabrication of phase change microstring resonators via top down lithographic techniques : incorporation of VO_2/TiO_2 into conventional processes. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 28(5):766–775, 2019.
- [66] Arkadii SOCHINSKII : *Premier pas vers la miniaturisation des cryoréfrigérateurs spatiaux*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 10 2018.
- [67] Sébastien AVERTIN : *Développement et caractérisation de procédés de gravure plasma de TSV (Through Silicon Via) pour l'intégration tridimensionnelle de circuits intégrés*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.
- [68] Tony YAMIN, Shai WISSBERG, Hagai COHEN, Gili COHEN-TAGURI et Amos SHARONI : Ultrathin films of VO_2 on r-cut sapphire achieved by postdeposition etching. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(23):14863–14870, 2016.
- [69] Mathieu FRADET : *Analyse des processus de dérive lors de la gravure profonde du silicium dans des plasmas SF_6 et C_4F_8* . Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2015.
- [70] Yong-Hyun HAM, Alexander EFREMOV, Nam-Ki MIN, Hyun Woo LEE, Sun Jin YUN et Kwang-Ho KWON : Etching characteristics of VO_2 thin films using inductively coupled Cl_2/AR plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(8S1):08HD04, 2009.
- [71] Tae-Hoon LEE, Alexander M EFREMOV, Yong-Hyun HAM, Sun Jin YUN, Nam-Ki MIN, Munpyo HONG et Kwang-Ho KWON : Etching characteristics and mechanism of vanadium dioxide in inductively coupled Cl_2/AR plasma. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 8(2):021110, 2009.

- [72] Arash JOUSHAGHANI : *Micro-and nano-scale optoelectronic devices using vanadium dioxide*. University of Toronto (Canada), 2014.
- [73] Jun GOU, Hui Ling TAI, Jun WANG, De En GU, Xiong Bang WEI et Ya Dong JIANG : Study on reactive ion etching of vanadium oxide thin film by TAGUCHI method. *In Advanced Materials Research*, volume 909, pages 91–94. Trans Tech Publ, 2014.
- [74] Jérôme RECHE : *Nouvelle méthodologie hybride pour la mesure de rugosités sub-nanométriques*. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2019.
- [75] Maxence MOUNIER : *Développement d'un procédé de gravure plasma pour la fabrication de composants photoniques à base d'hétérostructures InP/InGaAsP*. Library and Archives Canada= Bibliothèque et Archives Canada, Ottawa, 2010.
- [76] Troy D MANNING, Ivan P PARKIN, Christopher BLACKMAN et Uzma QURESHI : Apcvd of thermochromic vanadium dioxide thin films—solid solutions $V_{2-x}M_xO_2$ (M= Mo, Nb) or composites $VO_2 : sno_2$. *Journal of Materials Chemistry*, 15(42):4560–4566, 2005.
- [77] T HORLIN, T NIKLEWSKI et M NYGREN : Magnetic, electrical and thermal studies on the $V_{1-x}Mo_xO_2$. *Materials Research Bulletin*, 8(2):179–189, 1973.
- [78] Ning WANG, Shiyu LIU, XT ZENG, Shlomo MAGDASSI et Yi LONG : Mg/W-codoped vanadium dioxide thin films with enhanced visible transmittance and low phase transition temperature. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(26):6771–6777, 2015.
- [79] Xiaogang TAN, Tao YAO, Ran LONG, Zhihu SUN, Yajuan FENG, Hao CHENG, Xun YUAN, Wenqing ZHANG, Qinghua LIU, Changzheng WU *et al.* : Unraveling metal-insulator transition mechanism of VO_2 triggered by tungsten doping. *Scientific Reports*, 2(1):1–6, 2012.
- [80] Eunsung SHIN, KuanChang PAN, Weisong WANG, Guru SUBRAMANYAM, Vladimir VASILYEV, Kevin LEEDY et Tony QUACH : Tungsten-doped vanadium dioxide thin film based tunable antenna. *Materials Research Bulletin*, 101:287–290, 2018.
- [81] Taejong PAIK, Sung-Hoon HONG, E Ashley GAULDING, Humeyra CAGLAYAN, Thomas R GORDON, Nader ENGHETA, Cherie R KAGAN et Christopher B MURRAY : Solution-processed phase-change VO_2 metamaterials from colloidal vanadium oxide (VO_x) nanocrystals. *ACS Nano*, 8(1):797–806, 2014.
- [82] Jingting ZHU, Yijie ZHOU, Bingbing WANG, Jianyun ZHENG, Shidong JI, Heliang YAO, Hongjie LUO et Ping JIN : Vanadium dioxide nanoparticle-based thermochromic smart coating : high luminous transmittance, excellent solar regulation efficiency, and near room temperature phase transition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(50):27796–27803, 2015.

