

Université du Québec  
Institut national de la recherche scientifique (INRS)  
Centre Énergie Matériaux Télécommunications (EMT)

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES DE VO<sub>2</sub>  
ET DE W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> POUR DES APPLICATIONS DANS LES DOMAINES  
INFRAROUGE ET TÉRAHERTZ**

par

**Nicolas Émond**

Thèse présentée pour l'obtention  
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)  
en Sciences de l'Énergie et des Matériaux  
19 Décembre 2017

**Jury d'évaluation**

Président du jury et  
Examineur interne

Prof. Luca Razzari  
*INRS-EMT*

Examineur externe

Prof. Ricardo Izquierdo  
*École de technologie supérieure (ETS)  
de Montréal*

Examineur externe

Prof. Fabien Sorin  
*École polytechnique fédérale de  
Lausanne (EPFL)*

Directeur de recherche

Prof. Mohamed Chaker  
*INRS-EMT*







## Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Mohamed Chaker, de m'avoir efficacement guidé à travers le cheminement scientifique qui a mené à la concrétisation de ce projet de recherche. Je tiens aussi à remercier le Dr. Ali Hendaoui qui a grandement contribué à la mise en œuvre et à l'avancement de ce projet de recherche. Je les remercie non seulement pour leur support, leur mentorat, leur dévouement et leur disponibilité mais également pour leurs judicieux conseils, tant sur le plan personnel que professionnel. Par ailleurs, je tiens à remercier tous les membres du groupe de recherche du Prof. Chaker. Pendant les quelques années passées à évoluer dans le monde scientifique avec ces personnes, j'ai pu apprendre à quel point la rigueur, l'honnêteté et le travail sont gages de succès dans ce domaine. De plus, j'aimerais remercier le Professeur Denis Morris de l'Université de Sherbrooke, le Professeur Ke Wu de l'École Polytechnique de Montréal et le Professeur Tsuneyuki Ozaki de l'INRS-EMT, de même que leurs équipes de recherche respectives, qui m'ont permis d'ajouter des parties importantes à cette thèse et, ainsi, d'en élargir la portée.

J'aimerais également remercier le Professeur Luca Razzari de l'INRS qui a accepté de présider le jury de thèse et d'évaluer mon travail. Dans le même souffle, je suis extrêmement reconnaissant aux examinateurs externes, les professeurs Ricardo Izquierdo de l'École de technologie supérieure (ETS) de Montréal et Fabien Sorin de l'École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), pour avoir consacré du temps précieux à l'évaluation de cette thèse.

Ces travaux de thèse sont le fruit des efforts de plusieurs personnes, et il convient donc de reconnaître leur contribution. Je pense notamment : aux étudiants et stagiaires postdoctoraux externes avec qui j'ai eu la chance de collaborer : Wolfgang Vitale, Michele Tamagnone, Itani Madiba Bravo, Ibraheem Al-Naib, Akram Ibrahim et Jiudong Wu; aux techniciens : Amine Zitouni, Étienne Charrette, David Rocheleau, Yan Dubois et Alex Boutin; aux associés de recherche : Sébastien Delprat et Boris Le Drogoff; de même qu'aux employés des différents laboratoires dans lesquels j'ai eu la chance de

travailler : Christophe Chabanier, Richard Vernhes et Martin Chicoine notamment. Je tiens également à exprimer ma gratitude à tout le personnel administratif et technique de l'INRS pour leur aide et leur soutien.

Cette thèse ne serait pas aussi bien déroulée sans l'apport de mes collègues. Je tiens donc en particulier à remercier Badr Torriss, Sébastien Vigne, Maxime Bossard, Pierre Vinchon, Zineb Matouk, Jérémie Chaillou et Sébastien Dorval. J'aimerais également remercier tous ceux que j'aurais pu oublier mais qui ont fait de mon passage à l'INRS un moment inoubliable. Je considère toutes les personnes que j'ai citées comme des amis, et je tiens à les remercier encore une fois.

Finalement, je tiens à remercier de tout cœur ma famille : mon père Marcel, ma mère Carmelle, pour tout le temps qu'elle a consacré à la correction de cette thèse, mon frère Jonathan, sa conjointe Geneviève et leurs trésors, Zoé et Léa. Leur incommensurable soutien tout au long de ces années a été essentiel afin de mener à terme ce projet de thèse.

## Résumé

Le VO<sub>2</sub> thermochromique présente une transition de phase (IMT pour *Insulator-Metal Transition*) réversible à  $T_{\text{IMT}} \approx 68$  °C qui est accompagnée d'une hystérésis. Cette transition de l'état isolant à basse température vers l'état métallique à haute température est associée à un changement de structure cristalline de monoclinique à tétragonale. La transition s'accompagne d'un changement significatif des propriétés optiques et électriques du matériau. En effet, au-delà de la température de transition, une diminution significative de la résistivité de même qu'une variation importante de la transmittance et de la réflectance sont observées pour ce matériau.

Outre la température, ces changements peuvent également être induits par divers stimulus externes comme un champ électrique ou une excitation optique. Puisque la plupart des applications potentielles de la transition de phase du VO<sub>2</sub> impliquent l'utilisation de couches minces, plusieurs procédés de synthèse ont été élaborés à cet effet. Parmi ceux-ci, le dépôt par ablation laser pulsée (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) est une technique communément utilisée pour produire des couches minces stœchiométriques de VO<sub>2</sub> de haute qualité. La variation importante des propriétés électriques et optiques de part et d'autre de l'IMT combinée à la transmission élevée du VO<sub>2</sub> en couche mince dans les domaines infrarouge (IR) et térahertz (THz) en font un matériau prometteur pour la fabrication de divers dispositifs dont les commutateurs, les filtres, les modulateurs, les microbolomètres, ainsi que les radiateurs intelligents et les fenêtres intelligentes.

Le principal objet de cette thèse est d'étudier les propriétés électriques et optiques (IR et THz) de couches minces de VO<sub>2</sub> et de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. En particulier, en choisissant différents substrats, l'effet de la qualité cristalline des couches minces sur ces propriétés a été analysé de manière détaillée. Dans un premier temps, nous avons examiné l'effet du dopage et de la qualité cristalline des couches minces de VO<sub>2</sub> sur leurs propriétés morphologiques et structurales de même que sur leurs propriétés électriques et optiques (IR) de part et d'autre de l'IMT. À cette fin, des couches minces

de  $W_xV_{1-x}O_2$  ont été déposées sur différents types de substrats ( $SiO_2$ , aluminat de lanthane ( $LaAlO_3$ ) orienté selon l'axe (100) et saphir ( $Al_2O_3$ ) orienté selon l'axe ( $1\bar{1}02$ )) et ce, pour différentes proportions de dopants ( $0 \leq x \leq 0.033$ ). Les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  déposées sur substrat de  $SiO_2$  sont polycristallines, alors que celles déposées sur substrat de  $LaAlO_3(100)$  sont polycristallines fortement texturées et celles sur substrat d' $Al_2O_3(1\bar{1}02)$  sont épitaxiées. Cette analyse a permis de mettre en évidence l'effet de la qualité cristalline et du dopage sur les propriétés de la transition de phase du  $VO_2$ . En améliorant la qualité cristalline, le principal résultat est d'augmenter la variation de la résistivité électrique et de la transmission IR du  $VO_2$  entre les états isolant et métallique. Par ailleurs, le dopage par un élément donneur comme le tungstène réduit  $T_{IMT}$ , diminue la variation de la résistivité électrique et de la transmission IR du  $VO_2$  entre les états isolant et métallique ainsi que la largeur de l'hystérésis et élargit la plage de températures auxquelles la transition a lieu. De plus, notre étude a permis de mettre en évidence un phénomène de double transition pour les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  déposées de façon épitaxiale sur  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . Cette double transition est probablement due au fait que ces couches minces présentent deux orientations cristallines distinctes hors plan.

Ce travail de nature fondamentale a été mis à profit afin de démontrer le potentiel d'intégration des couches minces de  $VO_2$  et de  $W_xV_{1-x}O_2$  dans des détecteurs IR de faibles dimensions et de haute performance opérant à température ambiante. À cette fin, nous avons fabriqué une structure multicouche à base de  $W_xV_{1-x}O_2/LAO(100)$  avec différentes concentrations de tungstène. Cette structure possède d'excellentes propriétés électriques, notamment un coefficient thermique de résistance élevé et constant à température ambiante, une faible résistivité de même qu'une faible largeur d'hystérésis. Elle présente en conséquence un fort potentiel pour le développement de microbolomètres IR non-refroidis.

Dans un deuxième temps, les propriétés optiques (THz) de couches minces de  $VO_2$  ont été étudiées afin de comprendre comment celles-ci sont influencées par la variation de la microstructure et de la composition chimique du  $VO_2$ . Cette dernière, générée via un

changement de la pression d'oxygène ( $P_{O_2}$ ) dans le réacteur, entraîne la modification des concentrations des états de valence  $V^{3+}$  et  $V^{5+}$  dans les couches minces. Ainsi, l'augmentation de la concentration en  $V^{3+}$  et/ou la réduction en  $V^{5+}$  causent la décroissance de la résistivité et l'accroissement du changement de transmission THz de part et d'autre de l'IMT. De plus, les variations de microstructure et de composition chimique modifient de façon importante la plage de température à laquelle la transition a lieu, ainsi que la symétrie et la largeur de l'hystérésis. D'un point de vue pratique, cette étude permet de démontrer que le développement de commutateurs et de détecteurs THz nécessite de synthétiser des couches minces de  $VO_2$  à faible  $P_{O_2}$  (faible hystérésis et large variation de la transmission THz), alors que le dépôt de couches minces de  $VO_2$  à  $P_{O_2}$  élevée (large hystérésis) est préférable pour des applications de type mémoire THz.

Par la suite, nous avons utilisé deux techniques, à savoir la spectroscopie THz dans le domaine temporel (THz-TDS pour *Terahertz Time-Domain Spectroscopy*) et la technique pompe optique-sonde THz (OPTP pour *Optical Pump-Terahertz Probe Spectroscopy*), pour étudier, d'une part, la transition de phase des couches minces épitaxiées de  $W_xV_{1-x}O_2$  et, d'autre part, la dynamique ultrarapide de la transition de phase photo-induite de ces couches.

La technique THz-TDS a permis de mesurer et de modéliser la conductivité THz des couches minces et d'ainsi démontrer que la transition de phase implique la nucléation graduelle et la percolation des nanograins métalliques dans une matrice isolante. Cette transition s'accompagne en conséquence de la modification de la réponse électronique du matériau de capacitive à inductive et la couche mince de  $VO_2$  se comporte comme un milieu effectif présentant les caractéristiques d'un métamatériau désordonné pour des températures avoisinant la température de transition. Par ailleurs, ces mesures démontrent que la transition de phase est fortement modifiée par le dopage au tungstène, ce dernier réduisant la température de transition et élargissant la plage de température où apparaissent les domaines métalliques. La variation de la réponse électronique des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  près de la température ambiante

pourrait donc être exploitée afin de simplifier de manière significative la conception de métamatériaux modulables.

Par ailleurs, la technique OPTP a permis de démontrer que la composante rapide de la transition de phase photo-induite, causée par la formation de domaines métalliques, n'est pas affectée par le dopage au tungstène, alors que la composante lente, reliée à la croissance et la coalescence de ces domaines métalliques, est ralentie de façon significative. De plus, le dopage au tungstène réduit la fluence seuil nécessaire pour induire l'IMT et augmente la variation de la transmission THz photo-induite de part et d'autre de l'IMT. Ces résultats démontrent que le dopage au tungstène est une stratégie prometteuse qui pourrait être utilisée pour améliorer les propriétés des couches minces de  $\text{VO}_2$  en vue de leurs applications à la commutation et la modulation ultrarapides dans le domaine THz.

Finalement, nous avons examiné la synthèse des différentes phases polymorphiques du  $\text{VO}_2$  sur substrat de  $\text{LaAlO}_3(100)$ , à savoir le  $\text{VO}_2$  (B) et le  $\text{VO}_2$  (M). Les propriétés structurales, morphologiques et électriques de couches minces de  $\text{VO}_2$  de différentes épaisseurs ( $t$  pour *thickness*) ont d'abord été étudiées et ont permis de mettre en évidence que la croissance pseudomorphique exclusive de la phase  $\text{VO}_2$  (B) est progressivement remplacée par celle de la phase  $\text{VO}_2$  (M) pour  $t > 11$  nm. Au-delà de  $t = 11$  nm, il y a une augmentation importante de la rugosité de surface et une diminution du paramètre  $c$  du  $\text{VO}_2$  (B) vers la valeur du matériau massif. Cette dernière confirme que le changement de phase de  $\text{VO}_2$  (B) à  $\text{VO}_2$  (M) résulte de la relaxation des contraintes induites par le substrat. Ces couches minces sont composées d'un mélange complexe de phases  $\text{VO}_2$  (B) et  $\text{VO}_2$  (M) et présentent l'IMT typique de la phase  $\text{VO}_2$  (M). Par la suite, nous avons démontré la possibilité d'induire ce changement de phase de  $\text{VO}_2$  (B) à  $\text{VO}_2$  (M) et de promouvoir ainsi la croissance du  $\text{VO}_2$  (M) en utilisant un traitement de surface par plasma. Ces changements naturels ou induits fournissent non seulement des informations importantes sur la nature complexe de la croissance des phases polymorphiques du  $\text{VO}_2$ , mais pourraient également être exploitées pour synthétiser des hétérostructures  $\text{VO}_2$  (B)/ $\text{VO}_2$  (M) de dimensions

micro/nanométriques destinées à diverses applications dans les domaines de l'électronique et de l'énergie.

L'ensemble de ces travaux constitue une avancée importante en termes de compréhension de l'effet du dopage et de la qualité cristalline sur les propriétés de l'IMT de couches minces de VO<sub>2</sub> et vers leur exploitation pour développer des dispositifs de détection et de modulation de haute performance dans les domaines spectraux IR et THz.

*Mots-clés : VO<sub>2</sub>, ablation laser, couche mince, spectroscopie THz, épitaxie.*

---

**Nicolas Émond**

*Étudiant*

---

**Mohamed Chaker**

*Directeur de recherche*

# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>v</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>vii</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>xviii</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>xxvi</b>
<b>Chapitre I Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1 Transition de phase d'isolant à métal</b> .....	<b>1</b>
<b>I.2 Transition de phase du dioxyde de vanadium</b> .....	<b>5</b>
I.2.1 Orbitales moléculaires du VO <sub>2</sub> .....	7
I.2.2 Mécanismes à l'origine de l'IMT du VO <sub>2</sub> , Mott-Hubbard ou Peierls .....	7
I.2.3 Modélisation de l'IMT du VO <sub>2</sub> à partir de modèles numériques .....	9
I.2.4 Contribution des mesures expérimentales .....	10
I.2.5 Transition de phase ultrarapide du VO <sub>2</sub> .....	12
<b>I.3 Modification des propriétés de la transition de phase du VO<sub>2</sub></b> .....	<b>15</b>
I.3.1 Qualité cristalline de couches minces de VO <sub>2</sub> .....	17
I.3.2 Modèle de la transition de phase et effet de la qualité cristalline sur l'IMT du VO <sub>2</sub> ...	20
I.3.3 Épitaxie de couches minces de VO <sub>2</sub> et effet des contraintes sur l'IMT .....	22
I.3.4 Effet du dopage sur l'IMT du VO <sub>2</sub> .....	23
<b>I.4 Objectifs spécifiques, méthodologie et plan de thèse</b> .....	<b>29</b>
<b>I.5 Contributions de l'étudiant au projet de thèse</b> .....	<b>33</b>
<b>Chapitre II Techniques de synthèse et de caractérisation des couches minces de VO<sub>2</sub></b> .....	<b>37</b>
<b>II.1 Ablation laser pulsée</b> .....	<b>38</b>
II.1.1 Historique .....	38
II.1.2 Principe de fonctionnement et détails du dispositif expérimental.....	38

II.1.3	Mode de croissance des couches minces.....	41
II.1.4	Avantages et limitations .....	43
<b>II.2</b>	<b>Techniques de caractérisation.....</b>	<b>44</b>
II.2.1	Caractérisation structurale : diffraction des rayons-X.....	44
II.2.2	Caractérisation morphologique .....	47
II.2.2.a	Microscopie à force atomique .....	47
II.2.2.b	Microscopie électronique à balayage .....	49
II.2.3	Caractérisation de la composition chimique.....	49
II.2.3.a	Spectroscopie de photoélectrons X.....	49
II.2.3.b	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.....	50
II.2.4	Caractérisation électrique : mesure quatre pointes de la résistivité.....	51
II.2.5	Caractérisation optique : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	53
<b>II.3</b>	<b>Choix et propriétés des substrats utilisés .....</b>	<b>54</b>
II.3.1	Dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ).....	54
II.3.2	Saphir (oxyde d'aluminium, $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	54
II.3.3	Aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3$ ).....	55
II.3.4	Préparation des substrats .....	56
<b>II.4</b>	<b>Radiation et spectroscopie THz.....</b>	<b>57</b>
II.4.1	Introduction.....	57
II.4.2	Génération et détection des impulsions THz.....	58
II.4.3	Spectroscopie THz dans le domaine temporel (THz-TDS).....	64
II.4.4	Analyse des mesures de spectroscopie THz .....	66
II.4.5	Épaisseur de peau.....	70
<b>II.5</b>	<b>Méthodes d'analyse et modèles de la conductivité complexe THz .....</b>	<b>70</b>
II.5.1	Équations de Fresnel pour un film mince conducteur sur un substrat .....	70
II.5.2	Modélisation de la conductivité et formalisme de Drude-Smith .....	73
II.5.2.a	Modèle de Drude .....	73

II.5.2.b	Modèle de Drude-Smith.....	75
II.5.2.c	Diffusion des porteurs de charge.....	78
<b>II.6</b>	<b>Spectroscopie THz résolue en temps (TRTS) .....</b>	<b>79</b>
II.6.1	Description de la technique.....	79
II.6.2	Analyse des mesures de TRTS .....	82
<b>Chapitre III</b>	<b>Effet du dopage et de la qualité cristalline sur les propriétés des</b>	
<b>couches minces de VO<sub>2</sub>.</b>	<b>.....</b>	<b>83</b>
<b>III.1</b>	<b>Optimisation des conditions de dépôt du VO<sub>2</sub> par ablation laser pulsée .....</b>	<b>84</b>
III.1.1	Historique .....	84
III.1.2	Optimisation des conditions de dépôt sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02)et LaAlO <sub>3</sub> (100).....	84
III.1.2.a	Effet de la température du substrat lors des dépôts sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02).....	84
III.1.2.b	Effet de la pression d'oxygène lors des dépôts sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02).....	88
III.1.2.c	Conditions de dépôt pour la croissance du VO <sub>2</sub> /LaAlO <sub>3</sub> (100) .....	89
<b>III.2</b>	<b>Effet du dopage et de la qualité cristalline sur les propriétés des couches minces</b>	
<b>de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.033)</b>	<b>.....</b>	<b>91</b>
III.2.1	Effet du dopage sur les propriétés des couches minces de VO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	91
III.2.1.a	Analyse des propriétés structurales .....	92
III.2.1.b	Analyse des propriétés morphologiques .....	93
III.2.1.c	Analyse des propriétés électriques et optiques.....	94
III.2.2	Effet du dopage sur les propriétés des couches minces de VO <sub>2</sub> /LaAlO <sub>3</sub> (100) .....	99
III.2.2.a	Analyse des propriétés structurales .....	99
III.2.2.b	Analyse des propriétés morphologiques .....	100
III.2.2.c	Analyse des propriétés électriques et optiques.....	101
III.2.3	Effet du dopage sur les propriétés des couches minces de VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02) .....	104
III.2.3.a	Analyse des propriétés structurales .....	104
III.2.3.b	Analyse des propriétés morphologiques .....	106
III.2.3.c	Analyse des propriétés électriques et optiques.....	107

III.2.4 Origine de l'IMT en deux étapes des couches minces de $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$ ...	114
<b>III.3 Structure multicouche de <math>W_xV_{1-x}O_2</math> possédant un coefficient thermique de résistance élevé et une faible résistivité pour le développement de microbolomètres.....</b>	<b>116</b>
III.3.1 Introduction.....	116
III.3.2 Structure multicouche proposée .....	118
III.3.3 Résultats et analyse .....	119
<i>III.3.3.a Caractérisation structurale et morphologique.....</i>	<i>119</i>
<i>III.3.3.b Caractérisation électrique.....</i>	<i>121</i>
III.3.4 Discussion .....	121
<b>Chapitre IV Transmission des couches minces de <math>VO_2</math> dans le domaine THz.....</b>	<b>127</b>
<b>IV.1 Introduction .....</b>	<b>128</b>
<b>IV.2 Résultats et analyse .....</b>	<b>129</b>
IV.2.1 Caractérisation structurale et morphologique.....	129
IV.2.2 Analyse chimique par XPS .....	131
IV.2.3 Interprétation des résultats et modes de croissance .....	132
IV.2.4 Caractérisation électrique .....	134
IV.2.5 Propriétés de l'IMT dans le domaine THz .....	135
<b>IV.3 Discussion .....</b>	<b>138</b>
<b>Chapitre V Comportement de métamatériau naturel de part et d'autre de la transition de phase pour des couches minces de <math>W_xV_{1-x}O_2</math> révélé par spectroscopie THz.....</b>	<b>143</b>
<b>V.1 Introduction .....</b>	<b>144</b>
<b>V.2 Résultats et analyse .....</b>	<b>148</b>
V.2.1 Caractérisation structurale, morphologique et électrique.....	148
V.2.2 Mesures de spectroscopie THz dans le domaine temporel (THz-TDS).....	149
V.2.3 Conductivité complexe des couches minces de $W_xV_{1-x}O_2$ .....	152
V.2.4 Modélisation de la conductivité à partir du formalisme de Drude-Smith .....	154

V.3 Discussion .....	157
<b>Chapitre VI Effet du dopage au tungstène sur la dynamique de la transition de phase photo-induite d'isolant à métal de couches minces de <math>W_xV_{1-x}O_2</math> étudié par spectroscopie THz résolue en temps (TRTS).....</b>	<b>163</b>
VI.1 Introduction .....	164
VI.2 Résultats et analyse .....	166
VI.2.1 Montage TRTS et conditions expérimentales.....	166
VI.2.2 Caractérisation structurale, morphologique et électrique.....	167
VI.2.3 Caractérisation de la dynamique transitoire par TRTS .....	169
<i>VI.2.3.a Processus rapide et lent de l'IMT .....</i>	<i>169</i>
<i>VI.2.3.b Constantes de temps des processus rapide et lent .....</i>	<i>172</i>
<i>VI.2.3.c Détermination de la fluence seuil d'excitation .....</i>	<i>173</i>
<i>VI.2.3.d Comparaison des résultats avec la littérature .....</i>	<i>174</i>
VI.2.4 Calcul de la photoconductivité transitoire et modélisation à partir du formalisme de Drude-Smith.....	176
VI.3 Discussion .....	177
<b>Chapitre VII Croissance naturelle et induite du <math>VO_2</math> (M) sur <math>VO_2</math> (B) .....</b>	<b>181</b>
VII.1 Introduction .....	182
VII.2 Résultats .....	184
VII.2.1 Rupture naturelle de la croissance exclusive de la phase $VO_2$ (B).....	184
VII.2.2 Rupture induite de la croissance exclusive du $VO_2$ (B) .....	190
VII.3 Discussion .....	193
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>199</b>
<b>Perspectives. ....</b>	<b>203</b>
<b>Références.....</b>	<b>209</b>
<b>Annexe I : Low resistivity <math>W_xV_{1-x}O_2</math>-based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications (Article I).....</b>	<b>229</b>

**Annexe II : Transmission of reactive pulsed laser deposited VO<sub>2</sub> films in the THz domain (Article II) ..... 235**

**Annexe III : Natural metamaterial behavior across the phase transition for W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> films revealed by terahertz spectroscopy (Article III) ..... 243**

**Annexe IV : Impact of tungsten doping on the dynamics of the photo-induced insulator-metal phase transition in VO<sub>2</sub> thin film investigated by optical pump-terahertz probe spectroscopy (Article IV) ..... 255**

**Annexe V : Natural and induced growth of VO<sub>2</sub> (M) on VO<sub>2</sub> (B) ultrathin films (Article V)..... 261**

# Liste des figures

## Chapitre I :

Figure I-1 : Structure des bandes d'énergie : (a) d'un isolant; (b) d'un métal .....	1
Figure I-2 : Structure électronique : (a) d'un isolant de Mott-Hubbard; (b) d'un isolant à transfert de charge et de leurs phases métalliques respectives.....	4
Figure I-3 : Température de transition ( $T_{\text{IMT}}$ ) de différents oxydes sous forme de matériaux massifs.....	5
Figure I-4 : Représentation du changement de structure : (a) de la phase tétragonale (R) du $\text{VO}_2$ à haute température vers; (b) la phase monoclinique (M) à basse température (Les atomes de vanadium et d'oxygène sont représentés respectivement par les sphères de couleur bleu et rouge).....	6
Figure I-5 : Diagramme de bandes illustrant la structure électronique de la phase : (a) métallique; (b) isolante du $\text{VO}_2$ .....	8
Figure I-6 : Variation en fonction de la température de la partie réelle de la fonction diélectrique dans l'infrarouge lointain d'une couche mince de $\text{VO}_2$ .....	11
Figure I-7 : (a) Intensité diffractée en fonction du temps pour les pics qui correspondent respectivement aux dynamiques rapide ( $\sim 310$ fs) et lente ( $\sim 1.6$ ps) de l'IMT du $\text{VO}_2$ ; (b) Amplitudes relatives en fonction de la fluence des pics correspondant aux dynamiques rapide et lente (La partie hachurée représente la plage de fluence pour laquelle la transition structurale n'est pas observée, alors que le graphique inséré montre la transmittance IR ( $5 \mu\text{m}$ ) en fonction du temps pour des fluences qui correspondent à la partie hachurée).....	14
Figure I-8 : Représentation de la croissance hétéroépitaxiale conventionnelle d'une couche mince sur un substrat pour $t < t_c$ et $t > t_c$ .....	18
Figure I-9 : Représentation de la croissance épitaxiale d'une couche mince selon le mode d'accommodation DME .....	19
Figure I-10 : (a) Représentation de la structure de bandes du $\text{VO}_2$ où la diminution du niveau d'énergie des orbitales $d_{  }$ et $\pi^*$ causée par le dopage au tungstène est illustrée; (b) Effet de l'insertion du tungstène sur la structure locale du $\text{VO}_2$ pour différentes concentrations de dopants (Les sphères bleues et rouges représentent respectivement les atomes de tungstène et de vanadium). .....	25

## Chapitre II :

Figure II-1 : Schéma du système d'ablation laser pulsée PVD 3000.....	40
Figure II-2 : Mécanismes présents lors de la nucléation et de la croissance d'une couche mince .....	42
Figure II-3 : Schémas des différents modes de croissance d'une couche mince : (a) Frank-van der Merwe; (b) Volmer-Weber; (c) Stranski-Krastanov; (d) <i>Step-flow</i> .....	43
Figure II-4 : Condition de Bragg pour la diffraction des rayons X.....	45
Figure II-5 : (a) Photographie illustrant le diffractomètre utilisé (PANalytical's X'Pert PRO Materials Research Diffractometer); (b) Schéma représentant les configurations utilisées pour les mesures $\theta$ - $2\theta$ et $\Phi$ - <i>scan</i> . .....	46
Figure II-6 : Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope AFM.....	48
Figure II-7 : Schéma représentant la configuration du système de mesure RBS .....	51
Figure II-8 : Schéma représentant : (a) la méthode de mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes alignées; (b) la géométrie où les contacts sont effectués aux quatre coins de l'échantillon .....	52
Figure II-9 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un interféromètre de Michelson .....	53
Figure II-10 : (a) Structure cristallographique de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) Schéma montrant les différents plans utilisés pour la croissance de couches minces .....	55
Figure II-11 : Structure cristallographique du $\text{LaAlO}_3$ .....	56
Figure II-12 : (a) Schéma du principe de génération THz à partir : (a) d'une antenne photoconductrice; (b) du redressement optique dans un cristal optique non linéaire .....	59
Figure II-13 : Schéma du principe de la technique d'échantillonnage pour la détection THz .....	61
Figure II-14 : Schéma du principe de l'échantillonnage de type : (a) électro-optique; (b) photoconductif pour la détection THz .....	63
Figure II-15 : Schéma d'un montage de spectroscopie THz dans le domaine temporel .....	65
Figure II-16 : Schéma d'une expérience de THz-TDS en transmission.....	68
Figure II-17: Parties réelle (ligne pleine) et imaginaire (ligne hachurée) de la conductivité complexe : (a) d'un métal (or) telles qu'elles sont obtenues à partir du modèle de Drude; (b)-(h) telles qu'elles sont obtenues à partir du modèle de Drude-Smith pour différentes valeurs du paramètre $c$ .....	77
Figure II-18 : Schéma du montage expérimental de spectroscopie THz résolue en temps (Les abréviations DF, MP et PGF sont utilisées pour représenter respectivement les diviseurs de faisceaux, les miroirs paraboliques et le polariseur à grille de fils).....	80

## Chapitre III :

Figure III-1 : Diffractogrammes (a) $\theta$ - $2\theta$ ; (b) $\Phi$ -scan de l'orientation (200) par rapport à l'orientation (210); (c) $\Phi$ -scan de l'orientation ( $\bar{2}11$ ) par rapport à l'orientation (210) des couches minces de $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ déposées à différentes températures (Le graphique inséré en (c) représente le $\Phi$ -scan du substrat pour l'orientation ( $1\bar{1}02$ ) par rapport à l'orientation (0006)).....	85
Figure III-2 : Images AFM de la morphologie de surface des couches minces de $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ déposées à : (a) $T_s = 500$ °C; (b) $T_s = 550$ °C; (c) $T_s = 600$ °C; (d) $T_s = 700$ °C .....	86
Figure III-3 : (a) Diffractogrammes $\theta$ - $2\theta$ des couches minces de $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ déposées à différentes pressions d'oxygène; (b) Image AFM de la morphologie de surface; (c) Résistivité en fonction de la température pendant le chauffage (courbe rouge) et le refroidissement (courbe noire) de la couche mince déposée à $P_{\text{O}_2} = 20$ mTorr .....	88
Figure III-4 : (a) Diffractogramme $\theta$ - $2\theta$ ; (b) Image AFM de la morphologie de surface; (c) Résistivité en fonction de la température pendant le chauffage (courbe rouge) et le refroidissement (courbe noire) de la couche mince de $\text{VO}_2/\text{LaAlO}_3(100)$ déposée à $T_s = 550$ °C et $P_{\text{O}_2} = 20$ mTorr .....	90
Figure III-5 : Diffractogrammes $\theta$ - $2\theta$ des couches minces de $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) (Les images insérées en haut au centre et en bas à droite représentent respectivement les agrandissements des régions correspondant à l'orientation (011) et aux orientations ( $120/\bar{1}21$ ) et (012) de la structure monoclinique) .....	92
Figure III-6 : Images AFM de la morphologie de surface des couches minces de $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) .....	94
Figure III-7 : Échantillons de $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) : (a) Résistivité en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires); (b) Transmission infrarouge en fonction de la longueur d'onde, incluant le substrat de quartz, à basse température ( $T = -196$ °C, lignes pleines) et à haute température ( $T = 200$ °C, lignes pointillées); (c) Transmission infrarouge intégrée ( $3 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 5 \mu\text{m}$ ) en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires). ....	95
Figure III-8 : Diffractogrammes $\theta$ - $2\theta$ des couches minces de $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{LaAlO}_3(100)$ ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) .....	99

Figure III-9 : Images AFM de la morphologie de surface des couches minces de $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$ ( $0 \leq x \leq 0.033$ ).....	100
Figure III-10 : Échantillons de $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$ ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) : (a) Résistivité en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires); (b) Transmission infrarouge en fonction de la longueur d'onde, incluant le substrat de $LaAlO_3$ , à basse température ( $T = -196^\circ C$ , lignes pleines) et à haute température ( $T = 200^\circ C$ , lignes pointillées); (c) Transmission infrarouge intégrée ( $3 \mu m \leq \lambda \leq 5 \mu m$ ) en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires) ....	102
Figure III-11 : Diffractogrammes (a) $\theta$ - $2\theta$ ; (b) $\Phi$ -scan de l'orientation (200) par rapport à l'orientation (210); (c) $\Phi$ -scan de l'orientation ( $\bar{2}11$ ) par rapport à l'orientation (210) des couches minces de $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$ ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) (Le graphique inséré en (c) représente le $\Phi$ -scan du substrat pour l'orientation ( $1\bar{1}02$ ) par rapport à l'orientation (0006)) .....	105
Figure III-12 : Images AFM de la morphologie de surface des couches minces de $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$ ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) .....	106
Figure III-13: Échantillons de $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$ ( $0 \leq x \leq 0.033$ ): (a) Résistivité en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires); (b) Transmission infrarouge en fonction de la longueur d'onde, incluant le substrat d' $Al_2O_3$ , à basse température ( $T = -196^\circ C$ , lignes pleines) et à haute température ( $T = 200^\circ C$ , lignes pointillées); (c) Transmission infrarouge intégrée ( $3 \mu m \leq \lambda \leq 5 \mu m$ ) en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires). ...	107
Figure III-14 : Dérivée du logarithme de la résistivité par rapport à la température ( $d(\log(\rho))/dT$ ) pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires) pour les échantillons de : (a) $VO_2$ ; (b) $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ ; (c) $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ ; (d) $W_{0.033}V_{0.967}O_2$ déposés sur $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ .....	108
Figure III-15 : Températures de transition ( $T_{IMT(1)}$ et $T_{IMT(2)}$ ) déduites à partir des mesures de résistivité et de transmission IR en fonction de la concentration en W pour les couches minces de $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$ ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) .....	114
Figure III-16 : Schéma montrant le principe de fonctionnement d'un microbolomètre .....	117
Figure III-17 : Schéma de la structure multicouche, constituée de trois couches de $W_xV_{1-x}O_2$ (avec $x = 0$ , $x = 0.013$ et $x = 0.025$ ) déposées successivement sur substrat de $LaAlO_3(100)$ .	119
Figure III-18 : Diffractogrammes $\theta$ - $2\theta$ : (a) d'une couche mince de $VO_2$ de 150 nm et de la MLS; (b) de couches minces de $VO_2$ de 70 nm et de 300 nm montrant la variation de l'intensité des	

pics VO <sub>2</sub> (M) (011) et VO <sub>2</sub> (B) (002) en fonction de l'épaisseur; (c) Image MEB de la morphologie de surface de la MLS .....	120
Figure III-19 : Résistivité électrique mesurée de la MLS pour le chauffage (cercles rouges vides) et le refroidissement (cercles noirs pleins) comparée à celle calculée (Éq. III-3) (Les carrés rouges vides et noirs pleins représentent respectivement le chauffage et le refroidissement); (b) Dérivée du logarithme de la résistivité en fonction de la température (d(log( $\rho$ )/dT)) de la MLS pour le refroidissement (Celle-ci est ajustée à partir de trois fonctions gaussiennes attribuées aux trois couches qui la constituent).....	123
Figure III-20 : TCR en fonction de la température de la MLS (cercles pleins) comparé à celui de la couche mince de W <sub>0.025</sub> V <sub>0.975</sub> O <sub>2</sub> (cercles vides) pour le chauffage et le refroidissement.....	125