- [83] Thameur HAJLAOUI, Nicolas EMOND, Christian QUIROUETTE, Boris LE DROGOFF, Joelle MARGOT et Mohamed CHAKER : Metal-insulator transition temperature of boron-doped VO_2 thin films grown by reactive pulsed laser deposition. *Scripta Materialia*, 177:32–37, 2020.
- [84] JJ ZHANG, HY HE, Y XIE et BC PAN : Boron-tuning transition temperature of vanadium dioxide from rutile to monoclinic phase. *The Journal of Chemical Physics*, 141(19):194707, 2014.
- [85] Marc K DIETRICH, Benedikt G KRAMM, Martin BECKER, Bruno K MEYER, Angelika POLITY et Peter J KLAR : Influence of doping with alkaline earth metals on the optical properties of thermochromic VO_2 . *Journal of Applied Physics*, 117(18):185301, 2015.
- [86] Dongyun WAN, Ping XIONG, Lanli CHEN, Siqi SHI, Ahmad ISHAQ, Hongjie LUO et Yanfeng GAO : High-performance thermal sensitive W-doped VO_2 (b) thin film and its identification by first-principles calculations. *Applied Surface Science*, 397:30–39, 2017.
- [87] Ru CHEN, Lei MIAO, Haoliang CHENG, Eiji NISHIBORI, Chengyan LIU, Toru ASAKA, Yuji IWAMOTO, Masaki TAKATA et Sakae TANEMURA : One-step hydrothermal synthesis of $v_{1-x}w_xO_2$ (m/r) nanorods with superior doping efficiency and thermochromic properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(7):3726–3738, 2015.
- [88] Yuanyuan DANG, Leran ZHAO et Juncheng LIU : Preparation and optical properties of W-doped VO_2/AZO bilayer composite film. *Ceramics International*, 46(7):9079–9085, 2020.
- [89] CL GOMEZ-HEREDIA, JA RAMIREZ-RINCON, D BHARDWAJ, P RAJASEKAR, IJ TADEO, JL CERVANTES-LOPEZ, Jose ORDONEZ-MIRANDA, O ARES, AM UMARJI, J DREVILLON *et al.* : Measurement of the hysteretic thermal properties of W-doped and undoped nanocrystalline powders of VO_2 . *Scientific Reports*, 9(1):1–14, 2019.
- [90] Syed A BUKHARI, Sooraj KUMAR, Pawan KUMAR, Sarang P GUMFEKAR, Hyun-Joong CHUNG, Thomas THUNDAT et Ankur GOSWAMI : The effect of oxygen flow rate on metal-insulator transition (MIT) characteristics of vanadium dioxide (VO_2) thin films by pulsed laser deposition (pld). *Applied Surface Science*, 529:146995, 2020.
- [91] CY KANG, ZF WEI, C ZHANG, SS LIANG, CC GENG, JB WU, HH LIU, HT ZONG et M LI : Evolution of polymorph and photoelectric properties of VO_2 thin films with substrate temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 803:394–400, 2019.
- [92] Lili ZHAO, Lei MIAO, Chengyan LIU, Chao LI, Toru ASAKA, Yipu KANG, Yuji IWAMOTO, Sakae TANEMURA, Hui GU et Huirong SU : Solution-processed VO_2-SiO_2 composite films with simultaneously enhanced luminous transmittance, solar modulation ability and anti-oxidation property. *Scientific Reports*, 4(1):1–11, 2014.