## Chapitre IV :

Figure IV-1 : (a) Diffractogrammes à incidence rasante ( $\omega = 1^\circ$ ) des couches minces de VO <sub>2</sub> déposées sur substrats de SiO <sub>2</sub> à différentes P <sub>O2</sub> ; (b) Évolution en fonction de P <sub>O2</sub> de l'espacement entre les plans selon l'orientation (011) .....	130
Figure IV-2 : Images MEB (vue de dessus) des couches minces de VO <sub>2</sub> déposées sur substrats de SiO <sub>2</sub> à différentes P <sub>O2</sub> .....	130
Figure IV-3 : (a) Spectres XPS du pic V2p <sub>3/2</sub> déconvolué en trois fonctions gaussiennes/lorentziennes (V <sup>5+</sup> , V <sup>4+</sup> et V <sup>3+</sup> ); (b) Proportion des états de valence des couches minces de VO <sub>2</sub> déposées sur substrats de SiO <sub>2</sub> à différentes P <sub>O2</sub> .....	132
Figure IV-4 : Résistivité des couches minces de VO <sub>2</sub> déposées sur substrats de SiO <sub>2</sub> à différentes P <sub>O2</sub> en fonction de la température pour le chauffage et le refroidissement .....	134
Figure IV-5 : Transmission des couches minces de VO <sub>2</sub> déposées à différentes P <sub>O2</sub> à 30 °C (état isolant) et à 95 °C (état métallique) pour la gamme de fréquence 0.2-1.6 THz .....	135
Figure IV-6 : Cycle d'hystérésis de la transmission normalisée à 0.8 THz en fonction de la température pour les couches minces de VO <sub>2</sub> déposées à différentes P <sub>O2</sub> : (a) 2 mTorr; (b) 10 mTorr; (c) 20 mTorr; (d) 25 mTorr .....	136
Figure IV-7 : Modulation THz ( $\Delta A$ ) à 0.8 THz et largeur de l'hystérésis ( $\Delta H$ ) pour les couches minces de VO <sub>2</sub> déposées à différentes P <sub>O2</sub> .....	137

## Chapitre V :

Figure V-1 : Conductivité DC en fonction de la température des couches minces de $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$ .....	149
Figure V-2 : Signal des impulsions THz transmises à travers le substrat d' $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ et le système $VO_2$ (film+substrat) à : (a) 52 °C dans l'état isolant; (b) 100 °C dans l'état métallique pendant le chauffage (Les graphiques insérés montrent la transformée de Fourier de ces signaux THz, qui correspond à la représentation spectrale de l'impulsion).....	150
Figure V-3 : Parties réelle (graphique du haut) et imaginaire (graphique du bas) de la conductivité THz des couches minces de : (a) $VO_2$ ; (b) $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ ; (c) $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ ; (d) $W_{0.033}V_{0.967}O_2$ , à différentes températures de part et d'autre de la transition de phase pour le chauffage .....	152
Figure V-4 : Parties réelle (carrés pleins et ligne continue) et imaginaire (carrés vides et ligne pointillée) de la permittivité de la couche mince de $VO_2$ à 1 THz à différentes températures de part et d'autre de la transition de phase pour le chauffage .....	153
Figure V-5 : Modélisation simultanée à partir du formalisme de Drude-Smith des parties réelle (graphique du haut) et imaginaire (graphique du bas) de la conductivité THz des couches minces de (a) $VO_2$ ; (b) $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ ; (c) $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ ; (d) $W_{0.033}V_{0.967}O_2$ à différentes températures de part et d'autre de la transition de phase pour le chauffage.....	155
Figure V-6 : Variation des paramètres du modèle de Drude-Smith en fonction de la température pour les couches minces de $W_xV_{1-x}O_2$ : (a) paramètre $c$ ; (b) temps entre les collisions ( $\tau$ ); (c) fréquence plasma ( $\omega_p$ ).....	156
Figure V-7 : Schémas des motifs de structures métalliques en forme de damier (MCP) de type : (a) capacitif; (b) inductif .....	158

## Chapitre VI :

Figure VI-1 : Schéma représentant le principe d'une mesure de spectroscopie THz résolue en temps d'une couche mince de $VO_2$ .....	166
Figure VI-2 : Signal des impulsions THz transmises à travers la couche mince de $VO_2$ dans l'état isolant sans excitation optique (référence, courbe noire) et la couche mince de $VO_2$ photo-excitée par une impulsion laser ( $VO_2$ pompé, courbe rouge) (Le graphique inséré montre la	

transformée de Fourier de ces signaux THz, qui correspond à la représentation spectrale de ces impulsions).....	167
Figure VI-3 : Dynamique de la transmission différentielle ( $\Delta T(t)/T_0$ ) des couches minces de : (a) $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ ; (b) $VO_2$ (Les symboles représentent les données expérimentales et les lignes correspondent à l'ajustement de ces données à partir d'une fonction biexponentielle).....	171
Figure VI-4 : Constantes de temps $\tau_1$ et $\tau_2$ en fonction de la fluence d'excitation telles qu'elles sont déterminées pour les couches minces de $VO_2$ et de $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ .....	173
Figure VI-5 : Transmission différentielle ( $\Delta T/T_0$ ) en fonction de la fluence d'excitation à des délais de 1, 7, 16 et 25 ps pour les couches minces de : (a) $VO_2$ ; (b) $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ , où $F_S$ représente la fluence seuil nécessaire pour induire optiquement l'IMT (Les symboles représentent les données expérimentales et les lignes correspondent à la régression linéaire de ces données).....	174
Figure VI-6 : Parties réelle (carrés noirs) et imaginaire (cercles rouges) de la photoconductivité transitoire des couches minces de : (a) $VO_2$ pour une fluence d'excitation de $6.9 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b) $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ pour une fluence d'excitation de $5.0 \text{ mJ/cm}^2$ , à des délais de 1, 15 et 190 ps après la photoexcitation (Les lignes pointillées représentent les courbes ajustées à partir du modèle de Drude-Smith).....	176

## Chapitre VII :

Figure VII-1 : Diffractogrammes $\theta-2\theta$ des couches minces de $VO_2/LAO$ d'épaisseur variant de 3 à 38 nm.....	184
Figure VII-2 : Courbes XRR des couches minces de $VO_2/LAO$ d'épaisseur variant de 3 à 38 nm.....	185
Figure VII-3 : Paramètre c et largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) du $VO_2$ (B) en fonction de l'épaisseur pour les couches minces de $VO_2/LAO$ .....	186
Figure VII-4 : Images AFM des couches minces de $VO_2/LAO$ d'épaisseur de : (a) 3; (b) 5; (c) 11; (d) 25; (e) 38 nm (Les rectangles blanc et noir en (e) représentent les régions « rugueuse » et « lisse », qui possèdent respectivement une rugosité de surface RMS élevée et comparable à celle des couches minces de $VO_2$ de plus faible épaisseur); (f) Rugosité de surface RMS en fonction de l'épaisseur des couches minces de $VO_2$ .....	187
Figure VII-5 : Résistivité en fonction de la température des couches minces de $VO_2/LAO$ d'épaisseur de 5, 11, 25 et 38 nm pour le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires) telle que mesurée selon la géométrie de van der Pauw.....	188

Figure VII-6 : Images AFM des parties : (a) non traitée; (b) traitée de la couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> /LAO, de la couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> déposée sur la partie; (c) non traitée; (d) traitée de cette couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> .....	191
Figure VII-7 : (a) Diffractogrammes $\theta$ -2 $\theta$ des parties : non traitée (5 nm NT); traitée (5 nm T) de la couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> /LAO(100), de la couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> déposée sur la partie; non traitée (10 nm NT); traitée (10 nm T) de cette couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> . Agrandissements des régions d'intérêt qui mettent en évidence (b) la réduction de l'intensité du pic VO <sub>2</sub> (B) (001); (c) la réduction de l'intensité du pic VO <sub>2</sub> (B) (002) et l'émergence du pic VO <sub>2</sub> (M) (011) pour la couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> déposée sur la partie traitée (10 nm T) de la couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> /LAO(100) .....	192
Figure VII-8 : Spectres XPS du pic V2p <sub>3/2</sub> déconvolué en pics correspondant aux états de valence V <sup>5+</sup> , V <sup>4+</sup> , V <sup>3+</sup> et V <sup>2+</sup> des parties : non traitée (5 nm NT); traitée (5 nm T) de la couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> /LAO, de la couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> déposée sur la partie; non traitée (10 nm NT); traitée (10 nm T) de cette couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> .....	194
Figure VII-9 : Proportion des états de valence du vanadium des parties : non traitée (5 nm NT); traitée (5 nm T) de la couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> /LAO, de la couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> déposée sur la partie; non traitée (10 nm NT); traitée (10 nm T) de cette couche mince de 5 nm de VO <sub>2</sub> .....	195

# Liste des tableaux

## Chapitre II :

Tableau II-1 : Relations entre l'indice de réfraction, la fonction diélectrique et la conductivité.... 69

## Chapitre III :

Tableau III-1 : Rugosité de surface RMS, résistivité à 20 °C (R(20 °C)) et à 100°C (R(100 °C)) et variation entre les propriétés électriques de part et d'autre de la transition de phase ( $\Delta R$ ) des couches minces de VO<sub>2</sub> en fonction de la température de dépôt..... 87

Tableau III-2 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.033) déterminées à partir des mesures de résistivité ..... 96

Tableau III-3 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.033) déterminées à partir des mesures de transmission IR ..... 98

Tableau III-4 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub>(100) (0 ≤ x ≤ 0.033) déterminées à partir des mesures de résistivité ..... 103

Tableau III-5 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub>(100) (0 ≤ x ≤ 0.033) déterminées à partir des mesures de transmission IR ..... 103

Tableau III-6 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02) (0 ≤ x ≤ 0.033) déterminées à partir des mesures de résistivité ..... 109

Tableau III-7 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02) (0 ≤ x ≤ 0.033) déterminées à partir des mesures de transmission IR ..... 111

## Chapitre IV :

Tableau IV-1 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> déposées à différentes P<sub>O<sub>2</sub></sub> déterminées à partir des mesures de transmission THz ..... 138

## Chapitre V :

Tableau V-1 : Température critique et indice de réfraction aux fréquences limites considérées (0.25 et 1.55 THz) pour les couches minces de VO<sub>2</sub> avec différentes concentrations en W .... 151

## Chapitre VI :

Tableau VI-1 : Paramètres déduits du modèle de Drude-Smith à partir de la modélisation de la photoconductivité THz transitoire des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  à différents délais, incluant la densité de porteurs de charge et la conductivité DC calculées à partir de ces paramètres..... 177

# Chapitre I Introduction générale

## I.1 Transition de phase d'isolant à métal

Les transitions de phase d'isolant à métal (IMT pour *Insulator-Metal Transition*) constituent un des sujets d'intérêt fondamentaux de la physique de la matière condensée et génèrent jusqu'à ce jour de nombreuses questions scientifiques ainsi qu'un certain nombre de controverses. Initialement, la description des isolants, des métaux et de la transition d'un état à l'autre s'est faite via l'étude de systèmes électroniques de faible interaction ou d'interaction nulle, où la différence entre ces deux états se fonde sur le niveau de remplissage des bandes électroniques à  $T = 0$  K. [1] La structure de bandes découle dans ce cas de la périodicité des atomes dans la matière. Pour un isolant, la bande de valence est remplie et la bande de conduction est vide. Les électrons ne peuvent donc pas participer à la conduction électrique. À l'opposé, pour un métal, la bande de conduction est partiellement remplie et les électrons participent aux phénomènes de conduction électrique (Fig. I-1).

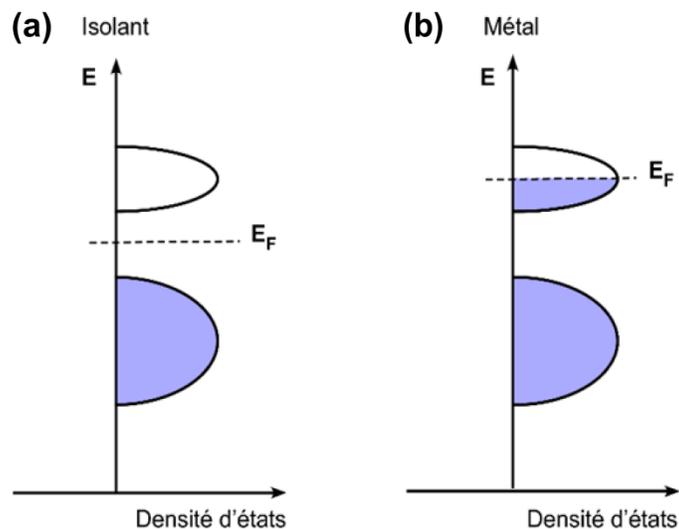


Figure I-1 : Structure des bandes d'énergie : (a) d'un isolant; (b) d'un métal

Un isolant pour lequel la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction (*bandgap*), est faible, a par la suite été décrit comme étant un semi-conducteur. [2] Dans la théorie des bandes, les états accessibles pour les électrons/trous sont remplis selon le principe d'exclusion de Pauli. Si l'état électronique occupé le plus élevé (niveau de Fermi) se trouve à l'intérieur du *bandgap*, une énergie est nécessaire afin d'exciter un électron de la bande de valence vers l'état accessible de plus faible énergie dans la bande de conduction. Dans ce cas, le matériau est un isolant. Dans le cas où les bandes électroniques ne sont que partiellement remplies, le solide est considéré comme un métal.

Malgré le fait que cette théorie permette de classifier un grand nombre de solides comme étant des métaux ou des isolants, elle possède une faille importante. En effet, elle prédit que certains matériaux tels que les oxydes de métaux de transition, pour lesquels la bande *d* est partiellement remplie et qui sont reconnus comme étant des isolants, devraient en fait être des métaux. Cette faille dans la théorie des bandes est due au fait qu'elle ignore les effets de corrélation comme la répulsion électron-électron. [3] Le premier composé pour lequel ce problème fut rapporté est l'oxyde de nickel (NiO) [4] et cette découverte a mené à l'émergence d'une nouvelle branche de la physique, la physique des systèmes fortement corrélés. Plusieurs propriétés physiques étonnantes ont ainsi été mises en lumière pour les matériaux où la corrélation électronique est forte, en particulier pour les matériaux présentant une transition de phase d'isolant à métal.

Plusieurs avancées théoriques et expérimentales ont par la suite permis de mieux comprendre ces matériaux fortement corrélés et le phénomène de l'IMT. Tout d'abord, l'origine de l'état isolant pour les matériaux fortement corrélés, aussi appelé isolant de Mott, fut identifiée. [5] [6] Conformément au modèle de Mott, qui tient compte de l'interaction électron-électron, la transition survient lorsque la densité de porteurs de charge est supérieure à la densité critique  $n_c$  ( $n_c^{1/3} a_H \approx 0.2$ ), où  $a_H$  est le rayon de Bohr du matériau. [7] Par la suite, le modèle de Mott-Hubbard, qui considère que les électrons sont situés dans une seule bande, a été proposé pour expliquer la transition de phase d'isolant à métal. [8] [9] [10]

Ce modèle statue qu'un isolant de Mott-Hubbard est présent lorsque la répulsion coulombienne ( $U$ ) entre les deux électrons occupant un site commun est plus grande que l'énergie cinétique de stabilisation ( $t$ ) entre les sites voisins ( $U \gg t$ ). Dans ce cas, l'énergie du *bandgap* ( $E_g = U - W$ ), où  $W \approx 2zt$  est la largeur de bande sans interaction et  $z$  est le nombre de voisins, représente l'énergie requise à l'électron pour surmonter la répulsion coulombienne et quitter son site dans le réseau. À l'inverse, l'électron devient mobile s'il possède l'énergie cinétique ( $E_k$ ) requise ( $E_k \sim t$ ) pour surmonter le potentiel  $U$ . Deux paramètres sont particulièrement importants dans le modèle de Mott-Hubbard, soit la force de corrélation ( $U/t$ ) et l'écart d'énergie entre la bande  $p$  du ligand et la bande  $d$  du métal ( $\Delta = |E_d - E_p|$ ). Les orbitales  $p$  des atomes d'oxygène jouent donc un rôle important dans la structure électronique près du niveau de Fermi. En effet, l'écart d'énergie entre la bande  $3d$  du métal de transition et la bande  $2p$  de l'oxygène diminue lorsque le numéro atomique du métal de transition augmente, ce qui cause un rapprochement des bandes inférieure et supérieure d'Hubbard par rapport à la bande  $O2p$ .

Pour un matériau constitué d'un métal de transition et d'un ligand, et pour lequel  $\Delta > U$ , la bande  $O2p$  se trouve en dessous de la bande inférieure de Hubbard. Dans ce cas, si  $U < W$ , les bandes inférieure et supérieure de Hubbard forment une bande à moitié remplie et le matériau est métallique, alors que si  $U > W$ , une bande interdite apparaît puisque la bande  $d$  de conduction se sépare en deux sous-bandes de Hubbard (Fig. I-2 (a)). Le comportement électronique de ce type de matériau, pour lequel le transfert d'électrons s'effectue entre les orbitales  $d-d$  voisines, est déterminé par la force de corrélation. Celui-ci est donc considéré comme un isolant de Mott-Hubbard. Dans le cas contraire ( $\Delta < U$ ), la bande  $O2p$  est située entre les deux bandes de Hubbard et le transfert de charge s'effectue en conséquence entre la bande  $O2p$  et les états  $3d$  inoccupés de l'ion métallique (Fig. I-2 (b)). Le comportement électronique est donc dominé par le transfert de charge et ce type de matériau est considéré comme un isolant à transfert de charge.

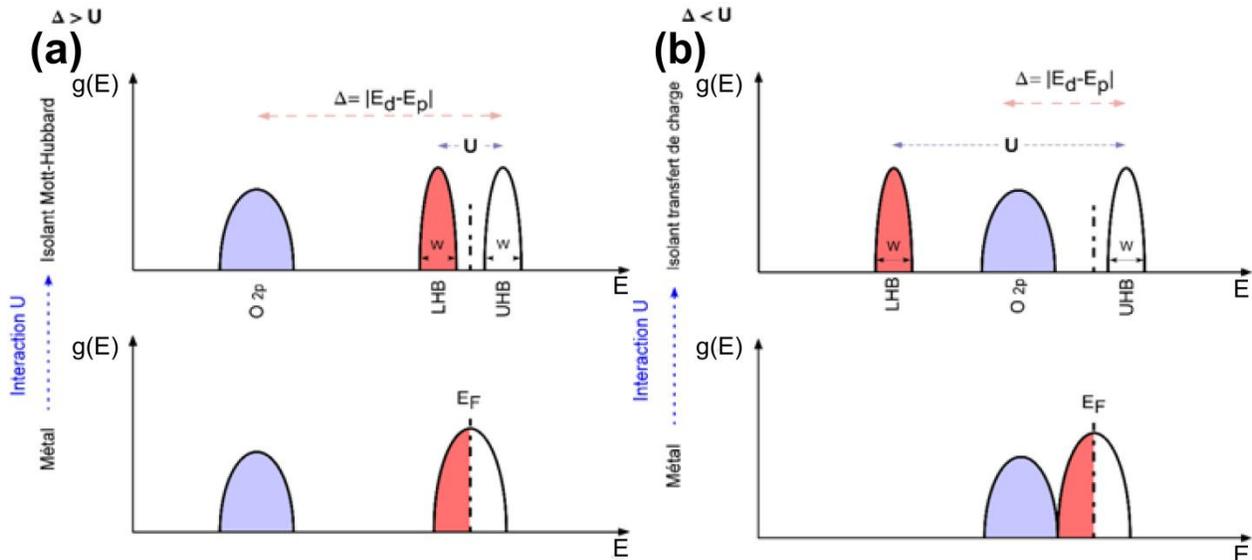


Figure I-2 : Structure électronique : (a) d'un isolant de Mott-Hubbard; (b) d'un isolant à transfert de charge et de leurs phases métalliques respectives

De façon générale, les matériaux fortement corrélés sont des composés de terres rares ou de métaux de transition pour lesquels les orbitales  $d$  et  $f$  sont contractées, contrairement aux orbitales  $s$  et  $p$ , qui sont plus étendues dans l'espace. Ces matériaux présentent donc une dégénérescence orbitale et leurs bandes  $t_{2g}$  (dégénérée trois fois) et  $e_g$  (dégénérée deux fois) peuvent être situées près du niveau de Fermi, dépendamment de la composition du matériau et de la structure cristalline. De plus, les bandes  $3d$  des métaux de transition peuvent, dans certains cas, chevaucher les bandes  $2p$  du ligand, ce qui fait en sorte que celles-ci doivent également être prises en considération dans le calcul du *gap* de charge.

La présence d'une transition d'isolant à métal n'est pas exclusive aux systèmes fortement corrélés. En effet, celle-ci peut également être causée par l'interaction électron-phonon (transition de Peierls) [11], qui modifie la structure de la maille cristalline du matériau, ou par la présence de défauts dans la structure (transition d'Anderson). [12] De plus, la transition de phase peut être induite de différentes façons : (i) en faisant varier la température; (ii) en modifiant la largeur des bandes, via l'application de contraintes par dopage avec des atomes de différentes tailles, par

exemple et (iii) en modifiant le remplissage des bandes via le dopage avec des éléments donneurs ou accepteurs.

## I.2 Transition de phase du dioxyde de vanadium

L'intérêt pour les transitions de phase dans les oxydes de métaux de transition a été suscité par l'observation de l'augmentation abrupte de la conductivité en fonction de la température pour plusieurs composés binaires, comme le trioxyde de dititane ( $Ti_2O_3$ ) et plusieurs oxydes de vanadium ( $VO$ ,  $V_2O_3$  et  $VO_2$ ), et ce, à une température de transition ( $T_{IMT}$ ) spécifique à chaque matériau. [13] Parmi ces composés, le dioxyde de vanadium ( $VO_2$ ) présente une variation de plus de 5 ordres de grandeur de sa conductivité électrique et une réduction importante de sa transmission infrarouge (IR) de part et d'autre de la transition. Il constitue également l'oxyde de métal de transition qui possède la température de transition la plus près de l'ambiante ( $T_{IMT} \approx 68 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Fig. I-3).

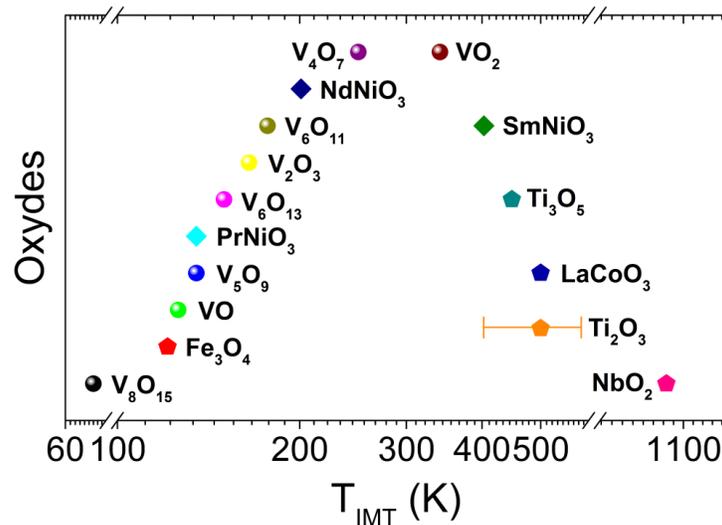


Figure I-3 : Température de transition ( $T_{IMT}$ ) de différents oxydes sous forme de matériaux massifs

Par ailleurs, la transition de phase de ce matériau peut être induite de différentes façons, soit thermiquement, électriquement [14] [15], optiquement [16] [17] ou encore via l'application de contraintes mécaniques [18]. Ceci fait du  $VO_2$  le matériau par excellence autant pour la recherche exploratoire, notamment sur les origines des

transitions de phase d'isolant à métal [19] [20] [21] [22], que pour de multiples applications, incluant la fabrication de fenêtres intelligentes et de radiateurs intelligents [23] [24], de détecteurs thermiques [25] et chimiques [26], de métamatériaux [27], de microbolomètres [28] et de dispositifs électroniques [29] [30] et optiques [31] [32] [33] [34].

La phase métallique du VO<sub>2</sub>, qui est présente à haute température, possède une structure tétragonale (R pour *Rutile*) dont le groupe d'espace est P4<sub>2</sub>/mm avec  $a_R = b_R = 4.55 \text{ \AA}$  et  $c_R = 2.85 \text{ \AA}$  (Fig. I-4 (a)). Pour cette phase, les atomes de vanadium sont localisés à l'intérieur d'un octaèdre d'oxygène et sont présents au centre et sur les sommets de la maille. [21] Les octaèdres VO<sub>6</sub> voisins forment une chaîne et sont reliés entre eux par leurs arêtes suivant l'axe  $c_R$ . De plus, une distance constante de 1.95 Å

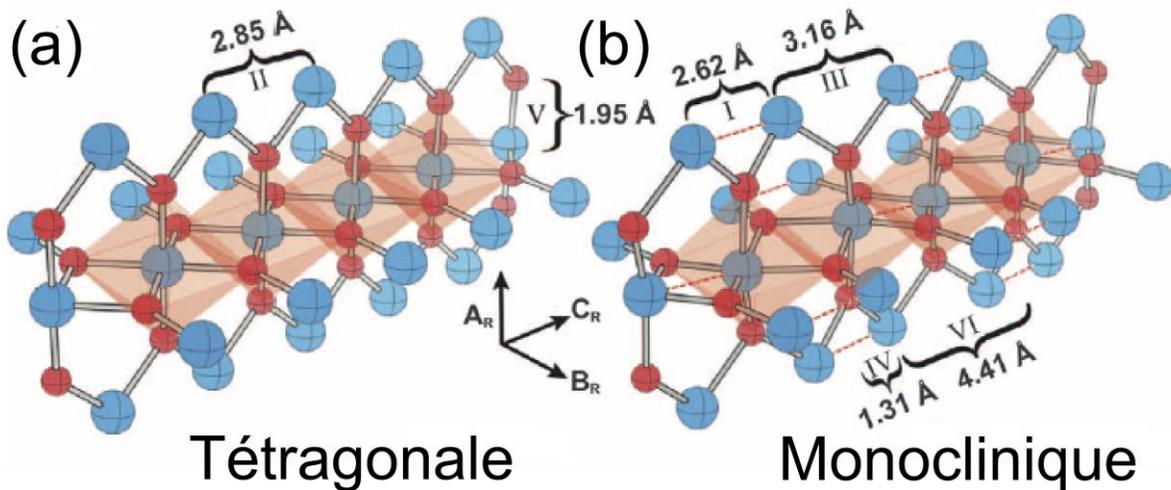


Figure I-4 : Représentation du changement de structure : de (a) la phase tétragonale (R) du VO<sub>2</sub> à haute température vers; (b) la phase monoclinique (M) à basse température (Les atomes de vanadium et d'oxygène sont représentés respectivement par les sphères de couleur bleu et rouge)

sépare les atomes de vanadium centraux et les atomes d'oxygène (V-O) dans la structure tétragonale. La transition vers la phase isolante du VO<sub>2</sub> est accompagnée d'une réduction de la symétrie du cristal, caractérisée par un changement structural vers une structure monoclinique (M) à basse température, dont le groupe d'espace est P2<sub>1</sub>/c avec  $a_M = 5.75 \text{ \AA}$ ,  $b_M = 4.54 \text{ \AA}$ ,  $c_M = 5.38 \text{ \AA}$  et  $\beta = 122.6^\circ$  (Fig. I-4 (b)), et par la formation

de dimères de vanadium. Ces dimères sont légèrement inclinés par rapport à l'axe  $\mathbf{c}_R$ , ce qui résulte en des distances apicales V-O de 1.77 Å et 2.01 Å, en des distances équatoriales V-O de 1.86 Å, 1.89 Å, 2.01 Å et 2.06 Å et en des distances entre les atomes de vanadium (V-V) de 2.62 Å et 3.16 Å. La relation entre les paramètres de maille des structures tétragonale et monoclinique est donnée par :  $\mathbf{a}_M = 2\mathbf{c}_R$ ,  $\mathbf{b}_M = \mathbf{a}_R$  et  $\mathbf{c}_M = \mathbf{a}_R - \mathbf{c}_R$ .

### I.2.1 Orbitales moléculaires du VO<sub>2</sub>

La structure de bandes électroniques du VO<sub>2</sub> est modifiée par la transition de phase. Pour le VO<sub>2</sub> (R), la valence du vanadium est +4 et la configuration électronique est  $3d^1$ . Les niveaux d'énergie du VO<sub>2</sub> sont dégénérés cinq fois et le déplacement de l'ion vanadium dans l'octaèdre d'oxygène entraîne une levée de cette dégénérescence, reliée à la perte de la symétrie sphérique, ce qui résulte en la présence de deux sous-niveaux. Le niveau  $t_{2g}$  possède une énergie plus faible et est dégénéré trois fois ( $3d_{x^2+y^2}$ ,  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$ ) alors que le niveau de plus haute énergie,  $e_g$ , est dégénéré deux fois ( $3d_{3z^2+r^2}$  et  $3d_{xy}$ ). Bien que les orbitales  $e_g$  pointent vers les atomes d'oxygène, ce sont les orbitales  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$  qui forment les liaisons ioniques avec les orbitales O2p. À basse température, la distorsion de la maille et la forte liaison V-V empêchent donc le recouvrement des bandes et causent l'ouverture d'un *bandgap* au niveau de Fermi.

### I.2.2 Mécanismes à l'origine de l'IMT du VO<sub>2</sub>, Mott-Hubbard ou Peierls

Il a initialement été suggéré que les interactions électrons-réseau et le changement de structure étaient entièrement responsable de l'IMT du VO<sub>2</sub> [35] [36] et un modèle théorique de structure de bandes se basant sur l'interaction entre les cations a été développé pour expliquer les mécanismes responsables de cette transition. [37] Selon cette théorie, les niveaux d'énergie O2p sont situés sous les niveaux d'énergie 3d du vanadium puisqu'ils sont énergétiquement plus stables. Pour le VO<sub>2</sub> (R), les orbitales  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$  du niveau  $t_{2g}$  sont divisées en deux orbitales distinctes  $d_\pi$  qui se combinent aux orbitales O2p pour former les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ . Les orbitales  $3d_{3z^2+r^2}$  et  $3d_{xy}$  du niveau  $e_g$  sont, de leur côté, divisées en deux orbitales qui forment les bandes  $\sigma$  et  $\sigma^*$  et l'orbitale  $3d_{x^2+y^2}$ , qui est parallèle à l'axe  $\mathbf{a}_M$  et qui recouvre la bande  $\pi^*$ , constitue la

bande d'énergie  $d_{||}$ . L'absence de *bandgap*, due au recouvrement des bandes d'énergie  $\pi^*$  et  $d_{||}$  au niveau de Fermi, résulte en un comportement métallique à haute température (Fig. I-5 (a)). À basse température, toutefois, la dimérisation des atomes

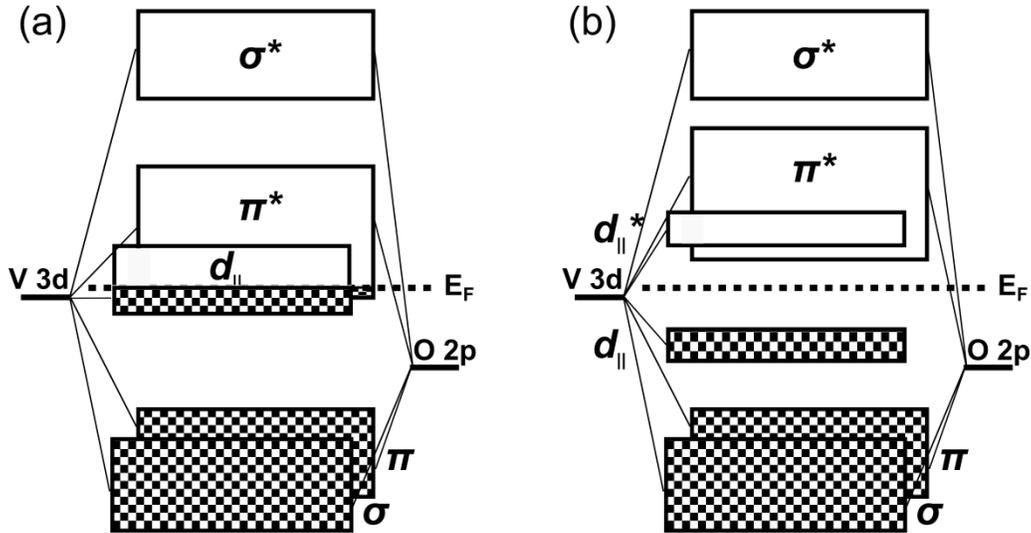


Figure I-5 : Diagramme de bandes illustrant la structure électronique de la phase : (a) métallique; (b) isolante du VO<sub>2</sub>

de vanadium le long de l'axe  $c_R$  et la formation de liaisons V-V qui sont énergétiquement plus fortes que les liaisons V-O causent la séparation de la bande  $d_{||}$  et provoquent l'apparition d'un *bandgap* ( $E_g \sim 0.6$  eV) entre les bandes  $\pi^*$  et  $d_{||}$  au niveau de Fermi (Fig. I-5 (b)).

Cette théorie a toutefois été expérimentalement contredite par la découverte d'une seconde phase monoclinique (M2), dont le groupe d'espace est C2/m avec  $a_{M2} = 9.07$  Å,  $b_{M2} = 5.80$  Å,  $c_{M2} = 4.53$  Å et  $\beta = 91.88^\circ$ , pour laquelle un positionnement différent des atomes de vanadium entraîne la présence de deux distances V-V distinctes et de distances V-O différentes par rapport à la phase VO<sub>2</sub> (M). [38] Pour la phase M2, la moitié des atomes de vanadium, pour lesquels la distance V-V alterne entre courte et longue, sont alignés et non liés, alors que l'autre moitié des atomes de vanadium sont équidistants, forment des paires et sont liés en zigzag. Malgré l'absence d'une distorsion de type Peierls pour la moitié des chaînes de vanadium, la phase M2

possède tout de même un caractère isolant et subit une transition d'isolant à métal vers la phase VO<sub>2</sub> (R).

Cette observation a mené à l'élaboration d'un autre modèle selon lequel l'interaction électron-électron dans la bande  $d_{||}$  explique le caractère isolant du VO<sub>2</sub> à basse température. [19] En accord avec ce modèle, si la réduction de l'énergie du potentiel coulombien reliée à la localisation des électrons est plus importante que la réduction de l'énergie cinétique reliée à la délocalisation des électrons, un *bandgap* est créé. Dans ce cas, il y a présence d'une bande inférieure de Hubbard occupée et d'une bande supérieure de Hubbard inoccupée et le VO<sub>2</sub> se trouve dans l'état isolant. Dans le cas inverse, les états non corrélés  $\pi^*$  écrantent les électrons de la bande  $d_{||}$  et le système possède un caractère métallique. L'ouverture d'un *bandgap* est causée par le changement de structure qui accompagne l'IMT. Ce dernier élève le niveau d'énergie de la bande  $\pi^*$  et sépare la bande  $d_{||}$ , ce qui supprime l'effet d'écrantage des électrons dans la bande  $d_{||}$  inférieure. Le débat qui entoure encore aujourd'hui l'origine de la transition d'isolant à métal du VO<sub>2</sub> est principalement orienté sur la détermination de la contribution relative des interactions électron-électron et électron-phonon.

### **I.2.3 Modélisation de l'IMT du VO<sub>2</sub> à partir de modèles numériques**

La modélisation de l'IMT du VO<sub>2</sub>, qui a pour objectif de reproduire les grandes lignes du modèle théorique de structure de bandes tout en prédisant la valeur du *bandgap* dans l'état isolant, a été effectuée en utilisant un modèle basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*) combiné à la théorie de champ moyen dynamique (DMFT pour *Dynamical Mean-Field Theory*) [39]. Cette modélisation a permis de confirmer la présence de la phase VO<sub>2</sub> (M) isolante à basse température avec un *bandgap* de ~0.6 eV. Ce modèle, qui suppose la présence d'un seul électron 3d par atome de vanadium, montre que la corrélation entre les deux électrons de la bande  $d$  du dimère de vanadium provoque la formation d'un état singulet localisé et, du même coup, du *bandgap*. Il révèle également que la transition de phase résulte en une redistribution de l'occupation des couches électroniques 3d du vanadium

au niveau de Fermi. En effet, l'occupation quasi isotropique des états  $d_{||}$  et  $\pi^*$  dans la phase tétragonale devient presque exclusive à la bande  $d_{||}$  dans l'état monoclinique.

Un modèle qui permet de faire varier l'occupation électronique dans les états  $3d$  du vanadium et  $2p$  de l'oxygène a par la suite été développé et a aussi permis de retrouver l'état isolant à basse température. [22] Il a ainsi été démontré que la présence de l'état isolant résulte de la génération de l'instabilité de Mott à l'intérieur des états qui correspondent à la formation des liaisons  $3d_{xy}$  et  $3d_{xz}$ , orientées selon l'axe  $c_R$ , et qui possèdent chacune un électron pour une occupation totale de l'état  $3d$  de deux. La différence majeure entre ces deux modèles provient de la nature de l'interaction qui est à l'origine de l'IMT. Le premier modèle considère que le  $VO_2$  est un isolant de Peierls avec une contribution de Mott, pour lequel la distorsion de la maille cause l'ouverture du *bandgap* et la corrélation électronique le ramène au niveau de Fermi. Le second modèle considère plutôt que le  $VO_2$  est un isolant de Mott avec une contribution de Peierls. Dans ce cas, la distorsion de la maille résulte en une forte corrélation électronique des états, qui, elle, est responsable de l'ouverture du *bandgap*.

#### 1.2.4 Contribution des mesures expérimentales

Des mesures de *bandgap* par spectroscopie de photoémission (PES pour *Photoemission Spectroscopy*) ont permis de confirmer que l'écart entre les états occupés de la bande  $d_{||}$  et les états inoccupés de la bande  $\pi^*$  est de  $\sim 0.6$  eV pour la phase isolante. [40] Elles ont également démontré que l'intensité spectrale élevée des états  $V3d$  au niveau de Fermi est transférée vers une énergie plus faible lors de l'IMT, ce qui cause l'ouverture du *bandgap*, alors qu'aucun changement n'est observé pour les états  $O2p$ . De plus, l'observation d'un pic satellite à une énergie de  $-1.3$  eV dans le spectre de photoémission du  $VO_2$  métallique suggère qu'un changement dans l'occupation des orbitales laisse le système dans un état plus enclin à subir une transition de phase de type Peierls. [41] Parallèlement, des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS pour *X-Ray Absorption Spectroscopy*) ont démontré un changement important dans l'occupation des orbitales et une isotropie dans l'occupation des sous-couches  $V3d$  près du niveau de Fermi dans l'état métallique. [42] Lorsque la

transition de phase survient, la structure électronique devient unidimensionnelle selon l'axe  $c_R$ , ce qui rend la structure monoclinique plus susceptible à subir une transition de phase de type Peierls. Ces résultats démontrent que la transition de phase possède plusieurs propriétés qui sont caractéristiques d'une transition de Peierls, mais que le système est tout de même près du régime de Mott à cause des changements importants dans l'occupation des orbitales. Il s'ensuit alors une transition appelée transition de Mott-Peierls.

Le découplage des transitions de phase et de structure a par la suite été démontré à partir de mesures d'imagerie infrarouge à l'échelle nanométrique, qui permettent de mesurer individuellement le changement dans la conductivité des cristallites de  $VO_2$  au cours de la transition d'isolant à métal. [43] Ces mesures ont mis en évidence l'existence d'un état métallique intermédiaire possédant des propriétés différentes de celles de la phase métallique  $VO_2$  (R) dans des cristallites et des amas de cristallites

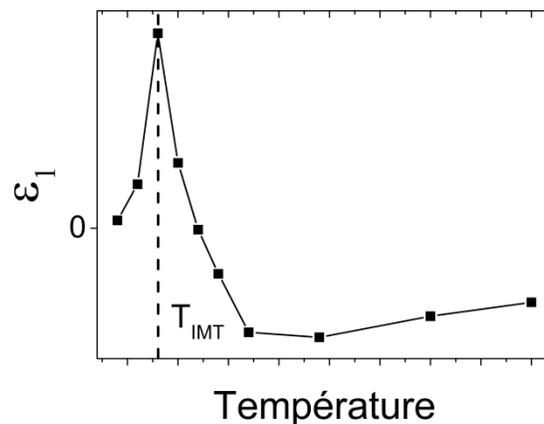


Figure I-6 : Variation en fonction de la température de la partie réelle de la fonction diélectrique dans l'infrarouge lointain d'une couche mince de  $VO_2$

pendant l'IMT. Ces cristallites montrent une conductivité optique qui s'apparente à celle d'un état métallique fortement corrélé avec une partie réelle de la fonction diélectrique qui possède un maximum à  $T \sim T_{IMT}$  (Fig. I-6). Ces cristallites coexistent avec les cristallites isolants ( $VO_2$  (M)) et métalliques ( $VO_2$  (R)) au voisinage de la transition de phase, ce qui résulte en la formation d'un milieu effectif. Lorsque la température

augmente, ces cristallites métalliques s'agglomèrent, la partie réelle de la conductivité optique augmente et la transition de phase vers l'état métallique VO<sub>2</sub> (R) se complète. Des mesures de diffraction des rayons X (DRX) effectuées sur les mêmes échantillons ont permis de démontrer que la transition de phase se fait de façon monotone entre les états isolant et métallique, alors que ce n'est pas le cas pour la transition de la structure. [44] En effet, pour certains cristallites ayant subi la transition structurale de monoclinique à tétragonale, une transition inverse se produit avec l'augmentation de la température et la structure redevient monoclinique, ce qui renforce l'idée selon laquelle les transitions de phase et de structure sont découplées.

D'autres mesures expérimentales soutiennent également cette idée. D'abord, des différences significatives ont été observées dans les courbes d'hystérésis obtenues respectivement par DRX et par des mesures de transmittance infrarouge. [45] Puis, il a été observé que la température à laquelle la transition de phase survient, telle que déterminée à partir de mesures de transport électrique, est inférieure à celle correspondant à la transition de structure telle qu'obtenue par DRX. [46]

### **I.2.5 Transition de phase ultrarapide du VO<sub>2</sub>**

La possibilité d'induire l'IMT du VO<sub>2</sub> à l'aide d'une excitation optique très brève permet d'étudier cette transition de phase à des échelles de temps ultracourtes. [16] Les premières mesures de transmission et de réflexion ultrarapides effectuées suite à une excitation optique de 15 fs ont démontré l'existence d'une limite temporelle inférieure (~75 fs) pour la transition de phase électronique du VO<sub>2</sub>. [17] Il a été avancé que celle-ci serait limitée par un mouvement cohérent de la structure, ce qui indique que la transition structurale serait nécessaire pour que la transition électronique puisse par la suite survenir. Parallèlement, des mesures de diffraction ultrarapide ont démontré que la transition structurale se produit à des échelles de temps de l'ordre de la centaine de fs, supportant l'idée que l'IMT du VO<sub>2</sub> est induite par un changement structural. [47]

À l'opposé, des mesures de spectroscopie térahertz (THz) résolue en temps (TRTS pour *Time-Resolved Terahertz Spectroscopy*) ont par la suite non seulement démontré une augmentation importante de la conductivité suite à une excitation optique, mais

également que la transition électronique survient à des échelles de temps inférieures à celles précédemment rapportées (~60 fs). [48] De plus, ces mesures ont permis de démontrer l'existence d'une fluence d'excitation optique seuil nécessaire pour induire l'IMT du VO<sub>2</sub> et que ce seuil diminue avec l'augmentation de la température vers T<sub>IMT</sub>. [49] Pour des fluences inférieures à la fluence seuil, l'augmentation initiale de la conductivité est attribuable à l'excitation de porteurs de charge de la bande de valence vers la bande de conduction, mais à une densité insuffisante pour écranter l'interaction électron-électron. Cette augmentation est, en conséquence, suivie d'une décroissance rapide (~400 fs). Pour des fluences supérieures à la fluence seuil, l'augmentation initiale de la conductivité présente une oscillation en phase avec le mouvement de la structure, ce qui permet de stabiliser l'état métallique. Alors que l'augmentation initiale de la conductivité croît linéairement avec la fluence, sa valeur à une échelle de temps plus élevée (>1 ps) est nulle pour les fluences inférieures à la fluence seuil et augmente de façon non linéaire pour des fluences supérieures à celles-ci, ce qui est caractéristique d'une transition de phase d'isolant à métal.

Des mesures de TRTS en fonction de la température (17 à 325 K) ont par la suite révélé la présence d'un état métallique sans relaxation apparente de la structure pour une gamme de température et de fluence d'excitation restreinte. [50] Ce phénomène est attribuable à l'absence d'une densité critique de phonons possédant une fréquence (~6 THz) qui correspond aux modes d'étirement et d'inclinaison des dimères de vanadium et qui caractérise la transition structurale du VO<sub>2</sub>. Ces mesures ont donc mis en évidence l'existence de deux seuils critiques nécessaires pour induire l'IMT du VO<sub>2</sub>. Le premier seuil correspond à la densité de porteurs de charge requise pour écranter l'interaction électron-électron (transition de type Mott) alors que le second seuil correspond à la densité de phonons nécessaire pour induire la transition structurale (transition de type Peierls).

Par ailleurs, des mesures de diffraction électronique ultrarapide (UED pour *Ultrafast Electron Diffraction*) ont mené à l'identification de deux échelles de temps distinctes (~300 fs et ~9 ps) pour la transition de phase du VO<sub>2</sub> et toutes deux ont été attribuées à des transitions structurales. [51] Il a ainsi été suggéré que la contribution correspondant

à l'échelle de temps la plus rapide est due à l'extension des dimères de vanadium, alors que la seconde échelle de temps est due à leur mouvement perpendiculairement à l'axe  $\mathbf{c}_R$ , amenant ainsi les dimères dans la configuration du  $\text{VO}_2$  (R). Plus récemment, une combinaison de mesures UED et de transmittance IR résolue en temps a également permis d'identifier deux échelles de temps distinctes ( $\sim 310$  fs et  $\sim 1.6$  ps) dans la transition de phase ultrarapide du  $\text{VO}_2$  et a mis en évidence que, chronologiquement, la seconde est initiée  $\sim 1.5$  ps après la première (Fig. I-8(a)). [52] De plus, une différence significative a été observée quant à la valeur seuil de la fluence nécessaire pour induire la composante rapide de l'IMT ( $\sim 9$  mJ/cm<sup>2</sup>) (Fig. I-8 (b)), qui est attribuable à un réarrangement structural et est liée à la destruction des dimères de vanadium, par rapport à sa composante lente ( $\sim 2$  mJ/cm<sup>2</sup>), qui correspond à un changement unidimensionnel du potentiel électrostatique cristallin selon l'axe  $\mathbf{c}_R$ , parallèlement aux dimères de vanadium. Cette réorganisation de la densité de charge augmente la densité

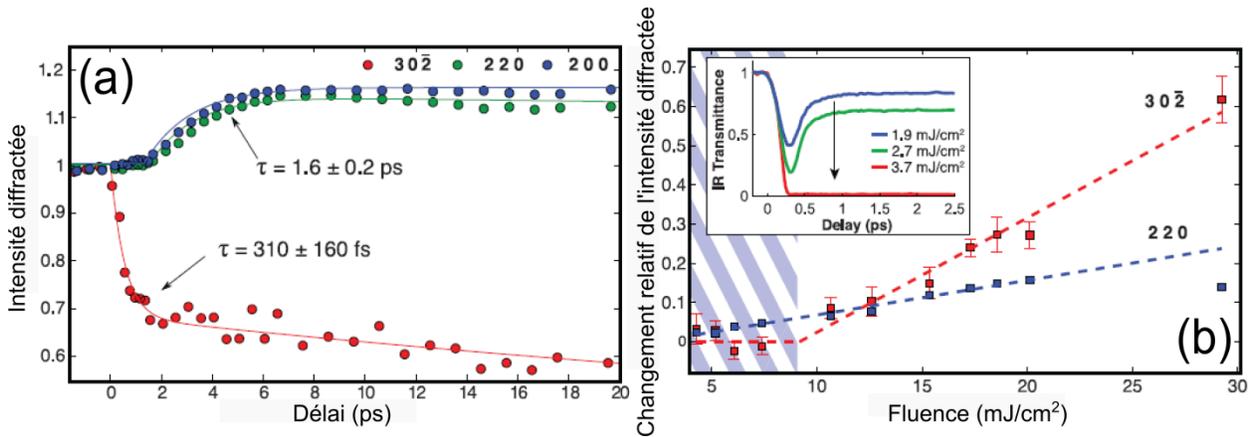


Figure I-7 : (a) Intensité diffractée en fonction du temps pour les pics qui correspondent respectivement aux dynamiques rapide ( $\sim 310$  fs) et lente ( $\sim 1.6$  ps) de l'IMT du  $\text{VO}_2$ ; (b) Amplitudes relatives en fonction de la fluence des pics correspondant aux dynamiques rapide et lente (La partie hachurée représente la plage de fluence pour laquelle la transition structurale n'est pas observée alors que le graphique inséré montre la transmittance IR ( $5 \mu\text{m}$ ) en fonction du temps pour des fluences qui correspondent à la partie hachurée)

électronique dans la liaison des dimères de vanadium et réduit le potentiel électrostatique des atomes d'oxygène. Optiquement, une décroissance ultrarapide

(<500 fs) et une saturation de la transmittance IR ont été observées pour des fluences inférieures à celle requise pour induire la transition structurale, ce qui indique que, sous ces conditions, le VO<sub>2</sub> est dans un état « métallique » avec un bandgap inférieur à 0.25 eV.

Ces résultats mettent donc en évidence l'existence d'un état possédant un caractère métallique mais qui se présente sous une structure identique à celle de la phase VO<sub>2</sub> (M), avec comme différence une réorganisation unidimensionnelle de la densité de charge et un état électronique anisotrope. Ils renforcent donc l'idée selon laquelle les transitions de phase et de structure du VO<sub>2</sub> sont découplées et démontrent que l'état isolant n'est pas exclusivement la conséquence d'un mécanisme de type Peierls, mais plutôt d'une combinaison des mécanismes de Mott et de Peierls. De plus, ils suggèrent que la chaleur latente reliée à l'IMT est principalement reliée à la transition structurale puisque celle-ci possède une fluence seuil beaucoup plus élevée par rapport à la transition électronique.

### **I.3 Modification des propriétés de la transition de phase du VO<sub>2</sub>**

La possibilité d'induire la transition de phase du VO<sub>2</sub> thermiquement, électriquement et à une échelle de temps très courte (<1 ps) optiquement, en fait un matériau de choix pour différentes applications, notamment pour la fabrication de dispositifs électroniques et optiques de faibles dimensions. Ceci requiert toutefois la synthèse d'échantillons de VO<sub>2</sub> (i) stœchiométriques, (ii) de bonne qualité cristalline et (iii) parfaitement reproductibles en ce qui a trait à leurs propriétés électriques et optiques. Ce matériau a en conséquence été synthétisé sous diverses formes, notamment : cristal massif [53], couches minces [54] [55], nanoparticules [56], nanofils [57] [58] et nanocristaux [59]. Parmi celles-ci, les couches minces de VO<sub>2</sub> ont un intérêt particulier puisqu'elles sont facilement intégrables dans des dispositifs électroniques et optiques. Diverses techniques de dépôt telles que l'ablation laser pulsée (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) [55] [60], la pulvérisation cathodique [54] [61], le dépôt chimique en phase vapeur [62] [63], les procédés sol-gel [64], l'évaporation à faisceau d'électrons [65], le

dépôt par faisceau d'ions [66] et le dépôt par couche atomique [67] ont donc été jusqu'à maintenant utilisées afin de synthétiser des couches minces de VO<sub>2</sub>.

Le premier défi concernant la synthèse du VO<sub>2</sub> est de faire croître des couches minces stœchiométriques. Puisque les cations des métaux de transition comme le vanadium peuvent exister sous différents états de valence dans les oxydes, il s'avère que la synthèse des couches minces de VO<sub>2</sub> n'est pas triviale. En effet, il existe une grande variété d'oxydes de vanadium possédant différents ratios V/O. [68] Il y a notamment les phases de Magnéli (V<sub>n</sub>O<sub>2-n</sub>) [69], qui présentent une sous-stœchiométrie en oxygène et un degré d'oxydation du vanadium qui varie de III à IV, et les phases de Wadsley (V<sub>2n</sub>O<sub>5n-2</sub>) [70], qui présentent une sur-stœchiométrie en oxygène et un degré d'oxydation du vanadium qui varie de IV à V. Le dépôt par ablation laser pulsée, dont l'un des principaux avantages est de favoriser un excellent transfert stœchiométrique de la cible vers le substrat, est donc une technique à privilégier afin de s'assurer d'une bonne stœchiométrie des couches minces de VO<sub>2</sub>, d'autant plus qu'elle offre une grande flexibilité à ce niveau en permettant un contrôle précis de la nature et de la pression des gaz dans le réacteur.

Les propriétés électriques et optiques des couches minces de VO<sub>2</sub> sont étroitement liées à leur composition et leur qualité cristalline. Un contrôle précis de ces dernières est donc essentiel afin de garantir que ces couches minces présentent, de façon similaire au VO<sub>2</sub> massif, une variation importante de la résistivité électrique et de la transmission IR de part et d'autre de l'IMT. La possibilité de chauffer le substrat lors du dépôt apparaît donc comme un autre avantage important de la PLD puisque cela permet d'assurer une bonne qualité cristalline de la couche mince déposée via le contrôle précis de la température du substrat.

Il s'avère que la croissance de couches minces de VO<sub>2</sub> stœchiométriques, de bonne qualité cristalline et présentant une variation importante de la résistivité électrique et de la transmission IR de part et d'autre de l'IMT est exclusive à une gamme de pression d'oxygène et de température restreinte [60]. Les premiers dépôts de telles couches minces de VO<sub>2</sub> par PLD ont été effectués à partir d'une cible de vanadium métallique

sur des substrats d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ , sous une atmosphère d'Ar (90 %)/ $\text{O}_2$  (10 %), à une pression variant de 100 à 200 mTorr et à une température de substrat ( $T_s$ ) variant de 500 à 525 °C. Suivant le dépôt, ces couches minces ont été soumises à un recuit d'une heure sous les mêmes conditions. [55] Puis, des couches minces de  $\text{VO}_2$  ont été synthétisées sans avoir recours à un recuit sur des substrats d' $\text{Al}_2\text{O}_3(10\bar{1}0)$  et (0001) à partir d'une cible de  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Ces dépôts ont été effectués sous atmosphère d' $\text{O}_2$  uniquement, à une pression variant de 20 à 30 mTorr et à une température de substrat de 630 °C, démontrant ainsi une certaine flexibilité des conditions de dépôt. [60] Suivant ces travaux, des couches minces de  $\text{VO}_2$  ont été déposées en utilisant une variété de cibles (V,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  [71],  $\text{V}_2\text{O}_5$  [72]) mais en ayant toujours comme point commun des plages de température ( $500\text{ °C} \leq T_s \leq 630\text{ °C}$ ) et de pression d'oxygène ( $5\text{ mTorr} \leq P_{\text{O}_2} \leq 30\text{ mTorr}$ ) restreintes.

### **I.3.1 Qualité cristalline des couches minces de $\text{VO}_2$**

La qualité cristalline a un impact important sur les propriétés fonctionnelles des couches minces de  $\text{VO}_2$ . En effet, la synthèse d'une couche mince de  $\text{VO}_2$  de haute qualité cristalline permet d'obtenir des propriétés de l'IMT similaires à celles du cristal massif, soit de larges variations de la résistivité électrique ( $\Delta R$ ) et de la transmission IR et THz ( $\Delta A$ ) de part et d'autre de l'IMT, une faible largeur d'hystérésis ( $\Delta H$ ) et une transition qui survient sur une plage de température ( $\Delta T$ ) limitée. [59] De façon générale, la qualité cristalline des couches minces d'oxydes dépend de plusieurs paramètres, notamment les contraintes liées au choix du substrat, les défauts présents dans la couche, la taille des grains et la présence de joints de grains. Elle peut varier de façon importante en fonction de ces paramètres, passant d'une couche mince amorphe à une couche mince épitaxiée. [73] [74] [75]

Une couche mince dans laquelle les atomes sont distribués de façon aléatoire et où il n'existe aucun arrangement cristallin est définie comme amorphe. À un niveau d'arrangement cristallin supérieur se trouve une couche polycristalline. Celle-ci est composée de cristallites de taille nanométrique pour lesquels il n'existe pas d'orientation préférentielle suivant une direction cristallographique donnée. Une couche mince

polycristalline texturée possède un niveau d'arrangement encore supérieur. À la différence de la couche mince polycristalline, celle-ci possède au moins une orientation cristalline préférentielle. Finalement, une couche mince épitaxiée consiste en la croissance d'un monocristal en accord avec le paramètre de maille du substrat, et ce, avec un minimum de défauts cristallins. Il existe deux types d'épitaxie : (i) l'homoépitaxie, soit la croissance d'une couche mince sur un substrat de même nature, et (ii) l'hétéroépitaxie, soit la croissance d'une couche mince sur un substrat de nature différente. Dans le second cas, les propriétés de la couche mince dépendent de ses propriétés cristallographiques et de celles du substrat, de leur coefficient d'expansion thermique respectif ainsi que de la chimie à l'interface.

Les contraintes influencent grandement le processus de croissance d'une couche mince, sa morphologie ainsi que ses propriétés structurales et fonctionnelles. La contrainte la plus importante dans le cas de l'hétéroépitaxie est celle reliée à la discordance des paramètres de maille entre la couche mince et le substrat. [76] Celle-ci est définie par  $f = (a_f - a_s)/a_s$ , où  $a_s$  et  $a_f$  sont respectivement les paramètres de maille du substrat et de la couche mince. Une épitaxie conventionnelle, avec un accord un pour un entre les paramètres de maille à l'interface couche-substrat, est possible lorsque la valeur de  $f$  est faible. [77] De cette différence entre les paramètres de maille

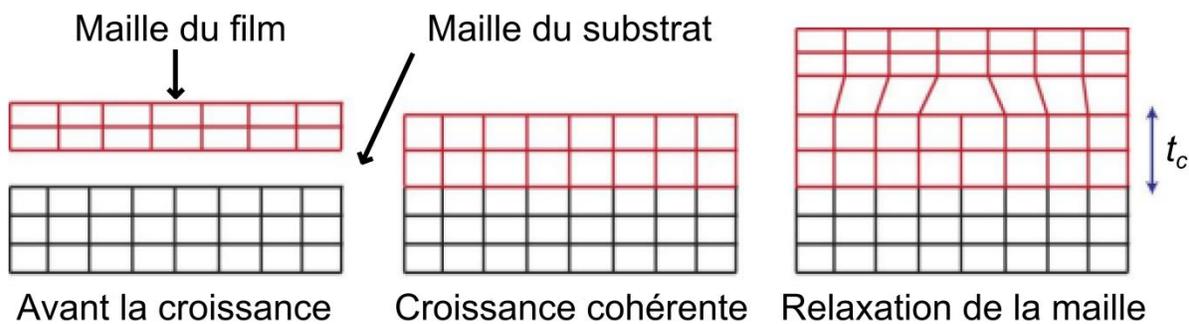


Figure I-8 : Représentation de la croissance hétéroépitaxiale conventionnelle d'une couche mince sur un substrat pour  $t < t_c$  et  $t > t_c$

de la couche mince et du substrat découle le concept d'épaisseur critique ( $t_c$  pour *critical thickness*). Celle-ci représente la limite d'épaisseur ( $t$  pour *thickness*) pour laquelle la

couche mince peut croître de façon contrainte avec le même paramètre de maille que le substrat, ce qui permet une croissance cohérente et bidimensionnelle (Fig. I-8). [78] [79]

Pour  $t > t_c$ , l'énergie nécessaire pour faire croître une maille additionnelle contrainte et possédant le même paramètre de maille que le substrat devient trop élevée, ce qui cause la formation de dislocations et de défauts à l'interface entre la couche mince et le substrat. La densité de ces défauts augmente avec l'épaisseur jusqu'à ce que toutes les contraintes soient relaxées et que le paramètre de maille de la couche mince corresponde à celui du cristal massif. [80] Dans le cas où la valeur de  $f$  est élevée, la croissance épitaxiale conventionnelle avec un accord un pour un des paramètres de maille à l'interface est impossible, ce qui entraîne généralement la croissance d'une couche texturée ou polycristalline.

L'épitaxie d'une couche mince demeure toutefois possible pour un mode d'accommodation spécifique différent de l'accord un pour un entre les paramètres de maille à l'interface couche-substrat. Pour ce mode d'accommodation (DME pour *Domain Matching Epitaxy*), la couche mince adopte soit une structure similaire à celle du substrat, soit elle conserve sa propre structure. Le désaccord de maille est accommodé

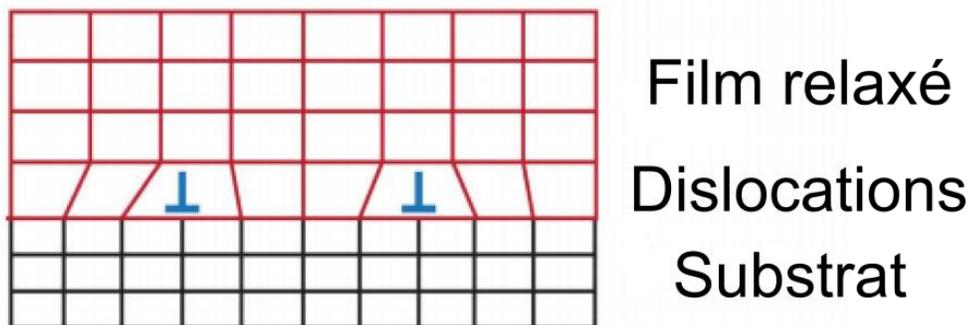


Figure I-9 : Représentation de la croissance épitaxiale d'une couche mince selon le mode d'accommodation DME

en faisant correspondre un nombre entier  $n$  de mailles du matériau épitaxié avec un nombre entier  $m$  de mailles du substrat, avec  $n \neq m > 1$ . L'avantage de ce mode d'accommodation est que, de manière générale, la rupture ou la distorsion des liaisons d'interface s'avère énergétiquement plus rentable que la déformation élastique du

matériau en croissance. Ceci fait en sorte que le désaccord de maille est accommodé dès la nucléation des premières couches atomiques par la formation d'un réseau de dislocations qui demeure confiné à l'interface, ce qui permet la croissance du matériau avec son paramètre de maille massif aux premiers stades de la croissance (Fig. I-9). La contrainte résiduelle pour le mode DME est donnée par  $\varepsilon_r = (nd_f/md_s) - 1$  où  $d_f$  et  $d_s$  sont respectivement les distances inter-planaires du film et du substrat. Pour une correspondance parfaite ( $md_s = nd_f$ ), la contrainte résiduelle est nulle, alors que, dans le cas contraire ( $md_s \neq nd_f$ ), cette contrainte est dissipée par la formation de domaines qui alternent avec une fréquence  $\alpha$  afin que  $(m + \alpha)d_s = (n + \alpha)d_f$ .

### I.3.2 Modèle de la transition de phase et effet de la qualité cristalline sur l'IMT du VO<sub>2</sub>

La transformation de la structure monoclinique du VO<sub>2</sub> à basse température (phase isolante) vers une structure tétragonale à haute température (phase métallique) est accompagnée par un changement de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G_r = \Delta T_r \Delta S_o$ , où  $\Delta T_r$  est la différence de température par rapport à la température de transition d'équilibre et  $\Delta S_o$  est le changement d'entropie entre les deux phases. Puisque cette transition de phase représente un cas de transformation martensitique sans diffusion, son comportement peut être décrit par un processus de nucléation pour lequel la taille critique du germe cristallin stable est donnée par  $r_c = 2\gamma/(\Delta T_r \Delta S_o)$ , où  $\gamma$  est l'énergie interfaciale. [81] Ce modèle permet de prédire l'effet de la microstructure, notamment des joints de grains et des défauts, sur les propriétés de l'IMT du VO<sub>2</sub> ( $\Delta T$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta A$  et  $\Delta R$ ).

La force à l'origine de la transition de phase, qui cause un changement  $\Delta G_r$ , impose une valeur  $\Delta T_r$  non nulle et est donc à l'origine de l'hystérésis. En effet, puisque  $\Delta T_r = 2\gamma/(r_c \Delta S_o)$ , la présence d'une hystérésis est inévitable, et ce, même pour le VO<sub>2</sub> massif. La largeur de l'hystérésis étant fonction de la taille critique du germe cristallin stable, une réduction de  $r_c$  cause une augmentation de  $\Delta H$ . [56] L'effet de la nature et de l'orientation des joints de grains sur l'hystérésis est, pour sa part, reliée à

l'énergie interfaciale. En effet, si l'orientation des joints de grains diffère d'un angle élevé, comme c'est le cas pour les échantillons polycristallins aléatoirement orientés, l'hystérésis sera large. Dans le cas d'échantillons texturés ou épitaxiés, une valeur plus faible de  $\Delta H$  est obtenue à cause de la réduction de la différence d'angles entre l'orientation des joints de grains.

La gamme de température à laquelle la transition se produit  $\Delta T = C_t \rho_d$  est, pour sa part, déterminée par la densité de défauts ( $\rho_d$ ) dans la couche mince, avec  $C_t$  une constante et où  $\rho_d$  inclut les défauts ponctuels, les agglomérats, les impuretés, les dislocations et les joints de grains. La nature des défauts qui prédominent dépend de la microstructure de l'échantillon. Alors que les défauts ponctuels et les agglomérats sont les défauts les plus nombreux dans le cas du cristal massif, les joints de grains dominant dans le cas d'un échantillon composé de grains de taille nanométrique. Ainsi, une augmentation de la densité de joints de grains cause généralement une augmentation de  $\Delta T$ . La densité de défauts dans la couche affecte également la variation de la résistivité électrique et de la transmission (IR et THz) de part et d'autre de la transition de phase. En effet, pour des couches minces de  $\text{VO}_2$ , une augmentation de la qualité cristalline et une réduction de la quantité de défauts entraînent une augmentation des valeurs  $\Delta A$  et  $\Delta R$ .