- [93] Terefe HABTEYES, Scott DHUEY, Karissa KIESOW et Alexander VOLD : Probe-sample optical interaction : Size and wavelength dependence in localized plasmon near-field imaging. *Optics Express*, 21:21607–21617, 09 2013.
- [94] Wei-Shun CHANG, Fangfang WEN, Debadi CHAKRABORTY, Man-Nung SU, Yue ZHANG, Bo SHUANG, Peter NORDLANDER, John E SADER, Naomi J HALAS et Stephan LINK : Tuning the acoustic frequency of a gold nanodisk through its adhesion layer. *Nature Communications*, 6(1):1–8, 2015.
- [95] Mustafa COŞKUN, Safi ALTINÖZ et Özlem Duyar COŞKUN : Optical properties of VO_2 spherical nanoparticles. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 49:100993, 2022.
- [96] Dang Yuan LEI, Kannatassen APPAVOO, Filip LIGMAJER, Yannick SONNEFRAUD, Richard F HAGLUND JR et Stefan A MAIER : Optically-triggered nanoscale memory effect in a hybrid plasmonic-phase changing nanostructure. *ACS Photonics*, 2(9):1306–1313, 2015.
- [97] Olivier PLUCHERY, Romain VAYRON et Kha-Man VAN : Laboratory experiments for exploring the surface plasmon resonance. *European journal of Physics*, 32(2):585, 2011.
- [98] Ulrich HOHENESTER et Andreas TRÜGLER : MNPBEM-a matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications*, 183(2):370–381, 2012.
- [99] Andrey V OSIPOV et Sergei A TRETAKOV : *Modern electromagnetic scattering theory with applications*. John Wiley & Sons, 2017.
- [100] Jürgen WAXENEGGER, Andreas TRÜGLER et Ulrich HOHENESTER : Plasmonics simulations with the MNPBEM toolbox : Consideration of substrates and layer structures. *Computer Physics Communications*, 193:138–150, 2015.
- [101] M SOFANI, MH PUTRA et D DJUHANA : The sensitivity calculation of localized surface plasmon resonance (LSPR) au nanorod by applying a boundary element system simulation. *In IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, volume 763, page 012076. IOP Publishing, 2020.
- [102] Adrian-Ionut BERCEA : *Periodic multi-scale structuring of surfaces by self-assembly of colloidal masks : shape-size coupling effects*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2021.

Liste des figures

1.1	Illustration de la résonance (a) dipolaire et (b) multipolaire [3].	3
1.2	Schéma des processus d'échanges d'énergie dans une NP plasmonique après une excitation laser ultrabrève [9].	4
1.3	Simulation du champ électromagnétique pour différentes formes de nanoparticules [12].	5
1.4	Énergie instantanée du champ électrique (normalisée par la valeur la plus élevée) autour d'une nanoparticule d'or sphérique [13].	5
1.5	Plages caractéristiques des pics de résonance pour des objets d'or présentant différentes géométries [11].	6
1.6	Structure de bandes de l'or. E_F est le niveau de Fermi de l'or (en rouge). En vert, les bandes d et en bleu, la bande sp. [16].	7
1.7	(a) Principe de l'excitation d'un plasmon de surface localisé dans une nanosphère d'or. (b) Section efficace d'absorption d'une nanosphère d'or de rayon 10 nm dans l'eau. [16].	8
1.8	Transition de Peierls accompagnée par l'ouverture d'une bande interdite dans le spectre électronique $E(k)$. 'a' est la distance entre les sites de la chaîne uniforme [28].	9
1.9	Occupations des bandes électroniques V_{3d} proches de l'énergie de Fermi E_F [28].	9
1.10	Schéma de la structure cristalline de VO_2 dans les états a) métallique et b) isolant, ions V : boules vertes et ions O : boules rouges, adapté de [36].	10
1.11	Transmittance d'un film VO_2 préparé par pulvérisation magnétron DC avec recuit in situ [37].	10
1.12	Émissivité infrarouge en fonction de la température d'un film VO_2 sur un substrat de Si [38].	10
1.13	Courbes de résistivité en fonction de la température pour une couche mince de VO_2 (a) déposée directement sur Silicium [43].	11
2.1	Schéma d'un dépôt par ablation laser pulsé simple faisceau [44].	15
2.2	Schéma d'un dépôt par ablation laser pulsé en faisceaux croisés [44].	16
2.3	Schéma du procédé d'évaporation par faisceau d'électrons [45].	16
2.4	Schéma du procédé de pulvérisation cathodique magnétron [46].	17