En se basant sur ce modèle, une couche mince de  $\text{VO}_2$  épitaxiée devrait posséder des valeurs  $\Delta H$  et  $\Delta T$  faibles et des valeurs  $\Delta A$  et  $\Delta R$  élevées. Les propriétés de l'IMT d'une couche polycristalline texturée sont semblables à celles de la couche épitaxiée, mais avec comme différence notable une augmentation des valeurs  $\Delta H$  et  $\Delta T$ . Pour une couche polycristalline, une augmentation significative des valeurs  $\Delta H$  et  $\Delta T$  de même qu'une réduction des valeurs  $\Delta A$  et  $\Delta R$  est attendue. De plus, la valeur  $\Delta T$  devrait diminuer avec l'augmentation de la taille des grains et la diminution de la densité de défauts, alors que la valeur  $\Delta H$  devrait augmenter légèrement pour une augmentation de l'énergie interfaciale. Finalement, pour une couche amorphe, les valeurs  $\Delta A$  et  $\Delta R$  sont fortement réduites, alors que la valeur  $\Delta T$  est maximale. À l'opposé, la valeur  $\Delta H$  est minimale à cause de l'absence de joints de grains.

### I.3.3 Épitaxie de couches minces de VO<sub>2</sub> et effet des contraintes sur l'IMT

Une optimisation des propriétés de l'IMT de couches minces de VO<sub>2</sub>, de manière à ce qu'elles soient similaires à celles du cristal massif, c'est-à-dire qu'elles possèdent de larges  $\Delta R$  et  $\Delta A$  ainsi que de faibles  $\Delta H$  et  $\Delta T$ , requiert que celles-ci présentent une qualité cristalline élevée ainsi qu'une faible densité de défauts et de joints de grains. La synthèse de couches minces de VO<sub>2</sub> qui montrent de telles propriétés est possible en les faisant croître de manière épitaxiale. À cet effet, il est donc primordial de choisir un substrat qui possède une structure similaire au VO<sub>2</sub> et une faible discordance des paramètres de maille par rapport à ceux du VO<sub>2</sub>. Différents types de substrats ont jusqu'ici été utilisés pour la croissance de couches minces de VO<sub>2</sub>, incluant le TiO<sub>2</sub> [82], le saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) orienté selon les axes  $c$  (0001),  $m$  (1010) et  $r$  ( $1\bar{1}02$ ) [60] [83] [84], le SiO<sub>2</sub> [85], le SrTiO<sub>3</sub> [86], le MgF<sub>2</sub> [87] le LaAlO<sub>3</sub>, le ZnO, le MgO, le MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [88], le Si, le Ge [89], l'ITO [90] et l'Al [24]. Une croissance épitaxiale du VO<sub>2</sub> n'a cependant pu être obtenue que pour certains de ces substrats, parmi lesquels les plus étudiés sont le TiO<sub>2</sub> et le saphir orienté selon les axes  $c$  (0001) et  $r$  ( $1\bar{1}02$ ).

Les couches minces de VO<sub>2</sub> déposées sur TiO<sub>2</sub> subissent des contraintes lors de la croissance épitaxiale puisque les structures cristallines de la couche mince et du substrat sont identiques et que leurs paramètres de maille sont légèrement différents ( $f < 4$  %). Pour le VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(001), une compression du paramètre de maille  $c_R$  par rapport à celui du cristal massif est observée à cause de contraintes tensives dans le plan, alors que, pour le VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(110), il y a une elongation de ce même paramètre de maille. De plus, la température de transition de ces couches est significativement différente de celle du cristal massif. Elle est en effet réduite à  $T_{IMT} = 27$  °C pour le VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(001) et augmentée à  $T_{IMT} = 96$  °C pour le VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(110), ce qui met en évidence la corrélation entre  $T_{IMT}$  et le paramètre de maille  $c_R$ . [82] La stabilité de la phase métallique dépend donc du paramètre  $c_R$ , qui représente la distance entre les dimères V<sup>4+</sup>-V<sup>4+</sup>. Une réduction de  $c_R$  cause un chevauchement direct des orbitales dans la bande  $d_{||}$ , ce qui augmente la largeur de celle-ci et stabilise la phase métallique. Des différences importantes entre les propriétés de l'IMT de ces couches minces

( $\Delta H$ ,  $\Delta T$  et  $\Delta R$ ) ont également été observées, ce qui indique qu'il est possible de moduler les propriétés de l'IMT de couches minces de  $VO_2$  via l'application de contraintes imposées par le substrat.

Par ailleurs, les couches minces déposées sur  $Al_2O_3$  sont presque exemptes de contraintes à cause d'une discordance plus élevée des paramètres de maille ( $f > 4\%$ ) et d'une différence de structure cristalline par rapport au substrat. [83] Cette différence entraîne la présence d'une structure multi-domaines et d'une  $T_{IMT}$  similaire à celle du  $VO_2$  massif. En complément de ces deux types de substrats, l'utilisation de couches tampons a permis d'étendre la gamme de substrats pour laquelle la croissance épitaxiale du  $VO_2$  est possible, avec comme exemple le système  $VO_2/GaN/AlN/Al_2O_3$ . [91] Ce concept a également été utilisé pour intégrer des couches minces épitaxiales de  $VO_2$  sur silicium, le substrat par excellence de l'industrie de la microélectronique, comme c'est le cas pour les systèmes  $VO_2/NiO/YSZ/Si$  [92] et  $VO_2/NiO/MgO/TiN/Si$ . [93] Dans ces deux cas, le phénomène de DME permet de compenser une différence importante entre les paramètres de maille des différentes couches afin d'obtenir une couche de  $VO_2$  pour laquelle la relaxation le long de l'axe  $c_R$  est complète, ce qui se traduit par une transition de phase abrupte à  $T_{IMT} = 68\text{ °C}$  avec une valeur  $\Delta R$  élevée et une faible hystérésis.

#### **I.3.4 Effet du dopage sur l'IMT du $VO_2$**

Malgré tout le potentiel que démontrent les couches minces de dioxyde de vanadium d'un point de vue application, leur température de transition élevée de même que l'hystérésis qui est reliée à cette transition représentent des contraintes importantes limitant une exploitation complète et entière de ce potentiel. Toutefois, à l'instar des contraintes imposées par le substrat, le dopage avec des éléments donneurs et/ou accepteurs permet de modifier les propriétés de la transition de phase du  $VO_2$  ( $T_{IMT}$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta R$  et  $\Delta A$ ). D'un point de vue application, il serait particulièrement intéressant de pouvoir réduire  $T_{IMT}$  près de la température ambiante afin d'accroître la fonctionnalité des couches minces de  $VO_2$  et ainsi de faciliter leur intégration dans de nombreux

dispositifs tels que des commutateurs et des modulateurs optiques, des fenêtres intelligentes, des radiateurs intelligents et des détecteurs IR et THz.

La variation de  $T_{\text{IMT}}$  par dopage substitutionnel à partir d'éléments métalliques, qui dépend de la taille et de la valence de ces éléments en comparaison avec celles de l'ion  $V^{4+}$  [94], entraîne une modification locale de la structure et de la densité de porteurs de charge du  $\text{VO}_2$ . [95] [96] En effet, le dopage à partir d'éléments donneurs de masse atomique élevée et de valence supérieure à celle du vanadium ( $W^{6+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Mo^{5+}$ ) permet de réduire  $T_{\text{IMT}}$  et  $\Delta H$  tout en augmentant  $\Delta T$  [23] [97] [98] [99] [100]. Par contre, il cause également une réduction de  $\Delta R$  et  $\Delta A$ . À l'opposé, le dopage à partir d'éléments accepteurs de masse atomique plus faible et de valence inférieure à celle du vanadium ( $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) [38] [94] [101] [102] cause une augmentation de  $T_{\text{IMT}}$ . Les mécanismes à l'origine de cette augmentation sont toutefois complexes puisque l'introduction d'atomes trivalents dans la maille du  $\text{VO}_2$  entraîne également l'apparition de plusieurs phases isolantes différentes de la phase  $\text{VO}_2$  (M), soit les phases de structure monoclinique M2 et M3 de même que la phase de structure trigonale T. L'effet du dopage sur les propriétés de l'IMT a également été étudié pour des éléments : (i) non métalliques qui se substituent en partie aux anions d'oxygène, comme le fluor [103] et l'azote [104], pour lesquels il est suggéré que l'injection de trous dans la bande  $d_{||}$  cause une atténuation de l'interaction entre les dimères de vanadium et une réduction du *bandgap* et (ii) de masse atomique suffisamment faible pour permettre un dopage interstitiel, tels que l'hydrogène [105], le bore [106] et le béryllium [107].

Jusqu'à présent, le dopant qui s'avère le plus efficace pour réduire  $T_{\text{IMT}}$  est le tungstène, avec une réduction de  $\sim 25^\circ\text{C}$  /at. % pour le cristal massif, les couches minces et les nanoparticules de  $\text{VO}_2$  [97] [108] [109], réduction qui atteint jusqu'à  $\sim 50^\circ\text{C}$  /at. % pour des nanofils de  $\text{VO}_2$  [110] [111]. La substitution d'un ion  $V^{4+}$  par un ion  $W^{6+}$  dans la maille du  $\text{VO}_2$  fournit deux électrons supplémentaires au système en tenant compte de la neutralisation de la charge, ce qui cause non seulement une augmentation de la densité d'électrons, mais également une modification de la structure de bandes. Cette dernière est caractérisée par la diminution du niveau d'énergie des orbitales  $d_{||}$  et  $\pi^*$  et, en conséquence, par une réduction de l'énergie d'activation du  $\text{VO}_2$  (Fig. I-10 (a)). Cela

a comme effet de faciliter la transition du système de l'état isolant vers l'état métallique. [95] [112] De plus, l'ion  $W^{6+}$  cause la rupture des liaisons entre les dimères  $V^{4+}-V^{4+}$  et entraîne la formation de liaisons  $W^{6+}-V^{4+}$  et  $V^{4+}-V^{3+}$ , ce qui cause une modification de la structure locale autour de l'atome de tungstène et déstabilise la structure monoclinique du  $VO_2$ . Le dopage au tungstène réduit, par le fait même, la barrière d'énergie nécessaire pour la transition vers la structure tétragonale et facilite la transition de phase (Fig. I-10 (b)). [108] Il semble donc que la contribution électronique du tungstène et la modification locale de la structure qu'il entraîne contribuent toutes deux à la réduction observée de  $T_{IMT}$ .

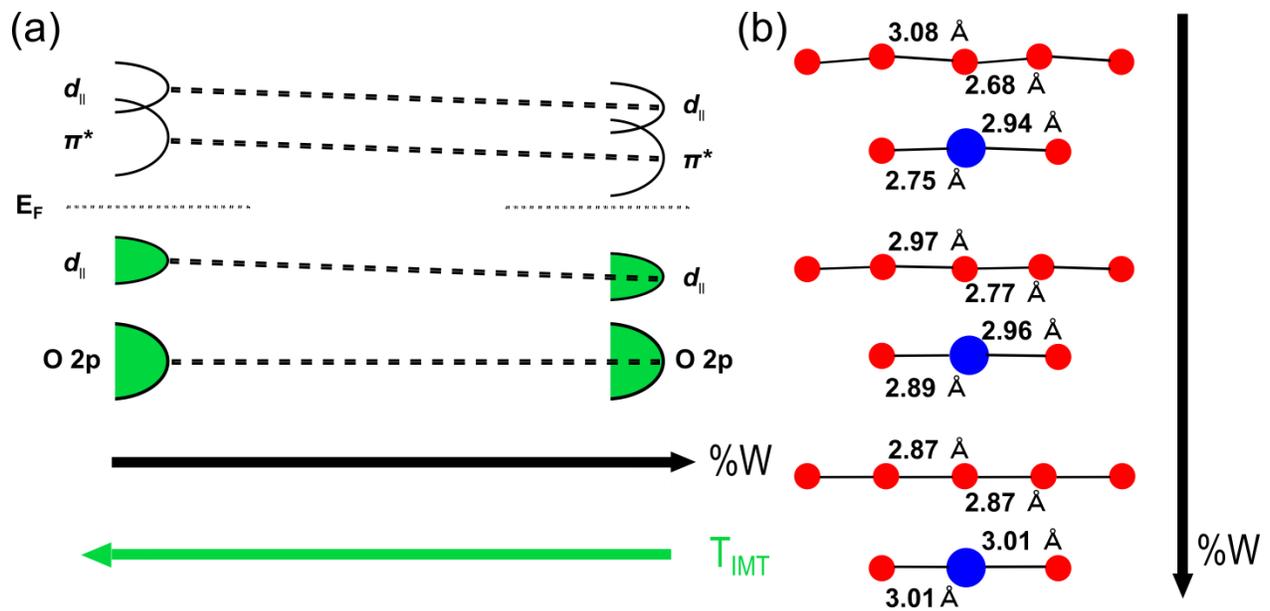


Figure I-10 : (a) Représentation de la structure de bandes du  $VO_2$  où la diminution du niveau d'énergie des orbitales  $d_{||}$  et  $\pi^*$  causée par le dopage au tungstène est illustrée; (b) Effet de l'insertion du tungstène sur la structure locale du  $VO_2$  pour différentes concentrations de dopants (Les sphères bleues et rouges représentent respectivement les atomes de tungstène et de vanadium)

Il a initialement été suggéré que le changement dans la densité électronique n'affecte pas la réduction de  $T_{IMT}$  et que seule la modification de la structure en est responsable. [113] En effet, des mesures de la structure fine du  $VO_2$  par spectroscopie d'absorption des rayons-X (XAFS pour *X-Ray Absorption Fine Structure*) ont démontré que l'insertion d'atomes de tungstène dans la maille du  $VO_2$  modifie localement la structure

avoisinante, causant une expansion de la maille selon les directions  $[110]_R$  et  $[1\bar{1}0]_R$  et une rupture des dimères de vanadium à cause de la réduction du chevauchement des orbitales dans la bande  $d_{||}$ . Ces résultats suggèrent qu'une structure tétragonale est formée autour de l'ion  $W^{6+}$  et que cette déformation locale de la structure monoclinique vers la structure tétragonale est responsable de la réduction de  $T_{IMT}$ . Plus récemment, toutefois, une caractérisation de la contribution électronique de l'ion  $W^{6+}$  et de sa contribution sur la modification locale de la structure, permise par la combinaison de mesures XAFS et de mesures de spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES pour *X-Ray Absorption Near Edge Structure*), a démontré que ces contributions sont toutes deux responsables de la réduction de  $T_{IMT}$ . [114]

Ces résultats ont par la suite été confirmés par une étude du dopage du  $VO_2$  à partir d'un ion de valence équivalente à celle de l'ion  $V^{4+}$ , soit le  $Ti^{4+}$ , ce qui permet de s'affranchir de la contribution des porteurs de charge. Ce type de dopage fut étudié à partir de mesures XAFS et modéliser par DFT dans le but de mieux comprendre les mécanismes à la base de la variation de  $T_{IMT}$  et de décorrélérer les contributions respectives de la distorsion de la structure et de la variation de la densité de porteurs de charge. [115] Cette analyse a mis en évidence que  $T_{IMT}$  n'est que très légèrement modifiée pour les échantillons de  $Ti_xV_{1-x}O_2$  par rapport à l'échantillon de  $VO_2$ , et ce, à cause de l'effet négligeable de l'ion  $Ti^{4+}$  sur la modification de la densité de porteurs de charge. Ainsi, la modification de la structure par le dopage, bien qu'ayant un effet non négligeable sur la modification de  $T_{IMT}$ , semble ne posséder qu'une influence limitée sur celle-ci en comparaison avec la modification de la densité de porteurs de charge.

Une meilleure compréhension de l'effet du dopage au tungstène sur la structure du  $VO_2$  requiert de pouvoir mesurer ces changements structuraux à l'échelle atomique. Pour ce faire, la microscopie électronique en transmission (TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) est la technique toute désignée puisqu'elle permet non seulement d'imager des couches minces de  $VO_2$  avec une résolution spatiale inférieure à 1 Å, mais également de déterminer avec précision leur orientation et leur structure cristalline. [58]

L'effet de la substitution d'ions  $V^{4+}$  par des ions  $W^{6+}$  dans la maille du  $VO_2$  a été étudié à partir de mesures TEM et d'imagerie de champ sombre en détection angulaire à grand angle avec un contraste élevé de numéro atomique (Z-sensitive HAADF pour *High-Angle Annular Dark-Field Imaging*), une technique qui permet de distinguer clairement les atomes de tungstène des atomes de vanadium. [116] L'existence d'une alternance de plans riches et pauvres en atomes de W selon la famille de plans  $\{020\}_R$  a ainsi été démontrée, suggérant que ces atomes ont tendance à former des agglomérats préférentiellement selon les directions  $[010]_R$ ,  $[011]_R$  et  $[110]_R$ . Parallèlement, afin de confirmer ces résultats et d'étudier les mécanismes à l'origine de cette agglomération, la modélisation *ab initio* basée sur la DFT a été utilisée pour simuler l'effet sur la maille du  $VO_2$  de la substitution de 2 % des atomes de vanadium par des atomes de tungstène. Il en est ressorti que les configurations les plus énergétiquement stables pour deux atomes de tungstène voisins sont les mêmes que celles observées expérimentalement. De plus, la comparaison de ces résultats de simulation avec ceux obtenus dans le cas de la substitution de 1% des atomes de vanadium par des atomes de tungstène démontre que l'agglomération de plusieurs dopants cause une déformation symétrique et localisée des liaisons V-V vers la structure tétragonale à proximité de l'agglomérat. Par ailleurs, pour un dopage plus faible, cette déformation est étendue de façon non uniforme et à plus grande échelle. L'effet de l'agglomération des atomes de W est donc de limiter et de localiser la distorsion de la structure à proximité du dopant, ce qui permet de maintenir la structure dans une configuration tétragonale. La combinaison de cette distorsion limitée dans l'espace et de l'introduction de deux électrons supplémentaires dans le système semble donc être à l'origine de la réduction importante de  $T_{IMT}$  observée pour le dopage au tungstène.

Plus récemment, l'imagerie HAADF a été utilisée afin d'étudier l'effet des contraintes liées à la substitution d'un ion  $V^{4+}$  par un ion  $W^{6+}$  dans des nanofils de  $W_xV_{1-x}O_2$ . [117] Ces mesures ont mis en évidence que pour un faible dopage ( $< 0.5$  at. %), l'ion  $W^{6+}$  induit localement une contrainte importante dans la structure monoclinique selon la direction normale au plan  $(12\bar{2})_R$  et que ce stress tend à s'uniformiser avec l'augmentation de la quantité de dopants. En contrepartie, dans le cas des nanofils plus

fortement dopés ( $> 0.8$  at. %), qui possèdent une configuration tétragonale à température ambiante, aucun stress local important n'a été observé autour des dopants. Ces résultats, qui ont été confirmés par DFT, ont démontré que l'ajout d'ions  $W^{6+}$  cause une augmentation importante du stress ( $\sim 34$  %) dans la structure monoclinique du  $VO_2$  alors que cette augmentation est négligeable ( $\sim 0.14$  %) dans la structure tétragonale. Ils ont également confirmé que le stress est significativement plus élevé dans la direction normale au plan  $(12\bar{2})_R$  que dans la direction parallèle à ce plan. En conséquence, ce stress contribue à modifier localement et de façon anisotropique la distance des liaisons V-V de la structure monoclinique, les rapprochant de la configuration symétrique qui caractérise la structure tétragonale. Ceci entraîne une modification du chevauchement dans les orbitales de la bande  $d_{||}$  et la fermeture du *bandgap*, ce qui réduit le seuil d'énergie nécessaire pour la transition de phase.

Il s'avère donc que l'augmentation de la quantité de dopants dans la structure du  $VO_2$  induit localement une importante distorsion de la maille jusqu'à ce qu'une valeur critique de stress soit atteinte et que la structure monoclinique devienne thermodynamiquement instable et subisse la transition vers la structure tétragonale. Ces résultats ont donc confirmé que la réduction de  $T_{IMT}$  est liée à l'effet combiné du dopant sur la densité électronique du système et sur la distorsion de la structure. Ceci suggère qu'un contrôle précis de la nature du dopant, de la quantité de dopants et de l'endroit où ceux-ci sont introduits dans la maille du  $VO_2$  peut permettre de maximiser la réduction de  $T_{IMT}$  pour une faible quantité de dopants, minimisant ainsi les effets négatifs du dopage en ce qui a trait à la réduction de  $\Delta R$  et  $\Delta A$ .

À la vue de l'immense potentiel que présentent les couches minces de  $VO_2$  et de  $W_xV_{1-x}O_2$  pour être intégrées dans différents dispositifs intelligents novateurs opérant près de la température ambiante, il s'avère essentiel d'étudier de manière systématique l'effet combiné de la qualité cristalline et du dopage au W de ces couches minces sur leurs propriétés morphologiques, structurales, électriques et optiques (IR et THz). Une telle étude, qui vise à accroître la fonctionnalité de ces couches minces et ainsi faciliter leur intégration dans de tels dispositifs, sera donc le sujet de cette thèse.

## I.4 Objectifs spécifiques, méthodologie et plan de thèse

Cette thèse a principalement pour but d'étudier les propriétés électriques et optiques (IR et THz) de couches minces de VO<sub>2</sub> et de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. En particulier, en choisissant différents substrats pour la synthèse de ces couches minces, l'effet de la qualité cristalline sur ces propriétés a été analysé de façon approfondie.

**Dans le Chapitre II**, les techniques expérimentales et les méthodes d'analyse générales utilisées dans cette thèse sont introduites. Le fonctionnement, les avantages et les limites de l'ablation laser sont décrits, tout comme les techniques de caractérisation des propriétés morphologiques (microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*) et microscopie électronique à balayage (MEB)), structurales (diffraction des rayons X (DRX)), chimiques (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)) et spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS pour *Rutherford Backscattering Spectrometry*), électriques (mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes alignées et par la méthode van der Pauw) et optiques (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)) des couches minces de VO<sub>2</sub>. Les propriétés des différents types de substrats utilisés pour la croissance des couches minces de VO<sub>2</sub> sont également détaillées tout comme la procédure de nettoyage de ces substrats. La dernière section est consacrée à la description des différentes techniques utilisées pour générer et détecter la radiation THz ainsi qu'à celle de la technique de la spectroscopie THz dans le domaine temporel (THz-TDS pour *Terahertz Time-Domain Spectroscopy*). La méthode d'analyse utilisée pour déterminer la conductivité complexe THz à partir des résultats de THz-TDS et les modèles généralement utilisés pour extraire cette conductivité et déduire les propriétés physiques des couches minces de VO<sub>2</sub> sont également introduites. Finalement, la technique TRTS, aussi appelée pompe optique-sonde THz (OPTP pour *Optical Pump-Terahertz Probe Spectroscopy*) est présentée.

**Le Chapitre III** est en premier lieu consacré à l'optimisation des paramètres de dépôt par ablation laser du VO<sub>2</sub>: (i) synthétisé de façon épitaxiale sur des substrats

d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  et (ii) polycristallin fortement texturé sur des substrats de  $\text{LaAlO}_3(100)$ ; et ce, à partir des conditions de dépôt précédemment optimisées par le groupe de recherche du Prof. Chaker pour la synthèse de  $\text{VO}_2$  polycristallin sur des substrats de Si et de  $\text{SiO}_2$ . Une étude de l'effet du dopage et de la qualité cristalline des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) déposées sur différents substrats (à savoir des couches épitaxiées sur  $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ , polycristallines fortement texturées sur  $\text{LaAlO}_3(100)$  et polycristallines sur  $\text{SiO}_2$ ) sur leurs propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques (IR) est ensuite présentée et permet de mettre en évidence la présence de deux transitions distinctes à deux températures différentes pour les couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  ( $0.013 \leq x \leq 0.033$ ). L'objectif de cette analyse est de comprendre comment la réduction de  $T_{\text{IMT}}$ ,  $\Delta R$  et  $\Delta A$  qu'entraîne le dopage au tungstène est influencée par la qualité cristalline des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ . Par ailleurs, elle pourrait servir de base pour évaluer le potentiel d'exploitation de ces couches minces pour diverses applications qui requièrent des propriétés spécifiques de part et d'autre de la transition de phase ( $T_{\text{IMT}}$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta R$  et  $\Delta A$ ). Enfin, ce chapitre se conclut par une démonstration de la possibilité de mettre à profit cette étude fondamentale pour intégrer des couches minces de  $\text{VO}_2$  et de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  dans des détecteurs IR (microbolomètres) de faibles dimensions et de haute performance opérant à température ambiante. ***Les résultats de ces derniers travaux ont été publiés dans la revue Applied Physics Letters : N. Émond, A Hendaoui, M. Chaker, Appl. Phys. Lett. 107, 143507 (2015) et la version publiée de cet article se retrouve à l'Annexe I.***

***Le Chapitre IV*** est dédié l'étude de l'effet de la variation de la microstructure, de la composition chimique et de la résistivité électrique des couches minces de  $\text{VO}_2$  sur leurs propriétés optiques (THz). Pour ce faire, des couches minces polycristallines de  $\text{VO}_2$  ont été déposées sur des substrats de  $\text{SiO}_2$  à différentes pressions d'oxygène dans le réacteur ( $2 \text{ mTorr} \leq P_{\text{O}_2} \leq 25 \text{ mTorr}$ ). L'objectif de cette étude est de démontrer le potentiel d'intégration considérable que présentent les couches minces de  $\text{VO}_2$  pour différentes applications dans le domaine des fréquences THz. Ce travail montre en effet que les propriétés THz des couches minces de  $\text{VO}_2$  peuvent être avantageusement

modulées, en fonction de la stœchiométrie (présence de valences d'oxygène et/ou de vanadium), de l'orientation cristalline, de la taille des grains et de la présence de stress et de défauts dans la structure, pour satisfaire les exigences spécifiques requises en vue d'être intégrés dans différents dispositifs THz (détecteurs, modulateurs, mémoires). **Les résultats de ces travaux ont été publiés dans la revue Applied Surface Science : N. Émond, A Hendaoui, A. Ibrahim, I. Al-Naib, T. Ozaki, M. Chaker, "Transmission of reactive pulsed laser deposited VO<sub>2</sub> films in the THz domain", Appl. Surf. Sci., 379, 377 (2016) et la version publiée de cet article se retrouve à l'Annexe II.**

Dans les deux chapitres suivants, la spectroscopie THz dans le domaine temporel et la technique pompe optique-sonde THz ont été utilisées pour étudier respectivement la transition de phase des couches minces épitaxiées de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> et la dynamique ultrarapide de la transition de phase photo-induite de celles-ci.

**Le Chapitre V** présente d'abord la mesure de la conductivité complexe THz en fonction de la température de couches minces nanogranulaires de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02) (0 ≤ x ≤ 0.033) épitaxiées et la modélisation de cette conductivité. L'objectif de cette caractérisation est d'examiner comment le dopage au tungstène influence le phénomène de nucléation graduelle et de percolation des grains métalliques dans une matrice isolante qui survient durant l'IMT pour ces couches minces et qui est à l'origine de la présence d'un milieu effectif et d'un comportement de métamatériau naturel. L'analyse subséquente des résultats de cette étude fondamentale permet de mettre en évidence que le dopage au tungstène réduit la température seuil à laquelle le phénomène de nucléation et de percolation survient et augmente la plage de température pour laquelle il est présent. Ces résultats laissent entrevoir la possibilité de générer ce phénomène de milieu effectif près de la température ambiante, ce qui peut s'avérer intéressant d'un point de vue application pour la conception de métamatériaux modulables. **Les résultats de ces travaux ont été publiés dans la revue Acta Materialia : N. Émond, B. Torriss, D. Morris, M. Chaker, "Natural metamaterial behavior across the phase transition for W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> films revealed by terahertz**

*spectroscopy”, Acta Mater., 140, 20 (2017) et la version publiée de cet article se retrouve à l’Annexe III.*

**Le Chapitre VI** est dédié à la caractérisation de la dynamique ultrarapide de la transition de phase photo-induite du  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  ( $0 \leq x \leq 0.013$ ) par la technique OPTP. L’objectif de cette étude est d’évaluer l’effet du dopage au tungstène sur (i) la valeur de la fluence seuil nécessaire pour induire l’IMT, (ii) la variation de la transmission THz de part et d’autre de l’IMT et (iii) les deux composantes qui caractérisent la transition de phase ultrarapide photo-induite du  $VO_2$ . Cette analyse démontre que la réduction de  $T_{IMT}$  et la modification de la dynamique de l’IMT photo-induite qu’entraîne le dopage au tungstène pour les couches minces de  $VO_2$  pourraient permettre d’envisager l’intégration de ces dernières dans différents dispositifs THz tels que des commutateurs et des modulateurs ultrarapides. **Les résultats de ces travaux ont été publiés dans la revue Applied Physics Letters : N. Émond, A. Ibrahim, B. Torriss, A. Hendaoui, I. Al-Naib, T. Ozaki, M. 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”, Appl. Phys. Lett., 111, 092105 (2017) et la version publiée de cet article se retrouve à l’Annexe IV.**

**Le Chapitre VII** est consacré, en premier lieu, à la description des propriétés physiques des différentes phases polymorphiques du  $VO_2$  déposées sur  $LaAlO_3(100)$ . Une étude de l’effet de l’épaisseur ( $3 \text{ nm} \leq t \leq 38 \text{ nm}$ ) des couches minces de  $VO_2$  sur leurs propriétés structurales, morphologiques et électriques ainsi que sur la présence des phases  $VO_2$  (M) et  $VO_2$  (B) est ensuite présentée. L’objectif de ce travail est de déterminer l’origine du phénomène rapporté selon lequel la croissance exclusive de la phase  $VO_2$  (B) cesse à une épaisseur critique, épaisseur au-delà de laquelle les couches minces sont composées d’un mélange des phases  $VO_2$  (M) et  $VO_2$  (B). Une meilleure compréhension de ce phénomène naturel de changement de phase permet non seulement de fournir des informations importantes concernant la nature complexe de la croissance des phases polymorphiques du  $VO_2$ , mais a également été mise à profit afin de démontrer la possibilité d’induire et de contrôler spatialement ce

changement de phase. Pour ce faire, l'effet d'un traitement par plasma d'argon des couches minces de VO<sub>2</sub> (B) sur le type de croissance du VO<sub>2</sub> a été étudié. La possibilité de contrôler la formation de nano/microstructures de VO<sub>2</sub> (M) à la surface d'une couche mince de VO<sub>2</sub> (B) et d'ainsi pouvoir envisager la conception d'hétérostructures VO<sub>2</sub> (B)/VO<sub>2</sub> (M) de dimensions micro/nanométriques pour diverses applications dans les domaines de l'électronique et de l'énergie ont ainsi été mises en évidence. **Les résultats de ces travaux ont été soumis pour publication : N. Émond, B. Torriss, M. Chaker, "Natural and induced growth of VO<sub>2</sub> (M) on VO<sub>2</sub> (B) ultrathin films", et la version de cet article se retrouve à l'Annexe V.**

Cette thèse se conclut par un résumé des résultats obtenus et par certaines suggestions d'idées pour la suite du projet.

## **I.5 Contributions de l'étudiant au projet de thèse**

A. Hendaoui, **N. Émond**, S. Dorval, M. Chaker, E. Haddad, "Enhancement of the positive emittance-switching performance of thermochromic VO<sub>2</sub> films deposited on Al substrate for an efficient passive thermal control of spacecrafts", *Current Applied Physics*, **13**, 875 (2013). (*contribution: réalisation et analyse d'une partie des expériences de caractérisation des couches minces*)

A. Hendaoui, **N. Émond**, M. Chaker, E. Haddad, "Highly tunable-emittance radiator based on semiconductor-metal transition of VO<sub>2</sub> thin films", *Applied Physics Letters*, **102**, 061107 (2013). (*contribution: réalisation et analyse d'une partie des expériences de caractérisation des couches minces*)

A. Hendaoui, **N. Émond**, S. Dorval, M. Chaker, E. Haddad, "VO<sub>2</sub>-based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **117**, 494 (2013). (*contribution: réalisation et analyse d'une partie des expériences de caractérisation des couches minces*)

J. Wu, **N. Émond**, A. Hendaoui, S. Delprat, M. Chaker, K. Wu, "Broadband temperature-dependent dielectric properties of polycrystalline vanadium dioxide thin films", *Advanced Materials and Processes for RF and THz Applications (IMWS-AMP), 2015 IEEE MTT-S International Microwave Workshop Series on. IEEE*, 1-3 (2015). (*contribution: dépôt des couches minces, réalisation et analyse d'une partie des expériences de caractérisation des couches minces, rédaction d'une partie de l'article, correction de l'article*)

**N. Émond**, A. Hendaoui, M. Chaker, "Low resistivity W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer

applications”, Applied Physics Letters, **107**, 143507 (2015). (*contribution: réalisation et analyse des expériences, rédaction de l'article*)

**N. Émond**, A. Hendaoui, A. Ibrahim, I. Al-Naib, T. Ozaki, M. Chaker, “Transmission of reactive pulsed laser deposited VO<sub>2</sub> films in the THz domain”, Applied Surface Science, **379**, 377 (2016). (*contribution: réalisation et analyse des expériences, rédaction d'une partie de l'article*)

W. A. Vitale, M. Tamagnone, C. F. Moldovan, **N. Émond**, E. A. Casu, L. Petit, B. Le Drogoff, M. Chaker, J. R. Mosig, A. M. Ionescu, “Field-enhanced design of steep-slope VO<sub>2</sub> switched for low actuation voltage”, 46<sup>th</sup> European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC), 352 (2014). (*contribution: dépôt des couches minces, réalisation et analyse d'une partie des expériences de caractérisation des couches minces, rédaction d'une partie de l'article, correction de l'article*)

**N. Émond**, A. Hendaoui, S. Delprat, M. Chaker, K. Wu, “Theoretical and experimental investigation of thermo-tunable metal-insulator-vanadium dioxide coplanar waveguide structure”, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, **65**, 1443 (2017). (*contribution: dépôt des couches minces, réalisation et analyse d'une partie des expériences de caractérisation des couches minces, rédaction d'une partie de l'article, correction de l'article*)

W. A. Vitale, M. Tamagnone, **N. Émond**, B. Le Drogoff, S. Capdevila, A. Skrivervik, M. Chaker, J. R. Mosig, A. M. Ionescu, “Modulated scattering technique in the terahertz domain enabled by current actuated vanadium dioxide switches”, Scientific Reports, **7**, 41546 (2017). (*contribution: dépôt des couches minces, réalisation et analyse d'une partie des expériences de caractérisation des couches minces, rédaction d'une partie de l'article, correction de l'article*)

I. G. Madiba, **N. Émond**, M. Chaker, F. T. Thema, S. I. Tadadjeu, U. Muller, P. Zolliker, A. Braun, L. Kotsedi, M. Maaza, “Effects of gamma irradiations on reactive pulsed laser deposited vanadium dioxide thin films”, Applied Surface Science, **411**, 271 (2017). (*contribution: dépôt des couches minces, réalisation et analyse d'une partie des expériences de caractérisation des couches minces, rédaction d'une partie de l'article, correction de l'article*)

**N. Émond**, B. Torriss, D. Morris, M. Chaker, “Natural metamaterial behavior across the phase transition for W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> films revealed by terahertz spectroscopy”, Acta Materialia, **140**, 20 (2017). (*contribution: réalisation et analyse des expériences, rédaction de l'article*)

**N. Émond**, A. Ibrahim B. Torriss, A. Hendaoui, I. Al-Naib, T. Ozaki, M. Chaker, “Impact of tungsten doping on the dynamics of the photo-induced insulator-metal phase transition in VO<sub>2</sub> thin film investigated by optical pump-terahertz probe spectroscopy”, Applied Physics Letters, **111**, 092105 (2017). (*contribution: dépôt des couches minces,*

*réalisation et analyse d'une partie des expériences de caractérisation des couches minces, rédaction et correction de l'article)*

**N. Émond**, B. Torriss, and M. Chaker, "Natural and induced growth of VO<sub>2</sub> (M) on VO<sub>2</sub> (B) ultrathin films", Article soumis. (*contribution: réalisation et analyse des expériences, rédaction de l'article*)



## **Chapitre II Techniques de synthèse et de caractérisation des couches minces de VO<sub>2</sub>**

Dans ce Chapitre, le principe de fonctionnement, les avantages et les limites de l'ablation laser pulsée, la technique de dépôt qui a été employée pour synthétiser l'ensemble des couches minces de VO<sub>2</sub> étudiées dans cette thèse, sont tout d'abord décrits. Par la suite, nous présentons les différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées dans ce travail afin de déterminer les propriétés (i) morphologiques (microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB)), (ii) structurales (diffraction des rayons X (DRX)), (iii) chimiques (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)) et spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)), (iv) électriques (mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes alignées et par la méthode van der Pauw) et (v) optiques (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)) des couches minces. Les différents types de substrats utilisés dans le cadre de cette thèse ainsi que leurs propriétés sont par la suite décrits. La dernière section est consacrée à la description des différentes techniques utilisées pour générer et détecter la radiation THz ainsi qu'à celle de la technique de la spectroscopie THz dans le domaine temporel. La méthode d'analyse utilisée pour déterminer la conductivité complexe THz à partir des résultats de THz-TDS et les modèles généralement utilisés pour extraire cette conductivité et déduire les propriétés physiques des couches minces de VO<sub>2</sub> sont ensuite introduites. Finalement, la technique de spectroscopie THz résolue en temps, aussi appelée pompe optique-sonde THz est présentée.