2.5	Schéma de principe de la lithographie optique [47].	18
2.6	Schéma d'un système de lithographie électronique [48].	19
2.7	Gravure physique par plasma [50].	21
2.8	Gravure chimique par plasma [50].	21
2.9	Structure d'un système de gravure ICP [51].	22
2.10	Schéma de principe du décapage par plasma [52].	23
2.11	Schéma d'une sonde de mesure quatre points en contact avec une plaque conduc- trice [53].	24
2.12	Schéma du système en configuration θ - 2θ pour les mesures de XRD [56].	25
2.13	Schéma de montage du dispositif XPS [57].	26
2.14	Schéma d'un microscope à balayage électronique.	27
2.15	Schéma de principe du spectromètre UV-Visible-NIR [58].	28
2.16	Schéma de principe du profilomètre à contact [59].	29
2.17	Schéma résumant les différentes méthodes de déposition des nano objets en inter- action avec le VO_2 sur un substrat de Quartz.	30
2.18	Méthode 4 des procédés de fabrication.	31
2.19	Variation de la résistance pour un film de VO_2	32
2.20	Hystérésis en température de la résistance du film de VO_2 [60].	32
2.21	Diagramme de diffraction d'un échantillon de VO_2 sur du quartz.	32
2.22	Spectres XRD pour les films VO_2 déposés à différents ration O_2 Ar [61].	33
2.23	Transmittance d'un échantillon de VO_2 sur du quartz.	33
2.24	Transmittance d'un film VO_2 préparé par pulvérisation magnétron DC avec recuit in situ [37].	33
2.25	Images SEM de la lithographie pour les zones 200 nm et 500 nm avant nettoyage.	35
2.26	Images SEM de la lithographie pour les zones 200 nm et 500 nm après nettoyage.	35
2.27	Images MO et SEM après "lift-off".	36
3.1	Schéma représentant le design créé pour l'écriture laser.	41
3.2	Images MO après développement de la résine au laser.	42
3.3	Images MEB du profil des lignes du modèle laser.	42
3.4	Schéma représentant le design créé pour la lithographie électronique.	43
3.5	Images MEB du profil des lignes du modèle électronique.	43
3.6	Images SEM du profil des lignes - Mélange H à base de fluor.	44
3.7	Images MEB du profil des lignes - Mélange I à base de fluor.	45
3.8	Images MEB du profil des lignes - Mélange K à base de fluor.	45
3.9	Images MEB du profil des lignes - Mélange A à base de fluor (10 min).	46
3.10	Images MEB du profil des lignes - Mélange A à base de fluor (16 min).	46
3.11	Images MEB du profil des lignes - Mélange A (à droite) et mélange B (à gauche) à base de chlore.	47