## II.1 L'ablation laser pulsée

### II.1.1 Historique

L'ablation laser pulsée (PLD) est une technique de dépôt en phase vapeur développée en 1965 qui permet la synthèse de couches minces de très haute qualité. [118] Le développement de cette technique s'est produit en parallèle avec l'amélioration des systèmes lasers qui a notamment entraîné une augmentation du taux de répétition des lasers et la génération d'impulsions laser plus courtes. De plus, le développement de sources lasers générant des impulsions dans l'ultraviolet (UV) a permis d'augmenter l'absorption de l'énergie du laser par le solide soumis à l'ablation. [119] [120] À la fin des années 80, l'utilisation du laser à excimère pour la synthèse de couches minces épitaxiées, stœchiométriques et de haute qualité du supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  a largement contribué à l'émergence de la PLD comme technique de dépôt de choix pour les couches minces. [121] Cette technique a par la suite été utilisée pour la croissance d'autres oxydes complexes, notamment les ferroélectriques [122] et les multiferroïques [123].

### II.1.2 Principe de fonctionnement et détails du dispositif expérimental

La PLD consiste à focaliser de courtes impulsions laser (~15 ns) possédant une densité énergétique élevée sur une cible massique du matériau à déposer. L'énergie de l'impulsion laser est absorbée par la cible qui est préalablement installée face au substrat dans une enceinte sous vide. Pour une fluence laser supérieure au seuil d'ablation, la matière en surface de la cible est ionisée et accélérée, ce qui cause la formation d'une plume plasma hautement directionnelle. L'expansion anisotrope et adiabatique de cette plume plasma perpendiculairement à la surface de la cible permet le dépôt des espèces ablatées à la surface du substrat.

La possibilité d'introduire un gaz réactif ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) dans la chambre et de chauffer le substrat pendant le dépôt permet de contrôler respectivement la stœchiométrie et la qualité cristalline des couches minces déposées. L'introduction d'oxygène est indispensable dans le cas du dépôt de couches minces d'oxydes comme le dioxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ) afin d'obtenir la stœchiométrie désirée. De plus, la réduction de

l'énergie cinétique des espèces ablatées jusqu'à des valeurs inférieures à 1 eV pour des pressions élevées permet de minimiser la quantité de défauts créés pendant la croissance de la couche mince. [124]

En général, les paramètres qui dictent les mécanismes physiques de la PLD sont : (i) l'énergie, la durée d'impulsion et la longueur d'onde du laser; (ii) la composition et la densité de la cible; (iii) la nature et la pression du gaz présent dans l'enceinte; (iv) la nature, l'état de surface et la température du substrat utilisé et (v) la distance entre la cible et le substrat. L'homogénéité du dépôt dépend, pour sa part, de la géométrie de la plume. En effet, une distribution non uniforme du dépôt en épaisseur résulte naturellement de la nature unidirectionnelle de la plume et de la distribution angulaire du flux des particules en  $\cos^n(\theta)$ , où  $\theta$  est l'angle d'éjection de la matière par rapport à la normale à la cible [125]. Une plume confinée jumelée à un substrat en rotation et un balayage de la cible par le faisceau laser pendant le dépôt permettent cependant d'obtenir des films homogènes sur une surface de 3" de diamètre avec le montage expérimental utilisé pour la croissance des couches minces présentées dans cette thèse (PVD 3000, PVD Products) (Fig. II-1).

Dans ce système, les impulsions d'un laser à excimère KrF ( $\lambda = 248$  nm) sont focalisées sur une cible à l'aide d'une lentille et d'un jeu de miroirs. La taille de la tache focale du laser sur la cible est ajustable via la position de la lentille, alors que son énergie se contrôle à l'aide d'atténuateurs placés entre le laser et la lentille. La pression dans l'enceinte ( $<10^{-6}$  Torr) est contrôlée par une valve placée avant la pompe turbo et celle des gaz introduits l'est par un ajustement des flux de gaz à l'aide de débitmètres. Le contrôle de la température du substrat est assuré par six lampes de quartz (quatre au-dessus et deux en dessous) qui sont placées dans un four avec le substrat à l'intérieur de l'enceinte.

Le premier mécanisme physique à survenir lors du dépôt par ablation laser pulsée est l'interaction entre le laser et la cible. Le début de l'impulsion laser frappe tout d'abord la cible et cause une excitation électronique du matériau qui est convertie en vibration du réseau et en énergie thermique. Un plasma d'ablation est ainsi créé lorsque la fluence

du laser est supérieure au seuil d'ablation. Ce dernier dépend de la longueur d'onde du laser et est typiquement de l'ordre de  $1 \text{ J/cm}^2$ . [126] La dernière partie de l'impulsion laser (quelques ns) va, par la suite, interagir avec le plasma de surface qui poursuit son

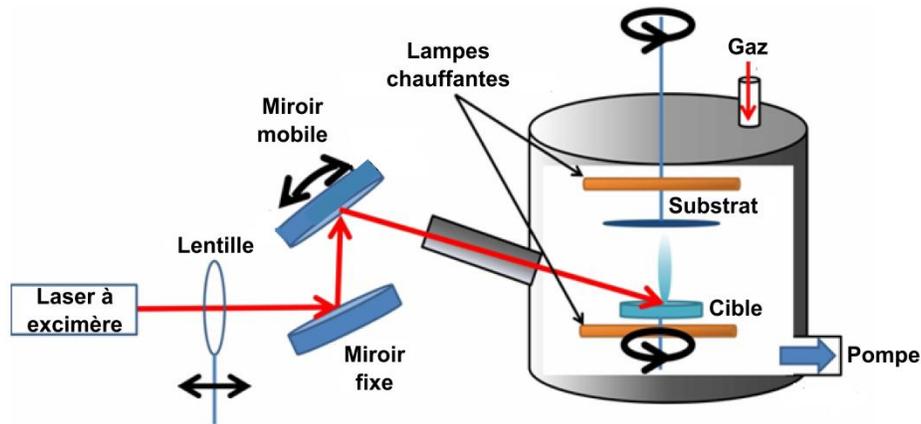


Figure II-1 : Schéma du système d'ablation laser pulsée PVD 3000

chemin vers le substrat, et transférer de l'énergie cinétique à ce dernier. [127] Alors qu'elle voyage de la cible vers le substrat, la plume plasma interagit avec le gaz ambiant. Pour une interaction avec un gaz inerte comme l'argon, les particules composant le plasma sont simplement thermalisées par collisions, ce qui cause une réduction de leur énergie et de la vitesse à laquelle elles sont transportées vers le substrat. Dans le cas d'une interaction avec un gaz réactif comme l'oxygène ou l'azote, il y a une augmentation de la diffusion dans la plume plasma, ce qui entraîne également une atténuation et une thermalisation de celle-ci. Les paramètres qui régissent la croissance des couches minces, tels que la distribution spatiale, le taux de dépôt et l'énergie cinétique des espèces présentes dans le plasma sont également modifiés dans ce cas. De plus, les particules présentes dans la plume plasma peuvent réagir chimiquement avec le gaz ambiant. Finalement, pour des conditions de dépôt optimales, les espèces incidentes à la surface du substrat se condensent pour former une couche mince du matériau désiré.

### II.1.3 Mode de croissance des couches minces

La PLD étant une technique de croissance en phase vapeur hors équilibre thermodynamique, il existe plusieurs modes de croissance des couches minces qui sont possibles en fonction des phénomènes cinétiques en jeu. La matière ablatée incidente à la surface du substrat forme d'abord des adsorbats, aussi appelés adatoms. L'adsorption de ces adatoms peut se produire selon deux processus, soit la physisorption et la chimisorption, qui se distinguent par le type de force qui relie les atomes incidents à la surface du substrat. [128] [129] Dans le cas de la physisorption, il n'y a pas de transfert électronique entre la surface et l'atome adsorbé. Les particules conservent donc leur nature et sont liées à la surface du substrat par les forces de van der Waals. Dans le cas contraire, les adatoms forment des liaisons chimiques avec les atomes présents à la surface et il s'agit alors d'un processus de chimisorption. Lorsque l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'adsorption, les adatoms peuvent migrer à la surface, interagir entre eux et former des nucléis métastables. Toutefois, si l'énergie thermique est inférieure à l'énergie d'absorption, les adatoms retournent sous phase vapeur par désorption. Les nucléis formés en surface deviennent stables lorsqu'ils atteignent une taille critique et ils s'incorporent alors sur le réseau cristallin du substrat ou de la couche en croissance (Fig. II-2).

La diffusion des adatoms en surface joue un rôle clé lors de la croissance épitaxiale d'une couche mince et les modèles utilisés pour décrire la cinétique de migration de ceux-ci se fondent principalement sur deux paramètres : le temps moyen de résidence d'un adatome en surface ( $\tau = \frac{1}{\nu_0} e^{\frac{E_a}{k_B T}}$ ), qui représente l'intervalle de temps entre la condensation et l'évaporation ou l'incorporation, et le coefficient de diffusion d'un adatome ( $D = D_0 e^{\frac{-E_D}{k_B T}}$ ), qui représente la mobilité de surface des atomes. Ici,  $\nu_0$  est la fréquence de vibration de l'adatome, qui représente la fréquence d'essai de passage de son site à un site voisin,  $E_a$  est l'énergie d'adsorption,  $T$  est la température à la surface du substrat,  $D_0$  est la fréquence de vibration du réseau et  $E_D$  est la barrière d'énergie de diffusion entre chaque site. Pour que chaque adatome puisse atteindre une

position d'équilibre et ainsi favoriser la croissance de la couche mince, la diffusion doit être supérieure au temps moyen de résidence. La longueur de diffusion des adatoms dépend du coefficient de diffusion et du flux d'adatoms, qui est lui-même relié au temps entre deux impulsions laser. Suite au processus de nucléation auquel correspond une

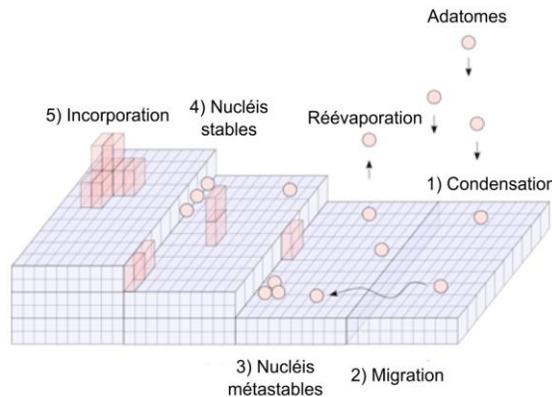


Figure II-2 : Mécanismes présents lors de la nucléation et de la croissance d'une couche mince

variation de l'énergie libre de surface, si le germe cristallin formé possède une taille supérieure à la taille critique, il est alors considéré comme un solide continu avec une hauteur définie. Différents modes de croissance sont alors définis en fonction des énergies libres de surface du substrat ( $\gamma_s$ ), du film ( $\gamma_f$ ) et de l'interface film-substrat ( $\gamma_i$ ).

Dans le cas où  $\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$ , la croissance se déroule couche par couche de manière bidimensionnelle et le mode de croissance est appelé croissance de Frank-van der Merwe [130] (Fig. II-3 (a)). Pour  $\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s$ , la croissance s'effectue sous forme d'îlots tridimensionnels (3D) selon le mode de croissance appelé croissance de Volmer-Weber [131] (Fig. II-3 (b)). Le mode de croissance intermédiaire entre ces deux modes, qui débute par une croissance couche par couche pour ensuite se transposer en formation d'îlots, est appelé croissance de Stranski-Krastanov (Fig. II-3 (c)). [132] Dans ce cas, l'énergie de déformation élastique de la couche augmente avec l'épaisseur ( $t$ ) à cause de la différence entre les paramètres de maille du substrat et ceux du film, et ce, jusqu'à atteindre une épaisseur critique ( $t_c$ ). Pour  $t > t_c$ , les contraintes se relaxent via la

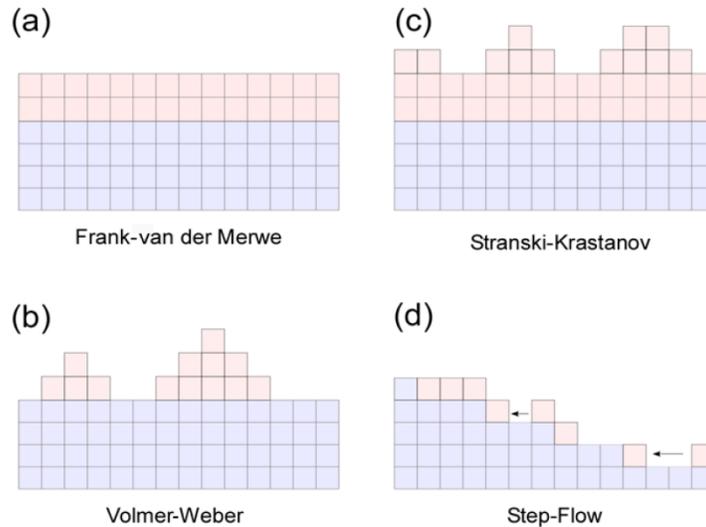


Figure II-3 : Schémas des différents modes de croissance d'une couche mince : (a) Frank-van der Merwe; (b) Volmer-Weber; (c) Stranski-Krastanov; (d) *Step-flow*

formation de dislocations et la croissance se poursuit de manière tridimensionnelle. Finalement, dans le cas où les atomes peuvent rapidement atteindre les sites énergétiquement favorables en bordure des marches atomiques sans interagir entre eux, la croissance se fait par propagation des marches (*Step-flow*) (Fig. II-3 (d)). [133] La dépendance en température et en flux d'adatomes de la diffusion fait en sorte que ce mode de croissance est favorisée à haute température et à un faible taux de dépôt. De façon générale, la température du substrat, la pression dans le réacteur de même que la nature et l'orientation du substrat ont une influence marquée sur le type de croissance.

#### II.1.4 Avantages et limitations

L'un des nombreux avantages de la PLD est l'excellent transfert stœchiométrique de la cible vers le substrat. Ce phénomène est attribuable à la faible sélectivité par rapport au type d'éléments ablaté sur la cible suite à la création du plasma. De plus, même dans le cas où les éléments qui composent la cible sont volatils (N, O, Bi, Ga et In, par exemple), il demeure possible d'obtenir la stœchiométrie désirée via l'ajout d'un gaz réactif lors du dépôt ou en utilisant une cible non stœchiométrique pour compenser la perte de ces éléments [134]. Un autre avantage de la PLD est qu'elle permet non seulement de réduire la température nécessaire pour l'épitaxie de couches minces par

rapport à certaines autres techniques [135], mais également la croissance de composés métastables [136]. Ceci est dû au fait que les espèces créées dans la plume plasma lors du processus d'ablation ont une énergie plus élevée (~10 à 100 eV) que celle obtenue à partir d'autres techniques comme la pulvérisation (~1 eV).

La projection de gouttelettes de matière (*droplets*) sur le substrat est un des inconvénients relié au dépôt par ablation laser. Ces *droplets* sont, en général, formées par l'érosion progressive de la cible qui entraîne la formation de microstructures en surface. Une fois formée, ces microstructures peuvent être détachées par l'impulsion laser et transportées par le plasma d'ablation vers le substrat [137]. Différentes méthodes ont été développées afin de pallier ce problème, notamment l'utilisation de cibles de haute densité, l'emploi d'un laser possédant une longueur d'onde qui est fortement absorbée par le matériau qui compose la cible, l'insertion de filtres de vitesse entre la cible et le substrat [138], la déposition hors axe [139] et la PLD en faisceaux croisés [140].

## II.2 Techniques de caractérisation

### II.2.1 Caractérisation structurale, diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive régie par la loi de Bragg qui permet de déterminer la phase, la structure cristalline, les paramètres de maille et, dans certains cas, l'épaisseur d'une couche mince. Elle fournit également des informations concernant la taille des cristallites et la relation d'épitaxie entre la couche mince et le substrat. Un cristal consiste en une structure périodique d'un motif de base constitué d'atomes (maille élémentaire) et la succession de plusieurs de ces mailles orientées dans la même direction forme une famille de plans réticulaires parallèles. La diffraction survient lorsque les ondes incidentes interagissent avec les familles de plans d'atomes parallèles du cristal de façon constructive et destructive. Les rayons X sont utilisés pour ce type de caractérisation puisque la longueur d'onde de ce rayonnement est semblable à celle de la distance répétée de la structure périodique qui forme le cristal (de l'ordre de quelques Å). La loi de Bragg est satisfaite lorsque l'interférence entre les plans réticulaires est constructive et que la condition  $n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$  est

vérifiée, où  $n$  est un nombre entier qui indique l'ordre de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X,  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire de la famille de plans identifiée par les indices de Miller (hkl) et  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et le plan de diffraction (Fig. II-4). Plus le nombre de plans orientés selon la même direction est important, plus l'intensité du signal diffracté augmente.

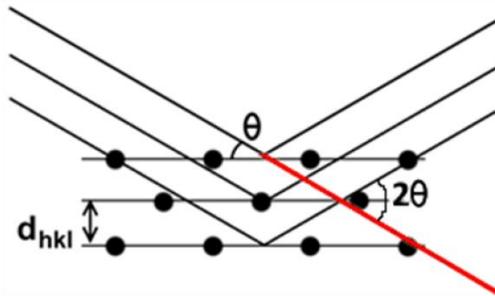


Figure II-4 : Condition de Bragg pour la diffraction des rayons X

Lors d'une mesure en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), les rayons X provenant de la source ont un angle  $\theta$  par rapport à l'échantillon alors que le faisceau diffracté est collecté par le détecteur à un angle  $2\theta$ . Ici, la source est fixe alors que le porte-échantillon et le détecteur sont mobiles. À partir de l'analyse de la position des pics obtenus dans le diffractogramme d'une couche mince mesurée dans cette configuration, les phases cristallines présentes, leur orientation et la distance inter-réticulaire entre les plans peuvent être déterminées.

Il est également possible de déterminer la relation d'épitaxie entre le film et le substrat à partir de mesures en balayage  $\Phi$  ( $\Phi$ -scan) sur des plans qui ne sont pas parallèles à l'interface. Pour ce faire, le porte-échantillon et le détecteur sont d'abord positionnés aux angles  $\theta$  et  $2\theta$  correspondant aux conditions de Bragg du plan sélectionné. Puis, le porte-échantillon est incliné d'un angle  $\Psi$ , qui correspond à l'angle cristallographique entre le plan de croissance et le plan sélectionné, et ce, afin de ramener ce plan parallèle à l'interface. L'intensité diffractée est finalement mesurée alors que l'angle  $\Phi$  est balayé sur  $360^\circ$ . Pour une croissance épitaxiale, des pics de diffraction très fins sont

présents dans le  $\Phi$ -scan alors que dans le cas où l'orientation de la couche mince est aléatoire, l'intensité diffractée ne varie pas de façon importante en fonction de l'angle  $\Phi$ . Afin de pouvoir déterminer l'orientation des plans de la couche mince par rapport à ceux du substrat et la qualité de l'épitaxie, des mesures  $\Phi$ -scan sont également effectuées pour les plans équivalents du substrat.

Pour une couche mince possédant une structure tétragonale qui est déposée sur un substrat possédant une structure cubique, par exemple, la croissance est qualifiée de « cube sur cube » si et seulement si : (i) les diffractogrammes en configuration Bragg-Brentano du substrat et de la couche montrent la même la famille de plans et (ii) les pics obtenus à partir des mesures  $\Phi$ -scan de la couche mince et du substrat sont localisés aux mêmes angles  $\Phi$ . Une épitaxie autre que celle du type « cube sur cube »

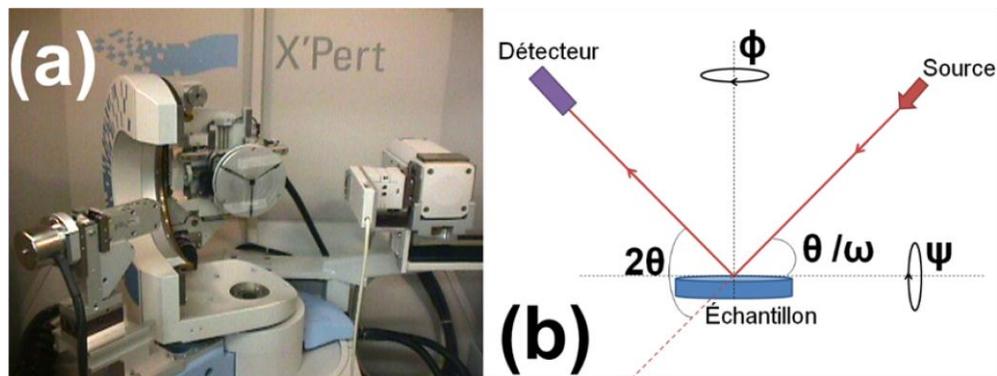


Figure II-5 : (a) Photographie illustrant le diffractomètre utilisé (PANalytical's X'Pert PRO Materials Research Diffractometer); (b) Schéma représentant les configurations utilisées pour les mesures  $\theta$ - $2\theta$  et  $\Phi$ -scan

est également possible si tous les pics de la couche mince sont décalés de  $45^\circ$  par rapport à ceux du substrat. Cette technique permet également de comparer la qualité cristalline de la couche mince et celle du substrat via la différence entre l'intensité et la largeur des pics obtenues, considérant que le pic correspondant à un monocristal possède une intensité élevée et une largeur très faible.

Finalement, puisque la méthode conventionnelle d'analyse en configuration  $\theta$ - $2\theta$  produit généralement un faible signal pour la couche mince et un signal intense pour le

substrat, il devient préférable, pour les couches minces polycristallines, d'effectuer des mesures à incidence rasante. Ceci permet de limiter la profondeur de pénétration des rayons X incidents dans l'échantillon et, ainsi, de réduire l'intensité du signal provenant du substrat par rapport à celle provenant de la couche mince. Pour ce faire, un balayage en  $2\theta$  est effectué par le détecteur, alors que l'angle d'incidence ( $\omega$ ) est fixé à une valeur légèrement supérieure à l'angle critique de réflexion totale du matériau (typiquement  $\omega \approx 0.5^\circ$ ). Le système utilisé dans le cadre de ce projet de thèse est le X'Pert PRO Materials Research Diffractometer de Panalytical (Fig. II-5 (a)). Il fonctionne avec une source de rayons X générée à partir de la raie  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ) et un goniomètre 4-cercles qui permet des déplacements suivant tous les axes de translation et de rotation (Fig. II-5 (b)).

## **II.2.2 Caractérisation morphologique**

### ***II.2.2.a Microscopie à force atomique***

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de sonde locale qui permet de mesurer la topographie de surface d'un échantillon avec une résolution latérale de quelques nanomètres et une résolution verticale de quelques Å. La rugosité de la surface d'une couche mince peut, en conséquence, être déterminée avec une précision inférieure au nanomètre. Le principe de fonctionnement d'un microscope AFM consiste à approcher de la surface de l'échantillon une pointe très fine (5-50 nm de rayon de courbure) située au bout d'un micro-levier flexible et de balayer la surface en mesurant la force d'interaction entre la pointe et la surface. Pour ce faire, les mouvements de la pointe causés par son interaction avec la surface sont mesurés par une boucle de rétroaction à partir de la déflexion d'un faisceau laser qui est réfléchi par un miroir placé au dos de la pointe (Fig. II-6).

Deux types d'interactions entrent en jeu dans ce cas, soit une force d'attraction de type van der Waals, qui est due à l'interaction entre deux particules situées à des distances interatomiques, et une force de répulsion électrostatique, due au recouvrement des nuages électroniques. Le mouvement de la pointe est, en conséquence, décrit à partir

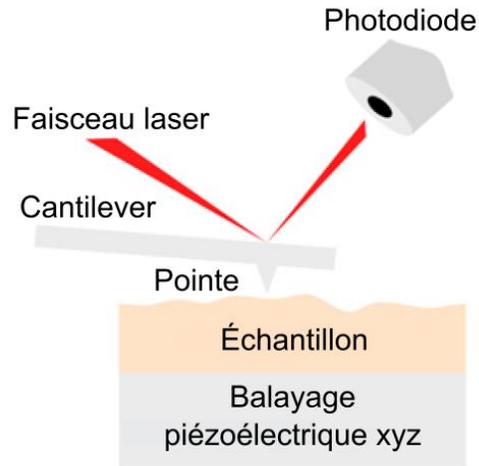


Figure II-6 : Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope AFM

du modèle d'un ressort par l'équation suivante [141] :

$$m \frac{d^2z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = \sum \text{Forces} \quad (\text{II-1})$$

où  $m$  et  $k$  sont respectivement la masse et la raideur du ressort,  $Q$  est le facteur de qualité et  $\omega_0$  est la fréquence de résonance du micro-levier qui supporte la pointe.

Deux modes de fonctionnement peuvent être utilisés pour les mesures AFM, soit le mode contact, où la somme des forces d'interactions est mesurée, soit le mode vibrant, pour lequel la pointe vibre via l'application d'une force sinusoïdale tout en demeurant dans le domaine attractif. Le mode vibrant a été utilisé pour l'ensemble des mesures AFM effectuées dans le cadre de cette thèse car il assure de travailler à une fréquence similaire à la fréquence de résonance du système pointe/surface, ce qui lui confère une grande sensibilité aux imperfections présentes à la surface de l'échantillon. L'enregistrement des mouvements de la pointe permet d'obtenir une reconstitution de la topographie de surface de l'échantillon dont l'analyse permet notamment de déterminer les variations de la morphologie en surface, la rugosité de surface de même que la taille des grains de l'échantillon. Le principal avantage de l'AFM est que cette technique peut être utilisée pour caractériser n'importe quel type de surface. Le microscope AFM utilisé dans le cadre de cette thèse est le Digital Instruments EnviroScope de Veeco.

### ***II.2.2.b Microscopie électronique à balayage***

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à produire un faisceau d'électrons avec une tension d'accélération de quelques kV et à focaliser ce faisceau à la surface d'un échantillon. Ce faisceau est par la suite balayé à la surface de l'échantillon, ce qui permet d'imager des structures de tailles nanométriques. L'interaction des électrons incidents avec la surface de l'échantillon cause l'émission d'électrons secondaires et la rétrodiffusion d'une partie des électrons incidents. La détection de ces électrons, qui est synchronisée avec le balayage du faisceau primaire, permet de reconstituer une image de la surface. Les changements de topographie et d'éléments chimiques peuvent également être observés puisqu'ils provoquent une différence de contraste dans l'image. De plus, l'échantillon peut être observé du dessus ou de la tranche en utilisant un porte-échantillon adapté, ce qui permet d'obtenir de l'information sur la morphologie de la couche mince autant en surface que parallèlement à son axe de croissance et de mesurer son épaisseur avec précision.

Il est préférable de déposer une couche de métal de quelques nanomètres avant d'imager un échantillon isolant puisque les électrons ont tendance à charger la surface. Cette couche métallique permet l'évacuation des charges et empêche l'interaction entre le faisceau d'électrons et les électrons présents en surface, évitant ainsi une déformation et une dégradation de la qualité de l'image. Les deux microscopes utilisés dans le cadre de cette thèse sont le JEOL JSM-7401F et le JEOL JSM-6300F.

## **II.2.3 Caractérisation de la composition chimique**

### ***II.2.3.a Spectroscopie de photoélectrons X***

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée afin de déterminer la composition des couches minces de VO<sub>2</sub> et l'état de valence des ions vanadium dans celles-ci. Cette technique consiste à irradier un échantillon avec un faisceau de rayons X monochromatiques ou polychromatiques qui cause l'ionisation des atomes en surface de l'échantillon via l'effet photoélectrique. Des électrons sont alors éjectés de l'échantillon avec une énergie cinétique  $E_C = hv - E_L$ , où  $h$  est la constante de Planck,  $v$

est la fréquence des rayons X et  $E_L$  est l'énergie de liaison de l'électron par rapport au vide. Le système utilisé dans le cadre de cette thèse (VG 220I-XL d'Escalab) possède un analyseur hémisphérique qui filtre l'énergie cinétique des électrons et une source de rayons X d'énergie  $h\nu = 1486.6$  eV.

Un balayage de l'énergie cinétique des électrons éjectés permet d'obtenir un spectre de l'intensité recueillie et l'analyse de la position des pics présents dans ce spectre permet de déterminer la nature de l'atome duquel les électrons ont été éjectés. La concentration relative des éléments présents dans l'échantillon de même que la nature des liaisons chimiques, qui est caractérisée par une légère modification de l'énergie de liaison des électrons recueillis, peuvent aussi être déterminées. L'XPS est une technique d'analyse de surface pour laquelle la profondeur analysée de l'échantillon est inférieure à 10 nm. En conséquence, elle est très sensible à la contamination de surface, principalement par le carbone et l'oxygène. Il est possible de procéder à une gravure physique de la surface de l'échantillon à partir d'un faisceau d'argon avant de procéder aux mesures afin d'enlever la couche suroxydée de même que les contaminants en surface. Le temps de gravure nécessaire pour s'affranchir de cette contamination est généralement établi en suivant la décroissance de l'intensité du pic C1s du carbone.

### ***II.2.3.b Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford***

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est une technique d'analyse par faisceau d'ions positifs qui a été développée suite à la découverte du phénomène de diffusion élastique (Fig. II-7). Elle consiste à irradier un échantillon avec des particules ( $\text{He}^{2+}$ ) hautement énergétiques ( $\sim\text{MeV}$ ) et à mesurer la distribution en énergie et en rendement (la rétrodiffusion) de ces ions rétrodiffusés suite à leur interaction avec les atomes de l'échantillon. Le spectre en énergie des particules collectées est ensuite analysé et la courbe obtenue est ajustée par simulation. La composition de l'échantillon en fonction de l'épaisseur est déterminée en faisant correspondre de façon optimale la simulation et la courbe expérimentale. La section transversale de rétrodiffusion spécifique à la charge des éléments, qui est liée au nombre de protons dans le noyau,

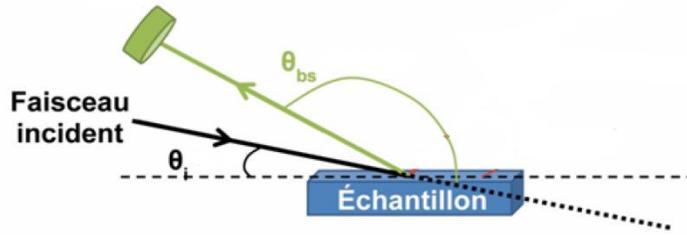


Figure II-7 : Schéma représentant la configuration du système de mesure RBS

étant connue, le profil quantitatif et en profondeur de la composition chimique de l'échantillon est obtenu à partir de l'équation suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{qQ}{16\pi\epsilon_0 E_C} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (\text{II-2})$$

où  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  est la section efficace différentielle par rapport à l'angle solide de diffusion,  $q$  et  $Q$  sont respectivement la charge de l'ion incident et de l'atome irradié,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $E_C$  est l'énergie cinétique de l'ion incident et  $\theta$  est l'angle de détection. Cette relation n'est toutefois valide que pour un ion incident possédant une masse très faible par rapport à celle de l'atome irradié. Les mesures de la composition chimique et de la concentration en tungstène des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  ont été effectuées par RBS à partir d'un faisceau d'ion incident ( $He^{2+}$ ) possédant une énergie de 2 MeV et d'un détecteur à l'état solide placé à un angle de rétrodiffusion de  $170^\circ$ .

#### II.2.4 Caractérisation électrique : mesure quatre pointes de la résistivité

La caractérisation électrique de la transition de phase d'isolant à métal des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  a été effectuée à partir de mesures de la résistivité électrique en fonction de la température. Pour ce faire, la méthode des quatre pointes alignées, qui consiste à injecter un courant entre les deux sondes extérieures (a et d) et à mesurer la différence de potentiel entre les deux sondes intérieures (b et c) (Fig. II-8 (a)), a d'abord été utilisée. Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet de minimiser les contributions liées à la résistance des fils et à la résistance de contact pointes-échantillon. Dans le cas où les distances entre les pointes (s) sont égales, la résistivité ( $\rho$ ) est calculée en utilisant l'équation suivante [142] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} t \left( \frac{V}{I} \right) F \quad (\text{II-3})$$

où  $t$  est l'épaisseur de la couche mince,  $V$  est la différence de potentiel mesurée,  $I$  est le courant injecté et  $F$  est un facteur de correction géométrique qui dépend des dimensions de la couche de même que de la distance entre les pointes. Cette méthode a été utilisée pour mesurer la résistivité des couches minces de 1" X 1" ( $F = 1$ ) et de 1 cm X 1 cm ( $F = 0.93$ ) à des températures variant de -40 °C à 100 °C. Les mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes alignées ont été effectuées avec un appareil de mesure à source (modèle 2400 de Keithley) ainsi qu'à l'aide d'une station de test sous microsondes (Summit 12000 de Cascades).

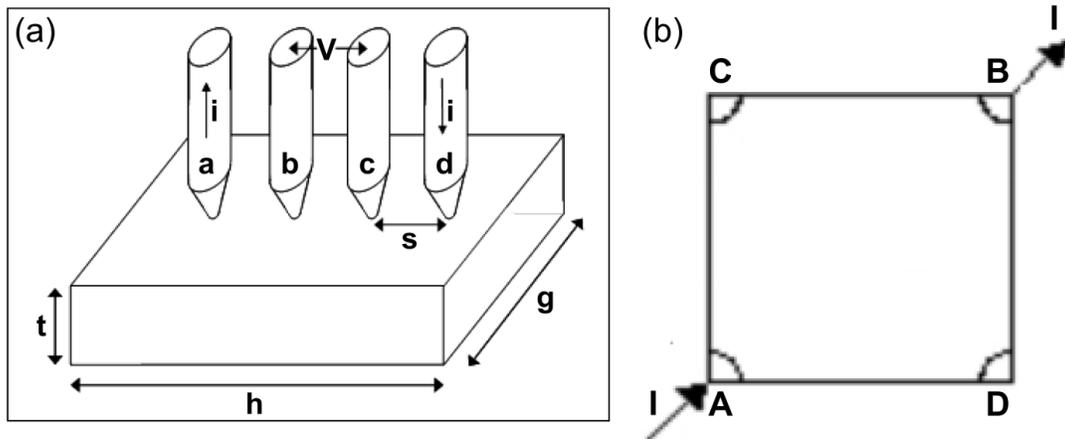


Figure II-8 : Schéma représentant : (a) la méthode de mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes alignées; (b) la géométrie où les contacts sont effectués aux quatre coins de l'échantillon

Pour les mesures de résistivité à plus basse température ( $-110 \text{ °C} \leq T \leq 105 \text{ °C}$ ), la méthode van der Pauw selon une géométrie où les contacts sont effectués aux quatre coins de l'échantillon (Fig. II-8 (b)) et qui permet également de calculer la résistivité des couches minces à partir de l'Éq. II-3, a plutôt été utilisée. Dans ce cas, des contacts Au (100 nm) / Cu (300 nm) / Cr (5 nm) ont été préalablement déposés sur les coins des couches minces de  $\text{VO}_2$  par évaporation e-beam et les mesures électriques ont été réalisées en utilisant un système PPMS (Physical Properties Measurement System de Quantum Design) et un cryostat.

## II.2.5 Caractérisation optique : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basé sur celui d'un interféromètre de Michelson, pour lequel le parcours optique de la lumière est modifié par l'ajout d'un diviseur de faisceau qui, respectivement, transmet et réfléchit 50 % du signal incident (Fig. II-9). L'intensité du signal réfléchi sur le miroir fixe et sur le miroir mobile est par la suite recombinaison et transmise au détecteur, générant du même coup un patron d'interférence. Pour une différence de parcours optique qui est un multiple de la longueur d'onde, les deux faisceaux sont en phase, interfèrent de façon constructive et l'intensité de l'onde détectée est élevée. Dans le cas où les deux faisceaux sont déphasés, ils interfèrent de façon destructive et l'intensité de l'onde détectée est faible.

Le mouvement du miroir mobile fait en conséquence varier l'intensité du signal. Cette variation produit un interférogramme et la transformée de Fourier de celui-ci génère un spectre FTIR qui représente la réponse du détecteur en fonction de la longueur d'onde. De cette façon, pour une couche mince déposée sur un substrat, le spectre obtenu pour le système couche mince/substrat peut être comparé avec celui du substrat et le ratio

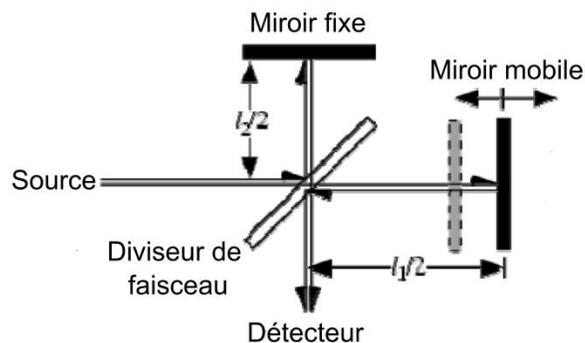


Figure II-9 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un interféromètre de Michelson

de ces deux spectres permet de déterminer la transmission de la couche mince. La caractérisation optique de la transition de phase d'isolant à métal des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  a été en partie effectuée à partir de mesures FTIR en transmission. Pour ce faire, un cryostat (Optistat DNV-SH3 de Oxford Instruments) équipé de fenêtres de

KRS-5 (TlBr-TlI) transparentes à l'infrarouge (IR) a été intégré à un système de mesures FTIR (Nicolet 6700 de Thermo Scientific). Ceci a permis de faire des mesures sur une plage spectrale allant de 2.5 à 25  $\mu\text{m}$  et sur une plage de température allant de -195 à 200  $^{\circ}\text{C}$ .

## II.3 Choix et propriétés des substrats utilisés

### II.3.1 Dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ )

Le  $\text{SiO}_2$  est un solide amorphe qui ne présente pas d'arrangement cristallin particulier à longue distance. Ce matériau possède une température de fusion élevée ( $\sim 1700$   $^{\circ}\text{C}$ ), un faible coefficient d'expansion thermique de  $5.5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , un indice de réfraction  $n \approx 1.46$  et une bande interdite  $E_g \approx 9.1 \text{ eV}$ . De plus, il transmet très bien dans le visible de même que dans l'infrarouge proche. Ses propriétés, combinées à son faible coût, en font un substrat qui est couramment utilisé pour le dépôt de  $\text{VO}_2$  polycristallin.

### II.3.2 Saphir (oxyde d'aluminium, $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

L'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) appartient au groupe d'espace  $R\bar{3}c$  avec  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 4.758 \text{ \AA}$  et  $\mathbf{c} = 12.991 \text{ \AA}$  et possède une structure cristalline rhomboédrique/hexagonale. Cette structure de la maille élémentaire hexagonale consiste en une alternance de plans compacts d'atomes d'oxygène et de plans d'aluminium possédant une géométrie hexagonale compacte avec le tiers des sites vacants (Fig. II-10 (a)), ce qui produit une stœchiométrie 2/3 pour le ratio Al/O. L' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est un isolant qui possède une bande interdite de 9 eV à température ambiante [143] et des coefficients d'expansion thermique de  $6.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $7.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  selon les axes  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{c}$  respectivement. [144] Il est communément utilisé comme substrat pour le dépôt de couches minces et pour la fabrication de différents dispositifs à cause de sa stabilité à haute température ( $\sim 1100$   $^{\circ}\text{C}$ ), de sa transparence à l'IR ( $\lambda < 6 \mu\text{m}$ ) et au rayonnement térahertz (THz) ( $\lambda > 45 \mu\text{m}$ ), de sa symétrie hexagonale et de sa facilité de nettoyage et de manipulation. Les trois terminaisons les plus utilisées du cristal d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont celles orientées selon les axes  $c$  (0001),  $m$  (1010) et  $r$  ( $1\bar{1}02$ ) (Fig. II-10 (b)). La

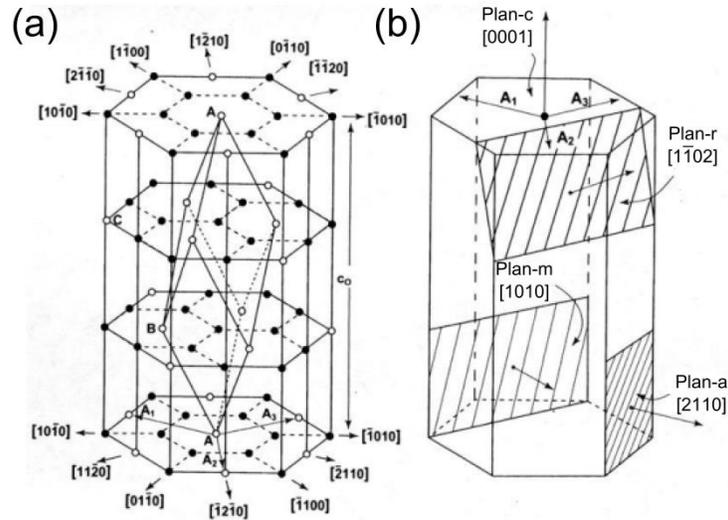


Figure II-10 : (a) Structure cristallographique de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) Schéma montrant les différents plans utilisés pour la croissance de couches minces

terminaison utilisée dans le cadre de cette thèse est celle orientée selon l'axe  $r$  ( $1\bar{1}02$ ) puisqu'elle permet non seulement de faire croître épitaixialement les couches minces de  $\text{VO}_2$ , mais également de maximiser la variation de la résistivité et de la transmission (IR et THz) de part et d'autre de l'IMT [115].

### II.3.3 Aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3$ )

Les oxydes de structure « pérovskite » de type  $\text{ABO}_3$  sont de plus en plus utilisés comme substrat pour le dépôt de couches minces de haute qualité cristalline puisqu'ils permettent d'induire différentes contraintes (tensives ou extensives) sur la couche mince déposée et, ainsi, de modifier ses propriétés. Parmi ces oxydes, l'aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3$  ou LAO) possède une structure rhomboédrique à température ambiante qui appartient au groupe d'espace  $R\bar{3}c$  avec  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 5.365 \text{ \AA}$  et  $\mathbf{c} = 13.11 \text{ \AA}$ . Cette maille peut également être considérée comme pseudo-cubique, avec  $\mathbf{a} = 3.792 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 90.096^\circ$ , et elle présente une alternance de plans polaires  $(\text{LaO})^+$  et  $(\text{AlO}_2)^-$  (Fig. II-11).

Le LAO subit une transition de phase à  $T > 550 \text{ }^\circ\text{C}$  alors que l'octaèdre d'oxygène subit une distorsion de  $5^\circ$  selon la direction  $[111]$ . La structure devient alors cubique avec le

groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . [145] [146] Ce matériau est un isolant possédant une bande interdite de 5.6 eV, une faible constante diélectrique [147], de faibles pertes diélectriques et une bonne stabilité chimique et thermique [148]. Il démontre en conséquence un énorme potentiel afin de remplacer le  $SiO_2$  dans le domaine de la micro-électronique. En effet, sa constante diélectrique est supérieure est à celle du  $SiO_2$ , ce qui lui permet de conserver son caractère isolant à des échelles plus petites

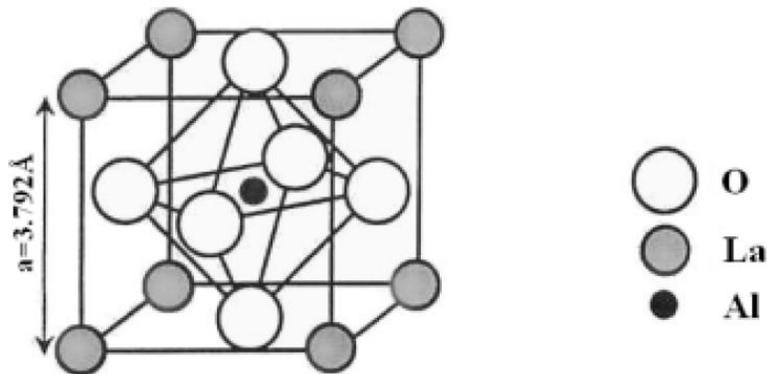


Figure II-11 : Structure cristallographique du LaAlO<sub>3</sub>

que ce dernier. De plus, le LAO transmet bien le rayonnement IR ( $T \sim 80\%$  pour  $\lambda < 7 \mu m$ ) et le rayonnement THz ( $T \sim 50\%$   $f < 3$  THz), ce qui en fait un substrat de choix pour les dépôts de VO<sub>2</sub>. La terminaison utilisée dans le cadre de cette thèse est celle orientée selon l'axe (100).

### II.3.4 Préparation des substrats

Les substrats d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de LaAlO<sub>3</sub> utilisés ont des dimensions de 10 mm X 10 mm X 0.5 mm et proviennent de la compagnie Crystec GmbH. Les substrats de verre utilisés ont des dimensions de 1" X 1" X 0.0625" et proviennent de la compagnie GM Associates, Inc. Tous les substrats utilisés pour les dépôts de couches minces de VO<sub>2</sub> sont polis des deux côtés. La préparation de ces trois types de substrat a été faite à partir de la même procédure. La première étape consiste en un nettoyage des surfaces du substrat à l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes. Le substrat est par

la suite nettoyé dans un bain d'isopropanol et rincé dans un bain d'eau distillée pour la même durée avant d'être séché sous un jet d'azote.

## **II.4 Radiation et spectroscopie THz**

### **II.4.1 Introduction**

La radiation térahertz (THz), qui correspond à l'infrarouge lointain dans le spectre électromagnétique, possède une énergie de l'ordre du meV. Elle interagit donc fortement avec les systèmes caractérisés par des transitions énergétiques de cet ordre de même qu'avec les systèmes qui ont un temps de vie de l'ordre de la picoseconde. Ces systèmes incluent notamment les phonons dans les systèmes cristallins [149], les excitons [150], les charges électriques liées [151] de même que les systèmes plasma où les charges sont libres [152] ou confinées [153]. Étant onéreuses et complexes à utiliser, les technologies THz sont longtemps demeurées inexplorées et inexploitées. Toutefois, les récentes avancées en nanotechnologie et en photonique ainsi que le développement de la spectroscopie THz dans le domaine temporel, de sources THz intenses et de l'imagerie THz permettent à présent de tirer profit des propriétés du rayonnement THz. Ainsi, les technologies THz ont égalé et même surpassé une variété de technologies et d'appareils actuellement privilégiés pour des applications dans plusieurs domaines tels que les communications, la biologie, les sciences médicales, les tests non destructifs, les contrôles qualité et la sécurité.

L'un des intérêts majeurs des technologies THz est le développement de systèmes de spectroscopie THz qui permettent de déterminer les propriétés des matériaux dans un domaine de longueur d'onde qui était jusqu'à tout récemment inexploré à cause de la forte absorption de l'eau qui le caractérise. Ces systèmes permettent non seulement de mesurer la conductivité optique ainsi que la densité et la mobilité des porteurs de charge dans les matériaux [154], mais également de modéliser cette conductivité afin de déterminer les propriétés de la dynamique des porteurs de charge telles que le temps entre les collisions des porteurs de charge et la fréquence plasma. Depuis son invention, la THz-TDS s'est avérée une méthode robuste pour obtenir la réponse en fréquence dans le domaine THz de divers matériaux tels que les semi-conducteurs, les

conducteurs, les diélectriques, les gaz et les liquides. La large bande spectrale et la détection par déclenchement optique, qui permet de mesurer directement l'amplitude et la phase du champ électrique transitoire, font de nos jours de la THz-TDS un outil fondamental en spectroscopie. De plus, l'utilisation du déclenchement optique contribue à éliminer le bruit de fond thermique, ce qui rend possible l'opération de ces systèmes à température ambiante tout en maintenant un rapport signal sur bruit élevé.

#### II.4.2 Génération et détection des impulsions THz

L'excitation de matériaux non linéaires à partir d'impulsions laser femtosecondes représente actuellement la méthode privilégiée pour générer le signal THz. Les sources et les détecteurs THz basés sur cette méthode peuvent être divisés selon deux catégories : (i) les antennes photoconductrices (AP), développées suite aux travaux sur les antennes dipolaires hertziennes [155] et sur la génération d'impulsions électriques à partir de lignes à transmission [156] et (ii) les matériaux optiques non linéaires (MONL), développés suite aux travaux sur la génération THz via la rectification optique (RO) dans un MONL [157] [158] et sur la détection THz via l'échantillonnage électro-optique (EEO) [159].

Le principe de fonctionnement des AP est basé sur la création d'un photocourant via l'accélération des porteurs de charge. Ces porteurs de charge sont générés par une impulsion laser ultracourte qui est incidente entre deux électrodes polarisées déposées à la surface d'un cristal semi-conducteur (Fig. II-12(a)). [160] Ce photocourant varie dans le temps et agit comme une source en générant une impulsion THz qui est proportionnelle à :

$$E_{\text{THz}}(t) \propto \frac{\partial J}{\partial t} \propto E_b \frac{dn(t)}{dt} \quad (\text{II-4})$$

où  $E_{\text{THz}}$  est le champ électrique THz,  $E_b$  est le champ de polarisation de l'antenne,  $J$  est le photocourant et  $n(t)$  est la densité de porteurs de charges.

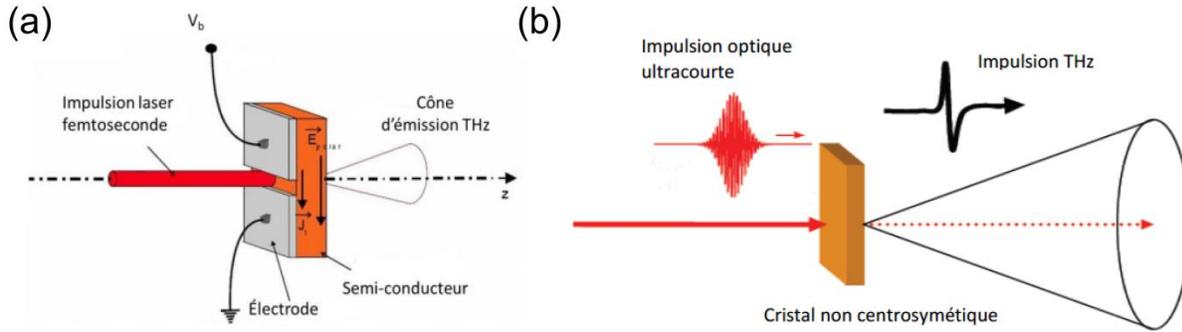


Figure II-12 : Schéma du principe de génération THz à partir : (a) d'une antenne photoconductrice; (b) du redressement optique dans un cristal optique non linéaire

Les électrodes sont généralement séparées de quelques dizaines de micromètres, alors que la tension de polarisation est de l'ordre de  $\sim 10$  V, ce qui correspond à l'application d'un champ de polarisation de l'ordre de  $\sim 10$  kV/cm entre les électrodes. Plusieurs paramètres influencent la forme temporelle et le spectre en fréquence de la radiation THz générée à partir de cette méthode, soit la durée et la fluence de l'impulsion pompe [161], la masse effective électronique du cristal semi-conducteur [162] ainsi que la forme et la longueur des antennes [163]. Il est donc préférable d'utiliser un cristal semi-conducteur possédant une haute mobilité électronique et une grande rigidité diélectrique (GaAs, InP ou Si/saphir, par exemple). [157] [164] Les AP peuvent également être utilisées pour la détection THz via le processus inverse appelé échantillonnage photoconductif (EP). Dans ce cas, le photocourant est induit par les porteurs de charge lorsque la radiation THz est incidente sur les AP.

La rectification optique dans un MONL consiste à induire une différence de fréquence entre les diverses composantes spectrales de l'impulsion laser femtoseconde qui traverse un cristal non linéaire. Cela est rendu possible par la nature non centrosymétrique du cristal utilisé, qui possède un coefficient non linéaire d'ordre deux élevé (GaAs et ZnTe d'orientation (110), par exemple) (Fig. II-12(b)). Les oscillations rapides du champ électrique sont ainsi redressées et forment l'impulsion THz. Le champ THz émis par RO est donc proportionnel à la polarisation non linéaire d'ordre deux du cristal [165] :

$$P(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} P_i^{(2)}(\Omega) e^{-i\Omega t} d\Omega \quad (\text{II-5})$$

$$P_i^{(2)}(\Omega) = \sum_{j,k} \varepsilon_0 \chi_{i,j,k}^{(2)}(\Omega = \omega_1 - \omega_2) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} E_j(\omega_1 = \Omega + \omega_2) E_k(\omega_2) d\omega_2 \quad (\text{II-6})$$

où  $\chi_{i,j,k}^{(2)}$  est le tenseur d'ordre deux de la susceptibilité non linéaire pour la différence de fréquence  $\Omega = \omega_1 - \omega_2$ ,  $E_j(\omega_1)$  et  $E_k(\omega_2)$  sont les amplitudes des composantes spectrales de l'impulsion laser,  $i,j,k$  sont les indices factices des directions  $x,y,z$  qui représentent les axes du système cristallographique et  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide. Puisqu'une polarisation dépendante du temps constitue une source de rayonnement électromagnétique, le champ électrique rayonné en champ lointain est proportionnel à la dérivée seconde de la polarisation en fonction du temps :

$$E_{THz}^{rad} \propto \frac{\partial^2 P(t)}{\partial t^2} \quad (\text{II-7})$$

La RO étant un phénomène d'optique non linéaire, l'énergie des impulsions THz dépend de façon quadratique de l'intensité du laser. [166] La forme temporelle de l'impulsion et sa largeur de bande sont principalement influencées par deux facteurs : (i) l'accord de phase entre l'impulsion pompe et le champ THz généré et (ii) la largeur de bande de l'impulsion pompe. Cet accord de phase influence fortement l'efficacité du processus de RO et, pour maximiser celle-ci, la vitesse de groupe de l'impulsion laser et la vitesse de phase de l'onde THz doivent être en accord sur l'épaisseur totale du cristal. [167] De façon similaire aux AP, les MNLO peuvent également être utilisés pour détecter le rayonnement THz via l'EEO. L'avantage principal de ces deux techniques de détection réside dans le fait qu'elles permettent de mesurer le champ électrique THz de façon cohérente, ce qui fait en sorte que les propriétés diélectriques complexes des matériaux étudiés peuvent être déterminées sans avoir recours aux relations de Kramers-Kronig.

La détection cohérente par EEO ou EP du champ électrique THz requiert un montage de type pompe-sonde, où la sonde, qui correspond à l'impulsion laser femtoseconde ( $\sim 50$  fs), va tracer l'impulsion THz ( $\sim 1$  ps) en déterminant, à différents instants, la valeur du champ électrique THz (Fig. II-13). La variation du délai temporel entre les ondes optique et THz permet alors de recouvrir toute la forme de l'onde THz, qui est reconstituée en assemblant les différentes mesures. La limite de la résolution temporelle de l'onde THz ainsi reconstituée est donc fixée par la durée de l'impulsion sonde.

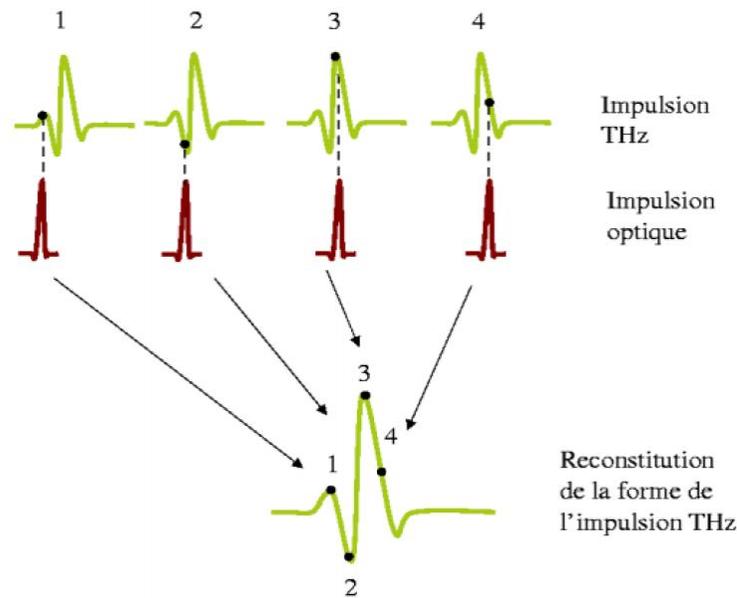


Figure II-13 : Schéma du principe de la technique d'échantillonnage pour la détection THz

Le principe de la détection d'impulsions THz par EEO repose sur l'effet réciproque du RO (effet Pockels), c'est-à-dire sur l'influence d'un champ électrique statique ou variable sur les propriétés diélectriques d'un cristal. En effet, cette méthode tire profit du fait que la présence d'une onde THz dans le cristal EO induit une biréfringence qui est à l'origine du changement de la polarisation du faisceau sonde traversant le cristal, changement qui est proportionnel au champ THz, la mesure de ce changement de polarisation en fonction du temps permet de déterminer l'amplitude et la phase du champ électrique de l'impulsion THz. Une détection efficace requiert donc l'utilisation d'un cristal possédant un coefficient électro-optique élevé de même qu'une faible différence entre les vitesses

de propagation des impulsions sonde et THz. Parmi les nombreux cristaux non linéaires qui peuvent être utilisés pour la génération et la détection THz (GaAs, GaSe, CdTe, ZnTe et ZnCdTe, par exemple), le ZnTe est le plus couramment utilisé puisqu'il représente un bon compromis entre un accord de phase favorable avec les systèmes laser Ti:Saphir ( $\lambda = 800$  nm), qui sont généralement utilisés pour générer les impulsions ultracourtes, et un coefficient électro-optique élevé, et ce, pour  $f < 5$  THz. [161]

En l'absence de champ THz, la polarisation linéaire de l'impulsion du faisceau sonde demeure identique après sa propagation à travers le cristal EO. Toutefois, lorsqu'une impulsion THz se propage de façon colinéaire à l'impulsion sonde, cette dernière induit une biréfringence qui provoque un changement de la polarisation linéaire du faisceau sonde. La polarisation de l'impulsion sonde est ensuite transformée en polarisation circulaire à sa sortie du cristal à l'aide d'une lame quart d'onde ( $\lambda/4$ ). L'impulsion sonde est finalement séparée en ses composantes parallèle (s) et perpendiculaire (p) à l'aide d'un prisme de Wollaston et ces deux composantes sont imagées sur un système de deux photodiodes en mode balancé (Fig. II-14(a)). L'impulsion sonde qui a traversé le cristal en l'absence de champ THz étant polarisée circulairement, les intensités de ses composantes s et p sont identiques, ce qui donne une différence de signal nulle entre les photodiodes. Cependant, dans le cas où l'impulsion THz se propage de façon colinéaire à l'impulsion sonde, il y a un changement de polarisation du faisceau sonde de linéaire à elliptique après transformation à la sortie du cristal. Celle-ci cause donc une variation d'intensité entre les composantes s et p de la polarisation et produit un signal différent sur chaque photodiode. Le champ électrique THz est donc détecté via un échantillonnage qui s'effectue en faisant varier le délai de l'impulsion sonde par rapport au champ électrique THz.

La méthode de l'EP permet, de la même façon que pour l'EEO, de reconstituer la forme de l'impulsion THz à partir d'une AP qui est identique à celle employée pour la génération THz mais qui n'est pas polarisée. Pour ce faire, l'impulsion sonde est focalisée dans l'espace inter-électrode de l'antenne (Fig. IV-14(b)) et les photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de bande interdite du cristal semi-conducteur sont

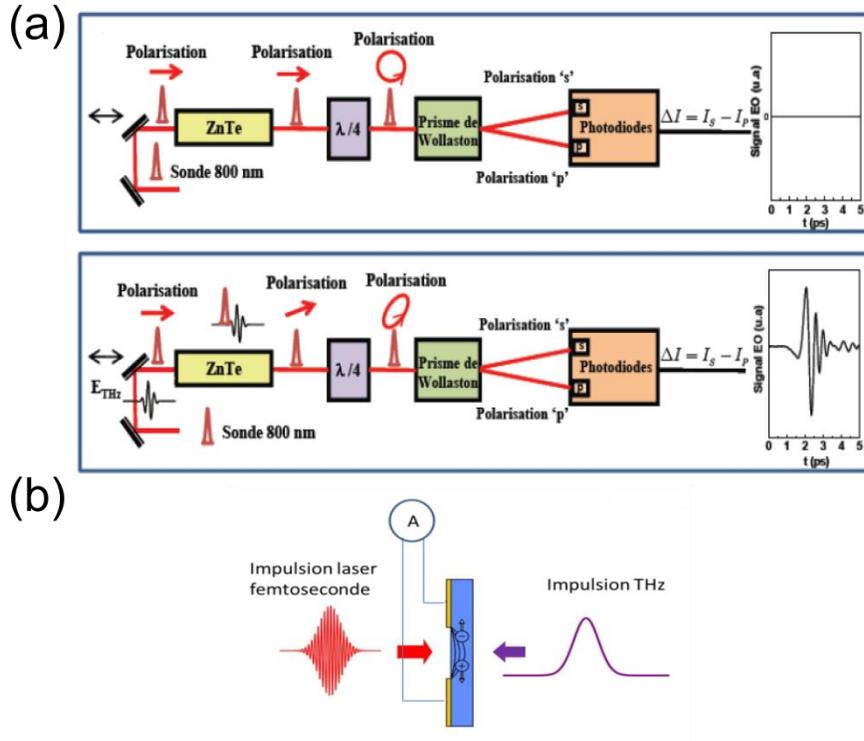


Figure II-14 : Schéma du principe de l'échantillonnage de type : (a) électro-optique dans un cristal de ZnTe; (b) photoconductif pour la détection THz

ainsi absorbés par le matériau. Des porteurs de charge libres sont donc créés dans la bande de conduction, ce qui cause une augmentation de la conductivité surfacique du cristal. Le champ électrique THz cause une accélération de ces porteurs de charge et contribue à la création du photocourant qui est détecté aux bornes de l'antenne. Ce photocourant est proportionnel au champ électrique THz et à la densité de porteurs de charge. L'impulsion THz peut donc être reconstituée via le produit de la convolution de la conductivité de l'antenne ( $\sigma_s$ ), telle qu'induite par l'impulsion sonde, et le champ électrique THz ( $E_{THz}$ ) :

$$J_s(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_s(t - t') E_{THz}(t') dt' \quad (II-8)$$

où  $J_s$  est le photocourant surfacique et  $t$  est le délai entre le moment où les impulsions sonde et THz sont incidentes sur l'antenne. La forme temporelle de la conductivité, qui est liée aux caractéristiques du cristal semi-conducteur de l'AP, de même que les caractéristiques de l'impulsion sonde influencent donc fortement la forme de l'impulsion

THz détectée. Pour limiter cette influence de la conductivité, il est préférable d'utiliser un matériau qui possède un temps de recombinaison des charges très court. Le GaAs basse température est le matériau actuellement privilégié pour la fabrication des AP avec une durée de vie des porteurs de charge inférieure à 0.5 ps. [168]

### **II.4.3 Spectroscopie THz dans le domaine temporel (THz-TDS)**

Comme pour la majorité des techniques de spectroscopie, la radiation nécessaire à la THz-TDS est tout d'abord générée, émise, puis dirigée à travers l'échantillon à analyser pour enfin être détectée. Le spectre de transmission de l'échantillon est, par la suite, comparé avec un spectre de référence obtenu en l'absence d'échantillon. La THz-TDS étant effectuée dans le domaine temporel, elle requiert un système de détection de l'impulsion temporel cohérent.

Dans un montage typique de THz-TDS (Fig. II-15), la synchronisation de l'émission et de la détection des impulsions THz se fait via l'activation des antennes émettrice et réceptrice à l'aide de la même impulsion laser. Une lame séparatrice divise tout d'abord le faisceau laser en deux, un premier faisceau est envoyé vers l'émetteur pour la génération des impulsions THz, alors que le second est dirigé vers le détecteur. La différence de chemins optiques entre ces deux faisceaux est modifiée à partir d'une ligne à retard, ce qui permet de contrôler le décalage temporel nécessaire pour échantillonner l'impulsion THz. Le vibreur a essentiellement le même rôle que la ligne à retard, sauf que celui-ci est utilisé pour obtenir un tracé rapide (quelques secondes) de l'impulsion THz sur un oscilloscope. En effet, sa vitesse de déplacement est beaucoup plus rapide que celle de la ligne à retard puisqu'elle est contrôlée par une membrane reliée à un générateur de fréquence. Cette partie du montage est principalement utilisée pour positionner et aligner adéquatement les antennes, après quoi la position du vibreur est fixée.