3.12	Images MEB du profil des lignes - Mélange C (à gauche) et mélange D (à droite) à base de chlore.	48
3.13	Images MEB du profil des lignes - Mélange A (à gauche) et mélange G (à droite) à base de chlore.	49
3.14	Images MEB du profil des lignes - Mélange C (à gauche) et mélange F (à droite) à base de chlore.	49
3.15	Images MEB du profil des lignes - Mélange A (à gauche) et mélange K (à droite) à base de chlore.	50
3.16	Profils de gravure pour le mélange A à base de chlore.	51
3.17	Profils de gravure pour le mélange F à base de chlore.	51
3.18	Caractérisations électriques avant et après la gravure.	52
3.19	Mesures XRD avant et après gravure.	52
3.20	Profil de gravure liquide pour une dilution à 10%.	54
4.1	Comparaison des mesures optiques et électriques entre échantillons dopés et non dopés (W-1%).	58
4.2	Mesures XRD pour une synthèse à $3\text{J}/\text{cm}^2$ à 450°C (W-2 %).	59
4.3	Mesures électriques pour des synthèses à différentes fluences (W-2 %).	60
4.4	Analyses XRD des échantillons pour différentes pressions de gaz à $4\text{ J}/\text{cm}^2$ (W-2%).	61
4.5	Transmittance des échantillons pour différentes fluences, à 8 mTorr d' O_2 (W-2%).	62
4.6	Comparaison des mesures 4 pointes entre échantillons dopés et non dopés (W-2%).	62
4.7	Comparaison des mesures optiques entre échantillons dopés et non dopés (W-2%).	63
5.1	Schéma du dispositif de calibration	65
5.2	Caractéristique température mesurée - tension pour chaque face du module . . .	66
5.3	Mesures d'absorbance du VO_2	67
5.4	Calcul de la transmittance du VO_2 à partir des mesures d'absorbance.	67
5.5	Mesures initiales de transmittance du VO_2 , faites à l'INRS.	67
5.6	Mesures d'absorbance du VO_2 non dopé.	68
5.7	Mesures d'absorbance du VO_2 dopé tungstène.	69
5.8	Comparaison des courbes d'absorbance du VO_2 et du VO_2 dopé tungstène. . . .	69
5.9	Schéma de la répartition des zones de nanoparticules sur un échantillon.	70
5.10	Mesures d'absorbance de la ligne de base vide.	70
5.11	Mesures d'absorbance pour différentes tailles de nanoparticules d'or sur quartz. .	71
5.12	Mesures d'absorbance pour différentes tailles de nanoparticules d'or sur quartz. .	72
5.13	Mesures d'absorbance des échantillons de VO_2 dopés et non dopés, pour la confi- guration 1 et sur une ligne de base "vide".	73
5.14	Mesures d'absorbance des échantillons de VO_2 dopés et non dopés, pour la confi- guration 2 et sur une ligne de base "vide".	73

5.15	Mesures d'absorbance des échantillons de VO_2 dopés et non dopés, pour la configuration 3 et sur une ligne de base "vide".	74
5.16	Mesures d'absorbance des échantillons de VO_2 dopés et non dopés, pour la configuration 4 et sur une ligne de base "vide".	74
5.17	Mesures d'absorbance des échantillons d' $AuNP@VO_2$ non dopés, pour la configuration 1, dans différentes phases et sur une ligne de base "vide".	76
5.18	Mesures d'absorbance des échantillons d' $AuNP@VO_2$ non dopés, pour la configuration 2, différentes tailles de NPs, en phase isolante et sur une ligne de base "vide".	76
5.19	Mesures d'absorbance des échantillons d' $AuNP@VO_2$ non dopés, pour la configuration 1, différentes tailles de NPs, en phase métallique et sur une ligne de base "vide".	77
5.20	Décalage de la résonance entre des échantillons non dopés et dopés au tungstène en fonction du diamètre des nanoparticules.	78
5.21	Déplacement du pic de résonance dû à la transformation de phase du film VO_2 en fonction du diamètre de la nanostructure (carrés), avec ajustement linéaire (droite) [96].	78
5.22	Mesures d'absorbance des échantillons d' $AuNP@VO_2$ non dopés, en configuration 1, pour différentes tailles de nanoparticules, en phase isolante et sur une ligne de base VO_2	79
5.23	Mesures d'absorbance des échantillons d' $AuNP@VO_2$ dopé, pour la configuration 1, pour différentes tailles de nanoparticules, en phase isolante et sur une ligne de base de VO_2	79
5.24	Mesures d'absorbance des échantillons d' $AuNP@VO_2$ non dopés, pour la configuration 1, pour différentes températures et sur une ligne de base de VO_2	80
5.25	Spectres d'extinction mesurés pour différents diamètres de nanodisques d'or [96].	80
5.26	Géométrie d'une sphère avec la sous-division en domaines triangulaires.	82
5.27	Comparaison des courbes de simulation et expérimentale normalisées pour des nanoparticules d'or de 200 nm de diamètre et 40 nm de hauteur.	83
5.28	Comparaison des courbes de simulation et expérimentale normalisées pour des nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre et 40 nm de hauteur.	83
5.29	Différentes structures codées avec l'outil de simulation MNPBEM.	84
5.30	Comparaison de la réponse optique simulée avec l'expérimental.	85
5.31	Spectres des efficacités d'absorption, diffusion et extinction de $AuNP@VO_2$ simulés sous l'outil MNPBEM [95].	86
5.32	Structure simulée pour la configuration 1 avec l'outil Ansys Lumerical.	87