Le rayonnement THz généré par l'AP émettrice est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une première lentille et le signal transmis est dirigé sur l'antenne réceptrice à l'aide d'une seconde lentille. L'échantillon à analyser peut, au besoin, être introduit dans un

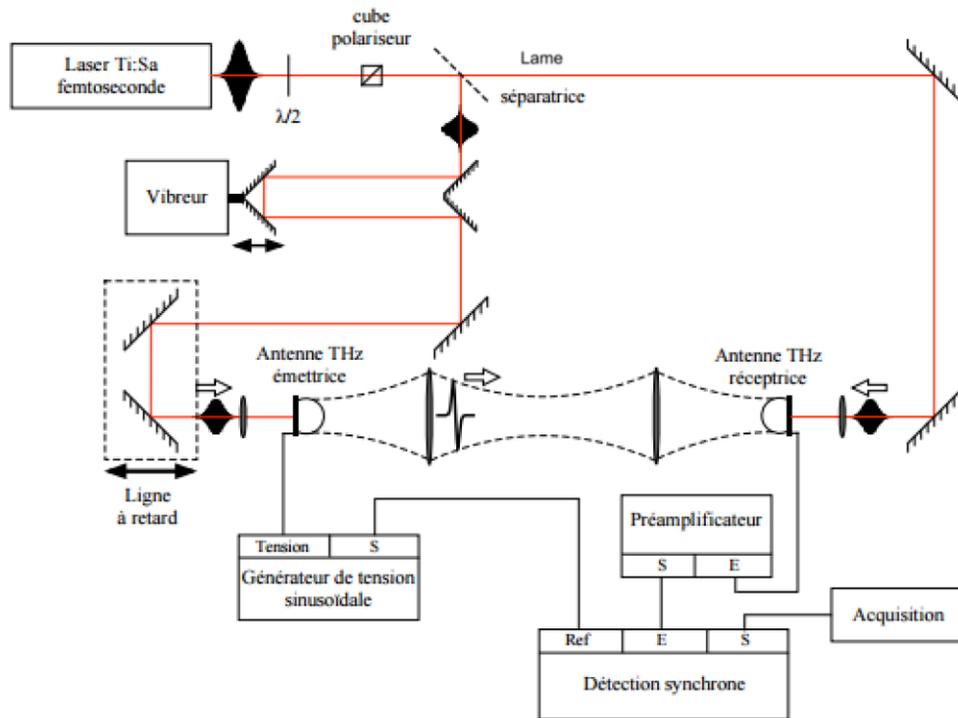


Figure II-15 : Schéma d'un montage de spectroscopie THz dans le domaine temporel

cryostat afin d'effectuer des mesures en fonction de la température. Ce cryostat peut également être déplacé de façon à ce que le faisceau THz passe à travers l'échantillon ou la référence. De plus, l'ensemble du parcours effectué par le rayonnement THz est soit purgé à l'azote, soit maintenu sous vide, et ce, afin de limiter l'absorption du rayonnement THz par l'humidité de l'air. Le ratio signal sur bruit d'un système de spectroscopie étant faible, un amplificateur à détection synchrone est utilisé avec un hacheur optique, ce qui permet d'enregistrer successivement les signaux en absence (référence) et en présence (signal THz) de rayonnement THz. Lors du traitement des données, l'impulsion référence reconstituée est soustraite à celle du signal THz, de façon à ce que l'impact des sources de bruit est grandement réduite. L'introduction d'un préamplificateur de courant entre l'antenne réceptrice et l'amplificateur à détection synchrone permet par ailleurs d'optimiser la qualité des mesures. Un système d'acquisition (LabVIEW™) permet de contrôler la détection synchrone et la ligne à retard et les mesures sont traitées à partir du logiciel Origin©.

#### II.4.4 Analyse des mesures de spectroscopie THz

Une mesure de THz-TDS consiste à enregistrer le signal correspondant à la forme temporelle du champ électrique de l'impulsion électromagnétique THz. Lorsque celle-ci traverse l'échantillon, la réponse linéaire du matériau à cette excitation est déterminée. L'information sur la fonction diélectrique du matériau est ainsi contenue dans la forme de l'impulsion THz transmise. La comparaison des amplitudes et des positions temporelles des impulsions transmise et de référence permet d'estimer l'absorption moyenne et l'indice de réfraction à partir de l'atténuation du signal et du délai entre ces impulsions. Pour obtenir précisément la dépendance en fréquence de la fonction diélectrique complexe du matériau, il est toutefois nécessaire de transférer ces informations dans le domaine spectral. L'impulsion THz étant un paquet d'onde qui inclut un large spectre de fréquence, l'information spectrale contenue dans cette impulsion est obtenue à partir de sa transformée de Fourier dans le domaine temporel ( $E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} E(t) dt$ ). Cette opération permet de séparer le paquet d'ondes en ses deux composantes élémentaires, soit l'amplitude et la phase.

Pour une onde plane électromagnétique monochromatique de fréquence  $\omega$  qui se propage selon l'axe  $z$  dans un milieu possédant une constante diélectrique complexe  $\tilde{n} = n + i\kappa$  avec  $n$ , l'indice de réfraction, et  $\kappa$ , le coefficient d'extinction, le champ électrique en fonction du temps est donné par :

$$E(z, t) = E_0 \exp \left[ i \left( \omega t + \frac{\tilde{n}\omega}{c} z \right) \right] = E_0(t) \exp \left[ i \frac{n\omega}{c} z \right] \cdot \exp \left[ \frac{-\kappa\omega}{c} z \right] \quad (\text{II-9})$$

où  $E_0(t) = E_0 e^{i\omega t}$  représente le champ électrique THz avant sa propagation à travers le milieu et  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide. Cette équation est constituée d'un terme qui représente les oscillations de l'onde se propageant dans le temps et d'un terme qui décroît exponentiellement à cause de l'absorption dans le milieu. Puisque l'impulsion temporelle THz consiste en un spectre continu en fréquence, sa représentation dans le domaine spectral peut également être utilisée. Pour ce faire, une impulsion se propageant à travers un milieu diélectrique d'épaisseur  $d$  est considérée.

L'absorption et la dispersion dans ce milieu modifient le champ THz de l'impulsion et ce dernier est exprimé en fonction de la fréquence après propagation dans le milieu par :

$$E(\omega) = E_0 \exp \left[ i \frac{n(\omega)\omega}{c} d \right] \cdot \exp \left[ -\frac{\kappa(\omega)\omega}{c} d \right] \quad (\text{II-10})$$

Pour une impulsion qui traverse l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  à incidence normale et en supposant des interfaces planes sans diffusion, l'amplitude du coefficient de transmission est donné par [169] :

$$T_{1 \rightarrow 2} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (\text{II-11})$$

Les pertes reliées à la réflexion aux deux interfaces de l'échantillon, en considérant que le milieu 1 est l'air ( $n_1 = 1$ ), sont obtenues en multipliant  $E(\omega)$  par un facteur  $T = T_{1 \rightarrow 2} \cdot T_{2 \rightarrow 1}$  (Fig. II-16) :

$$T = \frac{4n(\omega)}{(n(\omega)+1)^2} \quad (\text{II-12})$$

pour obtenir :

$$E_{éch}(\omega) = E_0(\omega) T \exp \left[ i n(\omega) \omega \frac{d}{c} \right] \cdot \exp \left[ -\kappa(\omega) \omega \frac{d}{c} \right] \quad (\text{II-13})$$

Pour l'échantillon de référence et une propagation dans le vide ( $n = 1, \kappa = 0$ ), le champ électrique est donné par :

$$E_{réf}(\omega) = E_0(\omega) \exp \left[ i \omega \frac{d}{c} \right] \quad (\text{II-14})$$

En divisant le champ électrique correspondant à l'échantillon par celui représentant la référence, l'expression suivante est obtenue :

$$\frac{E_{\acute{e}ch}(\omega)}{E_{r\acute{e}f}(\omega)} = Ae^{i\varphi} = \frac{4n(\omega)}{(n(\omega)+1)^2} \exp\left[-\kappa(\omega)\omega \frac{d}{c}\right] \cdot \exp\left[i(n(\omega) - 1)\omega \frac{d}{c}\right] \quad (\text{II-15})$$

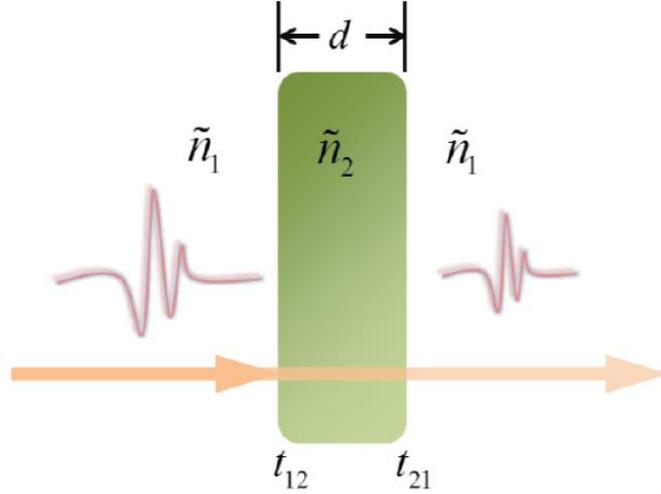


Figure II-16 : Schéma d'une expérience de THz-TDS en transmission

L'indice de réfraction du milieu diélectrique est alors directement déduit à partir de la phase  $\varphi$  et est donné par :

$$n = n(\omega) = 1 + \frac{\varphi c}{\omega d} \quad (\text{II-16})$$

alors que l'indice complexe  $\kappa$  est obtenu à partir de l'amplitude  $A$  et est exprimé par :

$$\kappa(\omega) = -\frac{c}{\omega d} \ln\left(\frac{(n(\omega)+1)^2}{4n(\omega)} A\right) \quad (\text{II-17})$$

Le coefficient d'absorption, qui est souvent utilisé pour décrire les pertes dans un milieu, est donné par :

$$\alpha(\omega) = 2 \frac{\kappa(\omega)\omega}{c} = -\frac{2}{d} \ln\left(\frac{(n(\omega)+1)^2}{4n(\omega)} A\right) \quad (\text{II-18})$$

Le passage de l'impulsion THz dans le milieu diélectrique cause généralement une modification de sa forme temporelle, qui se traduit par l'introduction d'un délai et par la réduction de son amplitude par rapport à l'échantillon de référence. Les propriétés diélectriques des matériaux peuvent non seulement être décrites par leur indice de

	Indice de réfraction	Fonction diélectrique	Conductivité
$\tilde{n}(\omega)$	$\tilde{n} = n + i\kappa$	$\varepsilon_1 = n^2 + \kappa^2$ $\varepsilon_2 = 2n\kappa$	$\sigma_1 = 2\varepsilon_0\omega n\kappa$ $\sigma_2 = (\varepsilon_\infty - n^2 + \kappa^2) \varepsilon_0\omega$
$\tilde{\varepsilon}(\omega)$	$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_2}{2}}$ $\kappa = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_2}{2}}$	$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$	$\sigma_1 = \varepsilon_0\omega\varepsilon_2$ $\sigma_2 = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_1) \varepsilon_0\omega$
$\tilde{\sigma}(\omega)$	$n = \sqrt{\sqrt{\left(\varepsilon_\infty - \frac{\sigma_2}{\varepsilon_0\omega}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_1}{\varepsilon_0\omega}\right)^2} + \frac{\varepsilon_\infty}{2} - \frac{\sigma_2}{2\varepsilon_0\omega}}$ $\kappa = \sqrt{\sqrt{\left(\varepsilon_\infty - \frac{\sigma_2}{\varepsilon_0\omega}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_1}{\varepsilon_0\omega}\right)^2} - \frac{\varepsilon_\infty}{2} + \frac{\sigma_2}{2\varepsilon_0\omega}}$	$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{\sigma_2}{\varepsilon_0\omega}$ $\varepsilon_2 = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_0\omega}$	$\tilde{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$

Tableau II-1 : Relations entre l'indice de réfraction, la fonction diélectrique et la conductivité

réfraction complexe, mais également à partir de leur fonction diélectrique complexe  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ , utilisée pour décrire le comportement des phonons dans un matériau par exemple, ou de leur conductivité complexe  $\tilde{\sigma}(\omega)$ , employée, entre autres, pour étudier les matériaux conducteurs et les transitions de phase d'isolant à métal. Il existe des

relations qui permettent la conversion entre ces trois quantités (Tableau II-1), où  $\varepsilon_\infty$  est la permittivité à haute fréquence.

#### II.4.5 Épaisseur de peau

L'épaisseur de peau ( $\delta(\omega)$ ), qui est une longueur caractéristique communément employée pour décrire l'atténuation des ondes électromagnétiques dans un métal, est définie comme la distance nécessaire pour que le champ correspondant à cette onde soit réduit d'un facteur 1/e :

$$\delta(\omega) = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} = \sqrt{\frac{1}{\mu_0\mu_r\pi\sigma v}} \quad (\text{II-19})$$

où  $v = \omega/2\pi$  et  $\mu = \mu_0\mu_r$ , avec  $\mu_0$  la perméabilité du vide et  $\mu_r$  la perméabilité relative du matériau, qui est  $\mu_r = 1$  pour les matériaux non magnétiques. L'épaisseur de peau peut donc être estimée à partir de la conductivité du matériau.

### II.5 Méthode d'analyse et modèles de la conductivité complexe THz

#### II.5.1 Équations de Fresnel pour un film mince conducteur sur un substrat

Des réflexions surviennent à l'interface entre deux milieux lorsque leurs indices de réfraction respectifs sont différents ( $n_1 \neq n_2$ ), de façon similaire à celles d'un signal électrique qui se propage d'une ligne de transmission d'impédance  $Z_1$  à une ligne d'impédance  $Z_2$ . Il est donc approprié, pour décrire la propagation d'une onde dans un milieu inhomogène, d'utiliser cette analogie. Ainsi, l'impédance d'une onde électromagnétique qui se propage dans un milieu est donnée par le ratio des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique [170] :

$$Z = \frac{E_t}{H_t} = \frac{Z_0}{\tilde{n}} \quad (\text{II-20})$$

où  $Z = \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0} = 377\Omega$  est l'impédance du vide, avec  $\varepsilon_0$  et  $\mu_0$  qui représentent respectivement la permittivité et la perméabilité du vide,  $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}}$  est l'indice de

réfraction complexe du milieu et  $\tilde{\epsilon}$  est sa fonction diélectrique complexe. Pour un film mince d'épaisseur  $d$  avec une conductivité complexe  $\tilde{\sigma}$ , le champ électrique transverse  $E$  induit une densité de courant  $j = E\tilde{\sigma}$ . Pour  $d \ll \delta$ , où  $\delta$  est l'épaisseur de peau du film,  $j$  est considéré uniforme à travers le film et  $J = jd$ . Les conditions aux frontières entre les deux milieux requièrent que les composantes tangentielles du champ électrique soient continues de part et d'autre du film et que celles du champ magnétique soient discontinues d'une valeur égale au courant de surface. [171] L'impédance d'un film mince ( $Z_f$ ) est donc donnée par [172] :

$$Z_f = \frac{E}{H_1 - H_2} \approx \frac{E}{J} = \frac{1}{\tilde{\sigma}d} \quad (\text{II-21})$$

où  $H_1$  et  $H_2$  sont les champs magnétiques des deux côtés du film. Dans le circuit équivalent, la couche mince conductrice séparant deux milieux correspond à une impédance additionnelle qui dérive le courant de la ligne. Dans ce cas, le courant de surface du film correspond à celui qui circule à travers l'impédance de dérivation  $Z_f$ , qui est en parallèle avec l'impédance du milieu derrière le film  $Z_2$ . Ces deux impédances sont combinées afin de déterminer l'impédance de charge  $Z_L = (1/Z_f) + (1/Z_2)$ . À l'interface, le champ est en partie réfléchi et les amplitudes des coefficients de réflexion  $\tilde{r}$  et de transmission  $\tilde{t}$  sont données par :

$$\tilde{r} = \frac{Z_L - Z_1}{Z_L + Z_1} = \frac{n_1 - n_2 - Z_0 \tilde{\sigma} d}{n_1 + n_2 + Z_0 \tilde{\sigma} d} \quad \text{et} \quad \tilde{t} = \frac{2Z_L}{Z_L + Z_1} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2 + Z_0 \tilde{\sigma} d} \quad (\text{II-22})$$

où  $Z_L$  est exprimé en fonction de  $Z_f$  et  $Z_2$  et où les expressions des impédances individuelles (Éq. II-20 et II-21) ont été utilisées. Ainsi, lorsque  $d \rightarrow 0$ , les équations de Fresnel qui déterminent les coefficients de réflexion et de transmission à l'interface entre deux milieux diélectriques sont obtenues. En considérant que l'indice de réfraction de l'air (milieu 1) est  $n_1 = 1$  et que celui du substrat  $N$  est essentiellement réel, l'expression de la transmission à travers une couche mince conductrice (formule de Tinkham) est obtenue [173] :

$$\tilde{t}_f = \frac{2}{N+1+Z_0\tilde{\sigma}(\omega)d} \quad (\text{II-23})$$

Cette équation est valide dans la limite où  $d \ll \lambda/n$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde, ou, de façon similaire, dans la limite où  $\frac{n\omega d}{c} \ll 1$ . Les réflexions internes dans la couche peuvent ainsi être négligées. À partir de l'équation du coefficient de transmission du substrat  $t_s = \frac{2}{N+1}$  (Eq. II-11), la fonction de transmission complexe d'un film conducteur déposé sur un substrat par rapport à celle de la référence (substrat) est donc donnée par [174] :

$$\tilde{T}(\omega) = \frac{t_{f+s}}{t_s} = \frac{\tilde{E}_{f+s}(\omega)}{\tilde{E}_s(\omega)} = \frac{N+1}{N+1+Z_0\tilde{\sigma}(\omega)d} \quad (\text{II-24})$$

où  $\tilde{E}_{f+s}(\omega)$  et  $\tilde{E}_s(\omega)$  représentent respectivement l'amplitude complexe du champ électrique transmis à travers le système film+substrat et le substrat. En utilisant la forme polaire de la fonction de transmission complexe, les parties réelle et imaginaire de la conductivité complexe, exprimées en fonction de l'amplitude  $|\tilde{T}(\omega)| = \frac{\tilde{E}_{f+s}(\omega)}{\tilde{E}_s(\omega)}$  et de la phase  $\varphi(\omega) = \theta_{f+s} - \theta_s$ , sont données par :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{N+1}{Z_0d} \left[ \frac{1}{|\tilde{T}(\omega)|} \cos(\varphi) - 1 \right] \quad (\text{II-25})$$

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{N+1}{Z_0d} \left[ \frac{1}{|\tilde{T}(\omega)|} \sin(\varphi) \right] \quad (\text{II-26})$$

La plage de fréquence et de conductivité pour laquelle l'équation de la fonction de transmission complexe est valide est déterminée à partir de deux critères, soit l'épaisseur optique négligeable et la conductivité élevée. Tout d'abord, le critère d'épaisseur optique négligeable impose que les relations  $\frac{n\omega d}{c} \ll 1$  et  $\frac{\kappa\omega d}{c} \ll 1$  soient toutes deux satisfaites. [175] Deuxièmement, l'approximation qui permet de négliger la contribution du réseau  $\varepsilon_L(\omega)$  dans le calcul de la permittivité complexe d'un film mince :

$$\varepsilon(\omega) + 1 = \varepsilon_L(\omega) + \frac{i\tilde{\sigma}(\omega)}{\omega\varepsilon_0} + 1 \approx \frac{i\tilde{\sigma}(\omega)}{\omega\varepsilon_0} + 1 \quad (\text{II-27})$$

nécessite que sa conductivité soit très élevée. Ce critère est relié à la définition même d'un film mince, qui stipule qu'un film est trop mince pour être mesuré lorsqu'il ne peut plus être distingué par rapport à la mesure de référence à l'intérieur de l'incertitude relié à cette mesure. Un film est donc considéré comme étant trop mince pour être mesuré lorsque la déviation standard de son indice de réfraction et de son coefficient d'extinction est plus grande que la différence entre les indices de réfraction et les coefficients d'extinction du film et de la référence. Le critère suivant est ainsi dérivé à partir de ces considérations [176] :

$$\frac{\omega d}{c} \Delta n(\omega) < \sqrt{\frac{2}{N}} S_{\text{arg}(E_{\text{ref}})}(\omega) \quad (\text{II-28})$$

où  $\Delta n(\omega)$  est la différence entre les indices de réfraction réels du film et de la référence,  $N$  est le nombre de mesures et  $S_{\text{arg}(E_{\text{ref}})}$  est la déviation standard dans la phase du spectre de la référence. Le critère de conductivité élevée n'est donc plus respecté lorsque cette relation est satisfaite.

## II.5.2 Modélisation de la conductivité et formalisme de Drude-Smith

La réponse linéaire des porteurs de charge libres et liés à un champ électrique dans un matériau peut être entièrement décrite à partir de la conductivité complexe en fonction de la fréquence. Plusieurs modèles théoriques, dont certains sont basés sur la théorie cinétique des gaz et le mouvement d'oscillateurs harmoniques, ont été développés pour modéliser cette conductivité optique dans les semi-conducteurs et les métaux.

### II.5.2.a Modèle de Drude

Le modèle le plus simple et le plus communément utilisé pour décrire la conductivité est le modèle de Drude. Celui-ci considère les porteurs de charge comme étant libres et formant un gaz presque uniforme, pour lequel les électrons subissent essentiellement

des collisions avec les ions selon un temps caractéristique de collisions  $\tau$ . Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les porteurs de charge sont accélérés et s'équilibrent avec une vitesse moyenne  $\vec{v}$ , alors que, lorsque le champ redevient nul, la vitesse moyenne diminue de façon exponentielle jusqu'à atteindre  $\vec{v} = 0$ . En présence d'un champ électrique, le mouvement des porteurs de charge est décrit par :

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -m \frac{\vec{v}}{\tau} - e\vec{E}(t) \quad (\text{II-29})$$

et caractérisé par une densité de courant  $\vec{J} = -ne\vec{v}$ , où  $n$  et  $m$  sont respectivement la densité et la masse des porteurs de charge et  $e$  est la charge électrique élémentaire. Pour un champ en courant continu (DC pour *Direct Current*) statique ( $\frac{d\vec{v}(t)}{dt} = 0$ ), la conductivité devient :

$$\sigma_{DC} = \frac{\vec{J}}{\vec{E}} = \frac{ne^2\tau}{m} = \omega_p^2 \varepsilon_0 \tau \quad (\text{II-30})$$

où la fréquence plasma est définie par  $\omega_p^2 = ne^2/\varepsilon_0 m$ . La mobilité  $\mu$ , qui est un paramètre important dans le régime DC et qui correspond au ratio de la vitesse moyenne de dérive des porteurs de charge par rapport au champ électrique, est définie par  $\mu = \vec{v}/\vec{E} = e\tau/m$ . La conductivité DC est donc donnée par  $\sigma_{DC} = ne\mu$ . Pour un champ électrique en courant alternatif (AC pour *Alternative Current*) de fréquence  $\omega$ ,  $\vec{E}(t) = \text{Re}\{\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}\}$  et la solution à l'Éq. II-29 est de la forme  $\vec{v}(t) = \text{Re}\{\vec{v}(\omega)e^{-i\omega t}\}$ . Il en résulte que :

$$-i\omega\vec{v}(\omega) = -\frac{\vec{v}(\omega)}{\tau} - e\vec{E}(\omega) \quad (\text{II-31})$$

Sachant que  $\vec{J} = -ne\vec{v}$  et que  $\sigma(\omega) = \vec{J}/\vec{E}$  :

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = \sigma_{DC} \frac{1}{1+(\omega\tau)^2} + i\sigma_{DC} \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} = \frac{\sigma_{DC}}{1-i\omega\tau} = \frac{\omega_p^2 \varepsilon_0 \tau}{1-i\omega\tau} \quad (\text{II-32})$$

Dans les semi-conducteurs,  $\tau$  a généralement des valeurs de l'ordre de 10 à 100 fs, ce qui fait en sorte que le produit  $\omega\tau \sim 1$  dans le domaine de fréquence THz.

### **II.5.2.b Modèle de Drude-Smith**

Dans le modèle de Drude, les collisions sont supposées élastiques et isotropes. La quantité de mouvement est donc complètement aléatoire et, après chaque collision, la quantité de mouvement initiale des porteurs de charge n'est pas gardée en mémoire. Cette hypothèse permet de décrire adéquatement des systèmes ordonnés tels que des métaux et des semi-conducteurs. Il existe toutefois des systèmes désordonnés, comme les systèmes de type « percolatif » [177], ou encore les nanomatériaux qui possèdent une transition de phase d'isolant à métal [178], pour lesquels la conductivité dévie fortement de ce modèle simplifié. Ces systèmes montrent en effet : (i) une diminution de la partie réelle de la conductivité ( $\sigma_1(\omega)$ ) à basse fréquence; (ii) la présence d'un pic à une fréquence non nulle pour  $\sigma_1(\omega)$  et (iii) une valeur négative dans la partie imaginaire de la conductivité ( $\sigma_2(\omega)$ ). Cela est caractéristique d'une réponse de type capacitive plutôt qu'une réponse de type inductive telle qu'elle est typiquement obtenue à partir du modèle de Drude.

Plusieurs modèles ont été développés afin d'analyser et de modéliser la conductivité de ces systèmes désordonnés [179] [180], notamment à partir de la théorie du milieu effectif. L'utilisation de cette théorie est suggérée par la présence de différentes phases spatialement séparées dans ces systèmes. Un manque de cohérence entre les résultats obtenus suite aux analyses effectuées à partir de cette théorie a toutefois été observé. Celui-ci provient de la difficulté qu'a celle-ci à modéliser adéquatement la conductivité à proximité de la transition de phase ou du seuil de percolation en utilisant simplement les constantes optiques des différentes phases. [181] Il peut en effet y avoir une différence importante entre les propriétés de ces phases telles qu'elles sont mesurées

exclusivement pour les phases isolante et métallique, par exemple, et celles mesurées près de la transition de phase, au moment où l'une des deux phases se forme et que les deux phases coexistent.

Une meilleure description de ces systèmes, où le désordre peut résulter en une localisation des porteurs de charge, a été proposée à partir de modèles de conductivité dérivés du modèle de Drude. [182] Ceux-ci décrivent principalement une réponse de type inductive et possèdent deux particularités : (i)  $\sigma_1(\omega)$  diminue lorsque la fréquence augmente et (ii)  $\sigma_2(\omega)$  est positif et maximal près de la fréquence qui correspond au taux de collision  $\Gamma = 1/\tau$ . [183] Ces modèles ne peuvent toutefois pas modéliser adéquatement la réponse capacitive observée à basse fréquence, qui est caractérisée par une conductivité réelle qui augmente avec la fréquence et une conductivité imaginaire négative. Dans ce cas particulier, l'effet local des champs présents à une échelle inférieure à la longueur d'onde utilisée pour sonder la matière commence à jouer un rôle significatif. Ainsi, la réponse de la conductivité effective du milieu diffère de la conductivité microscopique des nanoparticules.

Pour ce type de nanomatériaux, qui inclut les matériaux possédant une transition de phase d'isolant à métal et différents systèmes conducteurs nanostructurés, le modèle de Drude-Smith a permis de modéliser avec succès le comportement observé pour la conductivité complexe en fonction de la fréquence dans le domaine THz. [153] [184] [185] [186] Ce modèle est une généralisation du modèle de Drude dans lequel un terme est introduit dans l'équation de la conductivité afin de tenir compte de la nature anisotrope de la diffusion des porteurs de charge. Il y a donc incorporation d'un effet de mémoire par rapport à la diffusion et la conductivité est alors donnée par [187] :

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \varepsilon_0 \tau}{1 - i\omega\tau} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{(1 - i\omega\tau)^n} \right] \quad (\text{II-33})$$

où  $c_n$  est le paramètre qui décrit la persistance de la vitesse des porteurs de charge après la  $n$ ème collision. En général, seul le premier terme de la somme est considéré, de sorte que  $c_n = 0$  pour  $n > 1$  et  $c_1 \equiv c$  avec  $-1 \leq c \leq 0$ . Cela signifie qu'une

seule collision est considérée comme étant anisotrope et que la quantité de mouvement n'est mémorisée que pour celle-ci. Le fait de négliger les termes d'ordre plus élevé est interprété comme étant le résultat d'une transition entre une première collision de type balistique vers des collisions subséquentes de type diffusives. [188] Ainsi, la conductivité est donnée par :

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \varepsilon_0 \tau}{[1+(\omega\tau)^2]^2} [1 + (\omega\tau)^2 + c(1 - \omega^2\tau^2)] + i \frac{\omega_p^2 \varepsilon_0 \tau^2 \omega}{[1+(\omega\tau)^2]^2} [1 + (\omega\tau)^2 + 2c] \quad (\text{II-34})$$

La variation du paramètre  $c$  modifie de façon importante le comportement en fonction de la fréquence des parties réelle et imaginaire de la conductivité (Fig. II-17). Le comportement typique prédit par le modèle de Drude est obtenu pour  $c = 0$ , alors que,

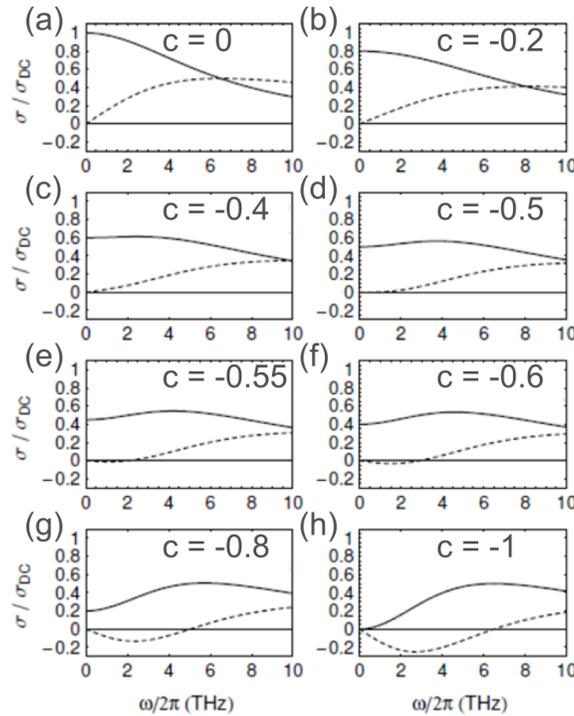


Figure II-17 : Parties réelle (ligne pleine) et imaginaire (ligne hachurée) de la conductivité complexe : (a) d'un métal (or) telles qu'elles sont obtenues à partir du modèle de Drude; (b)-(h) telles qu'elles sont obtenues à partir du modèle de Drude-Smith pour différentes valeurs du paramètre  $c$

lorsque  $c$  diminue, la conductivité réelle diminue à basse fréquence jusqu'à être totalement supprimée à  $\omega = 0$  pour  $c = -1$ . Ce phénomène est caractéristique d'un matériau isolant pour lequel il y a une forte localisation des porteurs de charge à basse fréquence. Cette réduction de  $\sigma_1(\omega)$  est accompagnée par un changement de signe de la pente de  $\sigma_2(\omega)$  à basse fréquence, celle-ci étant positive pour  $c > -0.5$  et négative pour  $c < -0.5$ .

Cette transition est attribuée à un changement dans la réponse des porteurs de charge au champ électrique alors que celle-ci passe d'inductive à capacitive. Elle met également en évidence la nature « percolative » du transport dans les matériaux qui présentent une transition de phase d'isolant à métal, au moment où les phases isolante et métallique coexistent, ou encore dans les systèmes conducteurs nanostructurés, lorsque les nanograins métalliques séparés spatialement grossissent pour éventuellement former un film continu. [178] Dans le modèle de Drude-Smith, la localisation des porteurs de charge est donc associée à deux paramètres : (i) le paramètre  $c$ , qui indique le degré de localisation et (ii)  $\tau$  qui dépend du nombre de collisions. [184] [189]

### ***II.5.2.c Diffusion des porteurs de charge***

En réponse à l'application d'un champ, les charges dans un semi-conducteur se mettent en mouvement et elles vont alors interagir et échanger de l'énergie et de la quantité de mouvement. Cette interaction se produit notamment avec les défauts dans la structure, les autres porteurs de charge et les phonons. Chacun de ces mécanismes possède un taux de diffusion qui lui est propre et contribue ainsi au taux de diffusion global tel qu'il est donné par la loi de Matthiessen.

Les défauts dans la structure sont dus à la rupture de la périodicité du réseau cristallin causée par la présence d'impuretés, qui peuvent être neutres ou ionisées. Les impuretés ionisées jouent un rôle plus important dans le processus de diffusion puisque les porteurs de charge peuvent interagir avec leur champ électrique. La diffusion avec les autres porteurs de charge peut être de natures diverses (électron-électron, électron-

trou, trou-trou ou encore électron/trou-plasmon). Parmi celles-ci, les interactions entre porteurs de charge de même nature ne modifient pas l'énergie et la quantité de mouvement totales, ce qui est toutefois le cas pour les interactions électron-trou, qui possèdent une nature similaire à celles entre les porteurs de charge et les impuretés. La diffusion avec les phonons est le mécanisme dominant à température ambiante puisque, dans ce cas, la contribution de la diffusion entre porteurs de charge est faible. Cette diffusion des porteurs de charge en mouvement dans la structure d'un semi-conducteur résulte de la déformation de celle-ci, ce qui modifie également sa structure de bande.

## **II.6 Spectroscopie THz résolue en temps (TRTS)**

### **II.6.1 Description de la technique**

La THz-TDS permet d'enregistrer le champ électrique THz mais elle ne fournit toutefois pas de résolution temporelle sur les phénomènes étudiés. Cette technique permet donc uniquement d'obtenir les propriétés statiques des matériaux. Il est toutefois possible de tirer avantage de la courte durée des impulsions THz générées ( $\sim 0.5$  ps) afin de développer un montage dans la configuration de type pompe-sonde, ce qui permet de réaliser des expériences de spectroscopie THz résolue en temps (TRTS). [190] L'efficacité de cette technique a contribué à son utilisation répandue comme outil de recherche pour sonder, à l'échelle de la picoseconde, la dynamique transitoire de la conductivité de plusieurs matériaux. [191] En effet, la faible énergie de l'impulsion THz ( $1 \text{ THz} = 48 \text{ K}$ ) permet de sonder la matière à des échelles d'énergie bien en deçà de la température ambiante. De plus, le fait que la détection soit de type cohérente rend ces impulsions THz idéales pour sonder la dynamique hors équilibre des systèmes qui possèdent une énergie caractéristique allant de  $\sim 0.4$  à  $12 \text{ meV}$ .