Liste des tableaux

1.1	Synthèse des informations sur le VO_2 en fonction de la température.	11
2.1	Conditions de dépôt de VO_2 par ablation laser faisceaux croisés.	31
2.2	Conditions de dépôt de chrome par pulvérisation cathodique.	35
3.1	Conditions de gravure de VO_2 par un gaz fluoré.	38
3.2	Conditions de gravure de VO_2 par un gaz chloré.	39
3.3	Solutions pour la gravure liquide de VO_2 à base d'acide graveur de chrome [72] .	40
3.4	Mélanges sélectionnés pour la lithographie électronique.	50
3.5	Dilution pour la gravure liquide à base de graveur de chrome.	53
4.1	Synthèse des résultats des caractérisations pour le dopage W-1%.	57
4.2	Synthèse des résultats des caractérisations pour le dopage W-2%.	59
4.3	Tableau de synthèse des effets de la variation des paramètres de dépôts pour les mesures 4 pointes).	60
4.4	Tableau de synthèse des effets de la variation des paramètres de dépôts sur les mesures XRD.	61

ANNEXES

ANNEXE 1 : Tableau des paramètres expérimentaux pour la gravure ICP au fluor

Recette	Puissance RF	Puissance ICP	Température du substrat	Pression des gaz	Flux d'Ar	Flux de CHF ₃	Flux de CF ₄ 1% He	Flux d'He
A	100 W	600 W	10°C	30 mTorr	50 sccm	25 sccm	40 sccm	
B	100 W	1000 W	10°C	30 mTorr	50 sccm	25 sccm	40 sccm	
C	200 W	600 W	10°C	30 mTorr	50 sccm	25 sccm	40 sccm	
D	150 W	600 W	10°C	30 mTorr	50 sccm	25 sccm	40 sccm	
E	200 W	1000 W	10°C	30 mTorr	50 sccm	25 sccm	40 sccm	
F	200 W	1500 W	10°C	30 mTorr	50 sccm	25 sccm	40 sccm	
G	200 W	1000 W	10°C	30 mTorr	50 sccm	50 sccm	40 sccm	
H	200 W	1000 W	10°C	30 mTorr	50 sccm	35 sccm	40 sccm	
I	200 W	1000 W	10°C	30 mTorr	25 sccm	50 sccm	40 sccm	
J	200 W	1000 W	10°C	30 mTorr	25 sccm	25 sccm	40 sccm	
K	200 W	1000 W	10°C	30 mTorr	25 sccm	50 sccm		
L	200 W	1000 W	10°C	30 mTorr	10 sccm	50 sccm	40 sccm	
M	200 W	1000 W	10°C	30 mTorr	25 sccm	70 sccm	40 sccm	
N	200 W	1000 W	10°C	30 mTorr	25 sccm	70 sccm		
O	200 W	1000 W	10°C	30 mTorr		25 sccm	40 sccm	50 sccm
P	200 W	1000 W	10°C	30 mTorr		25 sccm	40 sccm	75 sccm

ANNEXE 2 : Tableau des paramètres expérimentaux pour la gravure ICP au chlore

Recette	Puissance RF	Puissance ICP	Température du substrat	Pression des gaz	Flux d'Ar	Flux de Cl₂	Flux d'He
A	150 W	200 W	30°C	15 mTorr	75 sccm	25 sccm	
B	150 W	600 W	30°C	15 mTorr	50 sccm	50 sccm	
C	150 W	200 W	30°C	15 mTorr	50 sccm	50 sccm	
D	200 W	200 W	30°C	15 mTorr	50 sccm	50 sccm	
E	200 W	200 W	30°C	15 mTorr	25 sccm	50 sccm	
F	150 W	200 W	30°C	15 mTorr	50 sccm	25 sccm	
G	150 W	200 W	30°C	15 mTorr	25 sccm	25 sccm	
H	200 W	200 W	30°C	15 mTorr	25 sccm	25 sccm	
I	200 W	200 W	30°C	15 mTorr	50 sccm	25 sccm	
J	150 W	200 W	30°C	15 mTorr		25 sccm	50 sccm
K	150 W	200 W	30°C	15 mTorr		25 sccm	75 sccm
L	150 W	200 W	30°C	15 mTorr		25 sccm	25 sccm