La technique TRTS, aussi connue sous l'appellation pompe optique-sonde THz (OPTH), a, jusqu'à présent, été utilisée afin d'étudier différents matériaux sous leur forme massive, incluant notamment des supraconducteurs [192], des semi-conducteurs [152], des isolants [193] de même que plusieurs matériaux nanostructurés tels que le CdSe [194], le  $\text{TiO}_2$  [195], le InP [196], le ErAs [197] et les nanotubes de carbone [198]. Le

libre parcours moyen, qui régit les propriétés du transport dans les semi-conducteurs, est typiquement de l'ordre de la dizaine à la centaine de nanomètres. Ceci fait en sorte que les semi-conducteurs, sous leur forme massive, se comportent différemment par rapport à ceux qui sont nanostructurés, pour lesquels les effets de la taille des structures amènent une augmentation du taux de diffusion ainsi que l'apparition de phénomènes de rétrodiffusion et de localisation des porteurs de charge.

Dans un montage de TRTS (Fig. II-18), un laser femtoseconde est d'abord utilisé pour exciter l'échantillon (pompe) vers un état hors équilibre. Puis, une impulsion THz est transmise à travers l'échantillon afin de sonder la photoconductivité induite. Le délai entre la pompe et la sonde est balayé de façon à pouvoir tracer les variations de la photoconductivité avec une résolution d'environ 0.5 ps, celle-ci étant en grande partie limitée par la largeur de l'impulsion THz. Par rapport au montage expérimental de

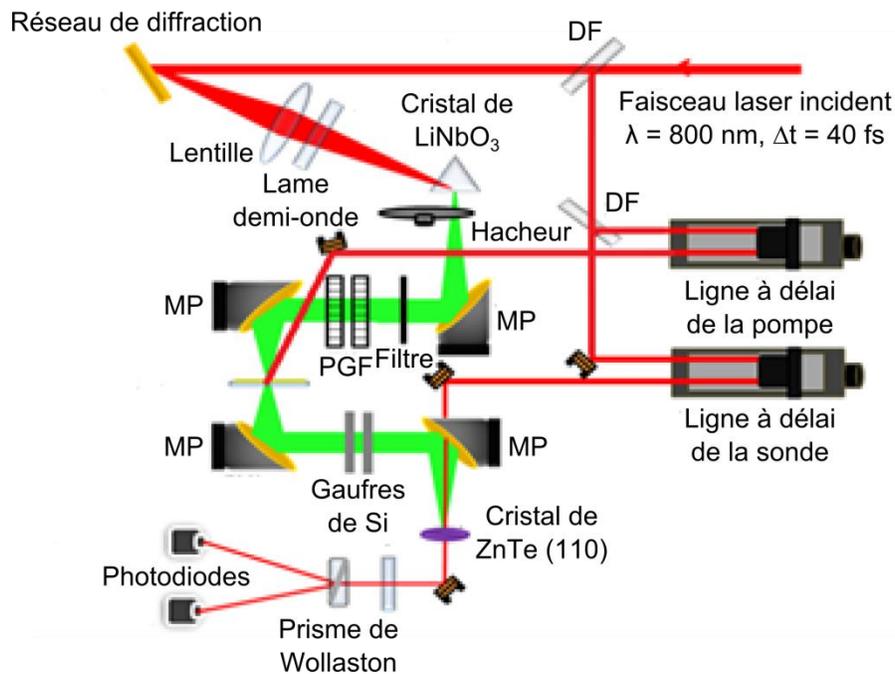


Figure II-18 : Schéma du montage expérimental de spectroscopie THz résolue en temps (Les abréviations DF, MP et PGF sont utilisées pour représenter respectivement les diviseurs de faisceaux, les miroirs paraboliques et le polariseur à grille de fils)

THz-TDS, celui de TRTS nécessite donc l'ajout d'une ligne à délai supplémentaire afin de contrôler le chevauchement entre l'impulsion optique et la sonde THz. De plus, l'ajout

d'un diviseur de faisceau est nécessaire pour scinder la puissance incidente du laser entre la ligne de la pompe optique et celle de la génération/détection THz. La ligne à délai de la pompe optique permet de contrôler le chemin optique parcouru par l'impulsion pompe alors que la seconde ligne à délai est utilisée soit dans la ligne de génération, soit dans celle de détection. Il y a donc essentiellement deux modes de fonctionnement pour les mesures en mode TRTS, soient les balayages de la pompe et ceux de la sonde. [183]

Lors d'un balayage de la pompe, la position de la ligne à délai de la génération THz est fixée et la ligne à délai de la pompe est balayée de façon à réduire le chemin optique parcouru par l'impulsion pompe et, ainsi, devancer son arrivée sur l'échantillon. Dans ce cas, le changement dans la transmission de l'impulsion THz ( $\Delta T = T_{pompe} - T_0$ ), où  $T_{pompe}$  et  $T_0$  correspondent respectivement à la transmission THz mesuré pour des délais positifs et négatifs entre la pompe et la sonde, soit après et avant l'arrivée de l'impulsion optique, est enregistré en fonction du délai. Ce type de balayage permet, en conséquence, d'obtenir la transmission différentielle négative ( $\Delta T / T_0$ ). À partir du moment où cette impulsion optique incidente coïncide avec l'impulsion sonde THz, la photoconductivité induite dans l'échantillon réduit la transmission THz à cause de l'absorption des porteurs de charge et la dynamique de l'état photo-excité est révélée. Lors d'un balayage de la sonde, la ligne à délai de la pompe optique est fixée et celle de la ligne de la génération THz est balayée afin de réduire le chemin optique parcouru par l'impulsion THz. L'impulsion THz est donc enregistrée, tout comme c'est le cas pour une expérience de THz-TDS standard.

Dans un montage de TRTS, la taille du faisceau optique sur l'échantillon qui est mesuré s'avère très importante, cette taille devant être suffisamment large afin que la partie sondée de cet échantillon soit photo-excité de façon uniforme. Il est donc nécessaire d'utiliser une taille de faisceau pompe à la surface de l'échantillon qui est au moins deux fois plus grande que celle du faisceau sonde. [199]

## II.6.2 Analyse des mesures de TRTS

Pour un système composé d'une couche mince conductrice sur un substrat non conducteur, l'analyse des résultats des mesures de TRTS se fait de façon similaire à celle des résultats des mesures de THz-TDS et l'approximation de Tinkham [173] [174] est employée. Ainsi, le ratio entre la transmission à travers l'échantillon photo-excité  $\tilde{E}_{pompe}(\omega)$  et l'échantillon de référence  $\tilde{E}_{ref}(\omega)$  est donné par :

$$\frac{\tilde{E}_{pompe}(\omega)}{\tilde{E}_{ref}(\omega)} = \frac{N+1}{N+1+Z_0\tilde{\sigma}(\omega)d_p} \quad (\text{II-35})$$

où  $d_p$  est la longueur de pénétration de l'impulsion pompe dans la couche mince. Cette équation peut également être exprimée sous la forme :

$$-\frac{\Delta\tilde{E}(\omega)}{\tilde{E}_{ref}(\omega)} = 1 - \frac{N+1}{N+1+Z_0\tilde{\sigma}(\omega)d_p} \quad (\text{II-36})$$

où  $\Delta\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}_{pompe}(\omega) - \tilde{E}_{ref}(\omega)$ . L'équation qui donne la conductivité de la couche mince est en conséquence donnée par :

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{N+1}{Z_0d_p} \left[ \frac{1}{1 - (-\Delta\tilde{E}(\omega)/\tilde{E}_{ref}(\omega))} \right] \quad (\text{II-37})$$

Le calcul de la photoconductivité complexe en fonction de la fréquence par TRTS ne nécessite donc que la mesure de la transmission à travers l'échantillon référence et celle du changement de cette transmission à travers l'échantillon photo-excité. Dans le cas où le changement photo-induit dans la transmission est faible ( $\Delta\tilde{E}(\omega)/\tilde{E}_{ref}(\omega) < 20\%$ ), la photoconductivité complexe en fonction de la fréquence est donnée par :

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{N+1}{Z_0d_p} \left[ \frac{-\Delta\tilde{E}(\omega)}{\tilde{E}_{ref}(\omega)} \right] \quad (\text{II-38})$$

## **Chapitre III Effet du dopage et de la qualité cristalline sur les propriétés des couches minces de VO<sub>2</sub>**

Ce chapitre est, dans un premier temps, consacré à l'optimisation des paramètres de dépôt par ablation laser pulsée des couches minces de VO<sub>2</sub> (i) synthétisées de façon épitaxiale sur des substrats d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02) et (ii) polycristallines fortement texturées sur des substrats de LaAlO<sub>3</sub>(100). Une étude de l'effet du dopage et de la qualité cristalline des couches minces de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.033) déposées sur des substrats d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02), de LaAlO<sub>3</sub>(100) et de SiO<sub>2</sub> sur leurs propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques (IR) est ensuite présentée. Finalement, une démonstration de la possibilité de tirer profit de cette étude fondamentale afin d'intégrer des couches minces de VO<sub>2</sub> et de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> dans des détecteurs IR (microbolomètres) de faibles dimensions et de haute performance opérant à température ambiante conclut ce chapitre. Les résultats de cette démonstration ont été publiés dans la revue Applied Physics Letters : N. Émond, A Hendaoui, M. Chaker, Appl. Phys. Lett. **107**, 143507 (2015) et la version publiée de cet article se retrouve à l'Annexe I.

## III.1 Optimisation des conditions de dépôt du VO<sub>2</sub> par ablation laser pulsée

### III.1.1 Historique

Jusqu'au moment où mon projet de thèse a débuté, les couches minces de VO<sub>2</sub> synthétisées dans le groupe de recherche du Prof. Chaker étaient déposées sur des substrats de SiO<sub>2</sub>, de silicium (Si) et d'aluminium (Al). Ces couches minces polycristallines sont caractérisées par des variations de résistivité électrique  $\Delta R \sim 10^3$  et de transmission IR  $\Delta A_{IR} \sim 70\%$ . [28] Elles sont synthétisées à partir d'une cible de vanadium métallique ablatée à une fluence  $F = 2 \text{ J/cm}^2$ , avec un taux de répétition du laser de 10 Hz, sous atmosphère d'O<sub>2</sub> à une pression de  $10 \text{ mTorr} \leq P_{O_2} \leq 15 \text{ mTorr}$  et à une température de substrat  $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Considérant que l'éventail d'applications envisageables pour les couches minces de VO<sub>2</sub> est étroitement relié à la variation de leurs propriétés électriques ( $\Delta R$ ) et optiques ( $\Delta A$ ) de part et d'autre de l'IMT et que cette variation peut être maximisée via l'amélioration de la qualité cristalline, le développement d'une méthodologie visant la croissance épitaxiale du VO<sub>2</sub> par ablation laser a été entrepris. Une optimisation des conditions de dépôt du VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02) a donc été effectuée en utilisant comme point de départ les conditions de dépôt du VO<sub>2</sub> polycristallin. Ces conditions de dépôt optimales ont par la suite été utilisées pour synthétiser des couches minces de VO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub>(100).

### III.1.2 Optimisation des conditions de dépôt sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02) et LaAlO<sub>3</sub>(100)

#### III.1.2.a Effet de la température du substrat lors des dépôts sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02)

L'effet de la température du substrat ( $500 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_s \leq 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) lors du dépôt a d'abord été étudié pour des couches minces de VO<sub>2</sub> déposées sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02). Les diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ) des couches minces de 200 nm de VO<sub>2</sub> déposées à une pression d'oxygène ( $P_{O_2}$ ) de 15 mTorr et à  $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  et

600 °C (Fig. III-1 (a)) montrent la présence exclusive des pics correspondant aux orientations  $(200/\bar{2}11)$  et  $(400/\bar{4}22)$  du  $\text{VO}_2$ , respectivement à  $2\theta = 37.15^\circ$  et  $79.09^\circ$ , et des pics correspondant à la famille de plans  $\{1\bar{1}02\}$  du substrat à  $2\theta = 25.58^\circ$ ,  $52.55^\circ$  et  $83.22^\circ$ . Le diffractogramme de la couche mince déposée à 700 °C montre la présence de deux pics supplémentaires à  $2\theta = 31.21^\circ$  et  $32.17^\circ$ .

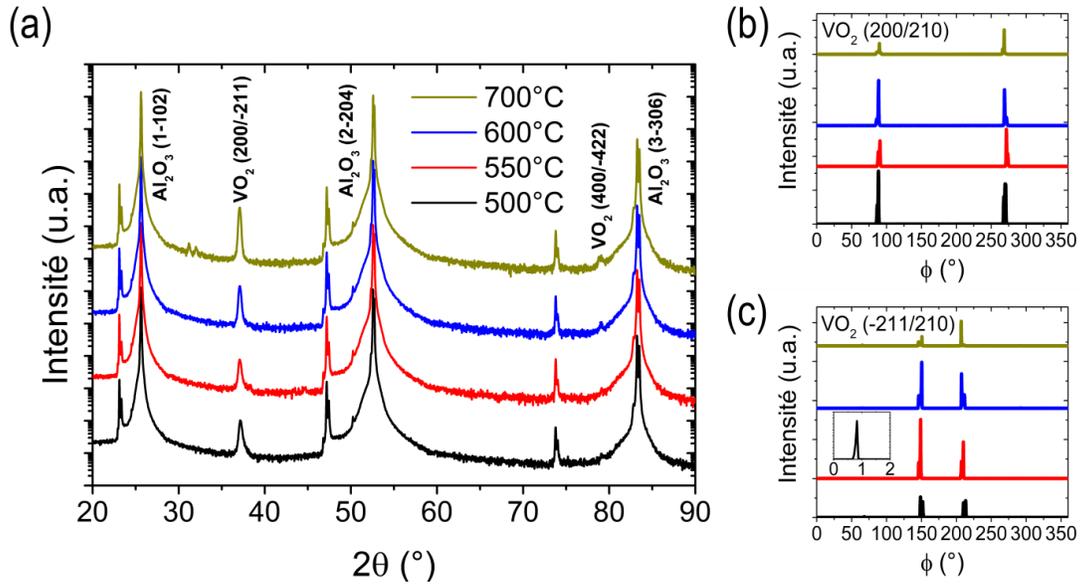


Figure III-1 : Diffractogrammes : (a)  $\theta$ - $2\theta$ ; (b)  $\Phi$ -scan de l'orientation  $(200)$  par rapport à l'orientation  $(210)$ ; (c)  $\Phi$ -scan de l'orientation  $(\bar{2}11)$  par rapport à l'orientation  $(210)$  des couches minces de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  déposées à différentes températures (Le graphique inséré en (c) représente le  $\Phi$ -scan du substrat pour l'orientation  $(1\bar{1}02)$  par rapport à l'orientation  $(0006)$ )

Ceux-ci sont fort probablement causés par la présence d'un oxyde de vanadium autre que le  $\text{VO}_2$ , mais l'identification de cette phase est difficile à cause de la quantité importante de phases qui possèdent des pics de diffraction à ces valeurs d'angle  $2\theta$ .

Les diffractogrammes  $\Phi$ -scans (Fig. III-1 (b)-(c)) effectués par rapport à l'orientation  $(210)$  du  $\text{VO}_2$ , pour les orientations  $(200)$  ( $2\theta = 42.27^\circ$  et  $\Psi = 28.09^\circ$ ) et  $(\bar{2}11)$  ( $2\theta = 42.27^\circ$  et  $\Psi = 67.78^\circ$ ) et pour des températures de dépôt variant de 500 °C à 700 °C, montrent tous la présence de deux pics avec une séparation respective de  $\Delta\Phi \approx 180^\circ$  et de  $\Delta\Phi \approx 60^\circ$ , confirmant ainsi la croissance hétéroépitaxiale

multidomaines du  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ . [84] Le graphique inséré (Fig. III-1 (c)) représente, pour sa part, le  $\Phi$ -scan de l'orientation  $(1\bar{1}02)$  du substrat par rapport à l'orientation  $(0006)$  et montre la présence d'un seul pic très intense et très étroit à  $\Phi \approx 0^\circ$ .

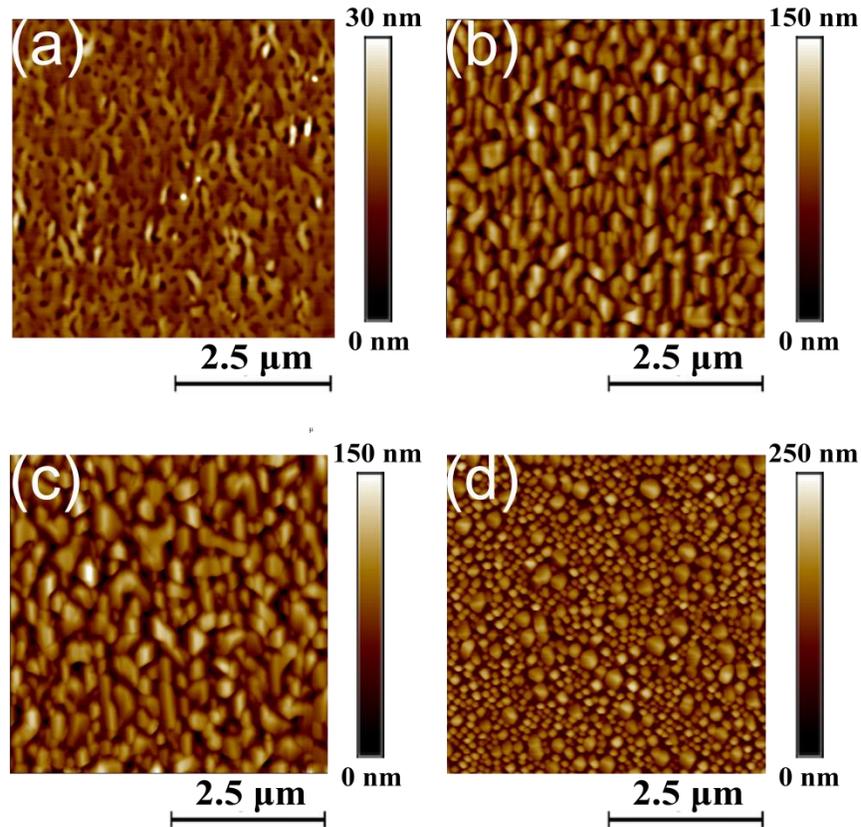


Figure III-2 : Images AFM de la morphologie de surface des couches minces de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  déposées à : (a)  $T_s = 500^\circ\text{C}$ ; (b)  $T_s = 550^\circ\text{C}$ ; (c)  $T_s = 600^\circ\text{C}$ ; (d)  $T_s = 700^\circ\text{C}$

Contrairement aux propriétés structurales qui sont similaires pour  $500^\circ\text{C} \leq T_s \leq 700^\circ\text{C}$ , un changement important de la morphologie de surface, telle qu'imaginée par AFM, est observé en fonction de la température de dépôt (Fig. III-2). En effet, une morphologie caractérisée par la présence de structures fines et compactes avec une faible rugosité de surface est observée à  $T_s = 500^\circ\text{C}$ . Celle-ci est modifiée pour  $550^\circ\text{C} \leq T_s \leq 600^\circ\text{C}$ , alors qu'il y a formation de structures granulaires connectées entre elles et qui possèdent une taille plus importante. Finalement, à  $T_s = 700^\circ\text{C}$ , une morphologie caractérisée par la présence de petits grains de tailles variées et plus espacés est

observée. L'analyse de ces images AFM permet également de mettre en évidence que l'augmentation de la température de dépôt entraîne un accroissement important de la moyenne quadratique (RMS pour *Root Mean Square*) de la rugosité de surface (Tableau III-1).

La variation de la résistivité entre les états isolant ( $R(20\text{ °C})$ ) et métallique ( $R(100\text{ °C})$ ), calculée à partir de l'équation  $\Delta R = R(20\text{ °C})/R(100\text{ °C})$ , a également été déterminée pour chacun de ces échantillons (Tableau III-1). Il est observé que la résistivité dans l'état métallique augmente en fonction de la température de dépôt ( $500\text{ °C} \leq T_s \leq 600\text{ °C}$ ) alors que la résistivité dans l'état isolant augmente de façon importante entre  $T_s = 500\text{ °C}$  et  $T_s = 550\text{ °C}$  et demeure similaire pour  $T_s = 550\text{ °C}$  et  $T_s = 600\text{ °C}$ . La variation de résistivité maximale ( $\Delta R = 4.80$ ) est donc obtenue à  $T_s = 550\text{ °C}$  et cette valeur est en accord avec celles rapportées pour une couche mince

Température de dépôt (°C)	Rugosité de surface RMS (nm)	R(20 °C) (Ω cm)	R(100 °C) (Ω cm)	ΔR
500	3.34	6.35	$4.44 \times 10^{-4}$	4.16
550	24.2	39.6	$6.25 \times 10^{-4}$	4.80
600	24.7	37.2	$9.60 \times 10^{-4}$	4.59
700	37.6	-	-	-

Tableau III-1 : Rugosité de surface RMS, résistivité à 20°C ( $R(20\text{ °C})$ ) et à 100 °C ( $R(100\text{ °C})$ ) et variation entre les propriétés électriques de part et d'autre de la transition de phase ( $\Delta R$ ) des couches minces de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  en fonction de la température de dépôt

de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ . [84] La résistivité de l'échantillon déposé à  $T_s = 700\text{ °C}$  n'a pas pu être déterminée puisque celle-ci était plus grande que la limite supérieure de détection de la résistance (200 MΩ) de l'appareil de mesure à source, autant à 20 °C qu'à 100 °C, ce qui est probablement une conséquence de la morphologie de cet échantillon. L'espacement important entre les grains peut en effet empêcher le courant de circuler

entre les pointes utilisées pour la mesure, ce qui fait en sorte qu'aucune différence de potentiel ne peut être détectée. L'analyse de ces résultats (DRX, AFM et mesures de résistivité) montrent que la valeur optimale de la température de dépôt du  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  est  $T_s = 550^\circ\text{C}$ .

### III.1.2.b Effet de la pression d'oxygène lors des dépôts sur $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$

Deux autres couches minces ont par la suite été déposées à  $T_s = 550^\circ\text{C}$  mais à différentes pressions d'oxygène dans le réacteur ( $P_{\text{O}_2} = 5\text{ mTorr}$  et  $20\text{ mTorr}$ ). Il est observé que l'augmentation de  $P_{\text{O}_2}$  préserve la croissance épitaxiale et la morphologie de la couche mince déposée à  $P_{\text{O}_2} = 15\text{ mTorr}$  (Fig. III-3 (a) et (b)), avec la présence exclusive des pics correspondant aux orientations  $(200/\bar{2}11)$  et  $(400/\bar{4}22)$  du  $\text{VO}_2$  dans le diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$  (Fig. III-3 (a)) et la présence de deux pics dans les  $\Phi$ -scans, qui sont similaires à ceux illustrés précédemment (Fig. III-1 (b)-(c)). À l'opposé, il y a l'apparition de plusieurs pics supplémentaires dans le diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$  de la couche mince déposée à  $P_{\text{O}_2} = 5\text{ mTorr}$ . La présence de ces pics, localisés à  $2\theta = 38.53^\circ$ ,  $39.21^\circ$  et  $44.76^\circ$  et attribués respectivement aux orientations  $(\bar{1}12)$ ,  $(111)$  et  $(012)$  du  $\text{VO}_2$ , suggère la croissance d'une couche mince polycristalline à cette pression d'oxygène. Cette réduction de la qualité cristalline est accompagnée d'une

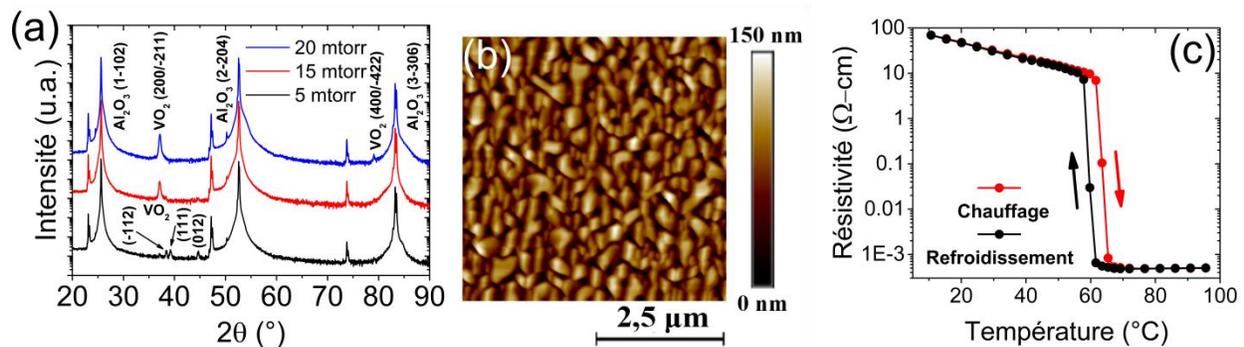


Figure III-3 : (a) Diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  des couches minces de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  déposées à différentes pressions d'oxygène; (b) Image AFM de la morphologie de surface; (c) Résistivité en fonction de la température pendant le chauffage (courbe rouge) et le refroidissement (courbe noire) de la couche mince déposée à  $P_{\text{O}_2} = 20\text{ mTorr}$

diminution de la variation de la résistivité entre les états métallique et isolant ( $\Delta R = 1.87 \Omega \text{ cm} / 5.16 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm} = 3.60$  ordres de grandeur) pour la couche mince déposée à  $P_{O_2} = 5$  mTorr par rapport à celle déposée à  $P_{O_2} = 15$  mTorr. À l'opposé, pour la couche mince déposée à  $P_{O_2} = 20$  mTorr, il y a plutôt une augmentation de cette variation ( $\Delta R = 48.11 \Omega \text{ cm} / 5.00 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm} = 4.98$  ordres de grandeur). Cette variation importante de la résistivité de part et d'autre de l'IMT pour la couche mince déposée à  $P_{O_2} = 20$  mTorr, mesurée de 10 à 95 °C, se produit sur une plage de température limitée ( $\Delta T = 3.8$  °C) autour de la température de transition ( $T_{IMT} = 61.5$  °C) et est accompagnée d'une faible hystérésis ( $\Delta H = 4.1$  °C) (Fig. III-3 (c)), ce qui est similaire aux propriétés électriques rapportées pour des couches minces épitaxiées de  $VO_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . [84] La résistivité des couches minces déposées à  $P_{O_2} > 20$  mTorr n'a pas pu être mesurée autant à 20 °C qu'à 100 °C, celle-ci étant plus grande que la limite supérieure de détection de l'appareil de mesure à source. La valeur optimale de la pression d'oxygène lors des dépôts de  $VO_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  est donc  $P_{O_2} = 20$  mTorr.

### **III.1.2.c Conditions de dépôt pour la croissance du $VO_2/LaAlO_3(100)$**

Il a d'abord été vérifié que les conditions de dépôt optimales permettant la croissance épitaxiale du  $VO_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  sont également optimisées pour la croissance du  $VO_2/LaAlO_3(100)$ . Le diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$  ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ) d'une couche mince de  $VO_2/LaAlO_3(100)$  de 150 nm, déposée à  $P_{O_2} = 20$  mTorr et à  $T_s = 550^\circ\text{C}$  (Fig. III-4 (a)), révèle la présence de pics situés à  $2\theta = 27.89^\circ$ ,  $39.78^\circ$ ,  $42.27^\circ$  et  $79.09^\circ$  (identifiés par le symbole O) qui correspondent respectivement aux orientations (011), (020/002), (210) et (040/004) de la phase monoclinique  $VO_2$  (M). Les pics correspondant à la famille de plans {100} du substrat à  $2\theta = 12.02^\circ$ ,  $23.36^\circ$ ,  $47.96^\circ$  et  $75.17^\circ$  sont également observés alors que les pics présents à  $2\theta = 14.35^\circ$  et  $28.93^\circ$  (identifiés par le symbole X) correspondent aux orientations (001) et (002) de la phase métastable  $VO_2$  (B).

La croissance de cette phase métastable, qui possède une structure monoclinique et appartient au groupe d'espace  $C2/m$  avec  $a = 12.03 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.693 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.42 \text{ \AA}$  et  $\beta = 106.6^\circ$ , a déjà été rapportée pour des couches minces de  $\text{VO}_2$  texturées déposées par PLD sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3(001)$  (STO). [86] La stabilisation de celle-ci est attribuée à la bonne correspondance entre les paramètres de maille du  $\text{VO}_2$  (B) ( $a = 12.03 \text{ \AA}$  et  $b = 3.693 \text{ \AA}$ ) et ceux du substrat de STO ( $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$ ). Selon cette

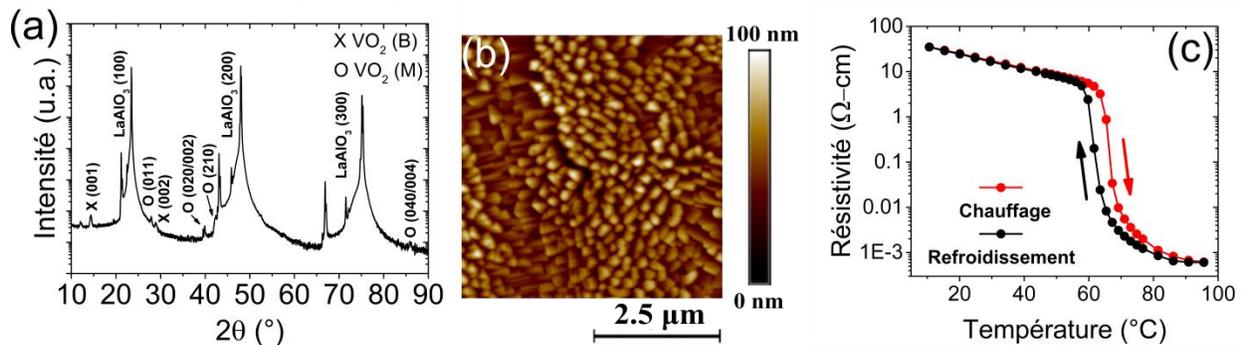


Figure III-4 : (a) Diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$ ; (b) Image AFM de la morphologie de surface; (c) Résistivité en fonction de la température pendant le chauffage (courbe rouge) et le refroidissement (courbe noire) de la couche mince de  $\text{VO}_2/\text{LaAlO}_3(100)$  déposée à  $T_s = 550 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P_{\text{O}_2} = 20 \text{ mTorr}$

étude, la croissance du  $\text{VO}_2$  (B) est exclusive pour des couches dont l'épaisseur ( $t$ ) est faible ( $t \leq 25 \text{ nm}$ ), alors qu'elle est accompagnée par la croissance de la phase  $\text{VO}_2$  (M) pour des couches plus épaisses ( $t \geq 96 \text{ nm}$ ). De la même façon, la correspondance entre les paramètres de maille du  $\text{VO}_2$  (B) et ceux du  $\text{LaAlO}_3$  ( $a_{\text{LAO}} = 3.791 \text{ \AA}$ ) est donc probablement responsable de la stabilisation de cette phase alors que  $a_B = 3.17 a_{\text{LAO}}$  et  $b_B = 0.97 a_{\text{LAO}}$ . Une analyse détaillée de l'effet de l'épaisseur des couches minces de  $\text{VO}_2/\text{LAO}$  sur la croissance des phases  $\text{VO}_2$  (M) et  $\text{VO}_2$  (B) est présentée au chapitre VII.

La morphologie de la couche mince de  $\text{VO}_2/\text{LaAlO}_3(100)$  (Fig. III-4(b)) est caractérisée par la présence de grains de forme colonnaire dont la croissance s'effectue dans le plan et hors plan. Cette morphologie, combinée à la présence d'un nombre limité d'orientations hors plan dans le diffractogramme DRX, suggère que la couche de  $\text{VO}_2$

déposée sur LAO est texturée, ce qui signifie que, pour certaines orientations cristallines, la croissance hors-plan s'effectue en accord avec le substrat. Les mesures de résistivité de cette couche mince en fonction de la température (Fig. III-4(c)) montre une variation importante de part et d'autre de la transition de phase d'isolant à métal ( $\Delta R = 40500$ ). De plus, ce changement survient sur une faible plage de température ( $\Delta T = 5.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) à  $T_{\text{IMT}} = 64.1 \text{ }^\circ\text{C}$  et est accompagné d'une faible hystérésis ( $\Delta H = 4.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ces propriétés se rapprochent de celles rapportées précédemment pour les couches minces épitaxiées de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ . Ceci est attribué à la très bonne qualité cristalline de la couche mince de  $\text{VO}_2/\text{LaAlO}_3(100)$  de même qu'à sa morphologie de surface qui est caractérisée par la présence de grains larges, compacts et étroitement connectés entre eux. En effet, une telle morphologie entraîne une faible densité de joints de grains, ce qui se traduit par une faible densité de défauts dans la bande interdite et par une diminution de la diffusion d'électrons aux joints de grains. En conséquence, il y a une augmentation de la résistivité dans l'état isolant et une réduction de celle-ci dans l'état métallique, avec comme résultat une IMT abrupte accompagnée par un large  $\Delta R$  et un faible  $\Delta H$ . [200]

### **III.2 Effet du dopage et de la qualité cristalline sur les propriétés des couches minces de $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.033$ )**

Dans le but d'étudier l'effet du dopage et de la qualité cristalline sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques (IR) du  $\text{VO}_2$ , des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) ont été déposées par ablation laser sur différents substrats, à savoir le  $\text{SiO}_2$ , le  $\text{LaAlO}_3(100)$  et l' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ . Les résultats de la caractérisation de ces couches minces serviront de base afin d'évaluer les possibilités d'exploiter le  $\text{VO}_2$  et le  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  pour diverses applications qui requièrent des propriétés spécifiques de part et d'autre de sa transition de phase en termes de  $T_{\text{IMT}}$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta R$  et  $\Delta A$ .

#### **III.2.1 Effet du dopage sur les propriétés des couches minces de $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$**

Des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  de 150 nm d'épaisseur ont été déposées sur des substrats de  $\text{SiO}_2$  à  $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  et à  $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ mTorr}$  en ablatant une cible de vanadium

et des cibles de vanadium dopées (concentration en W de 1.5 %, 2.5 % et 3.5 %) à une fluence de  $2 \text{ J/cm}^2$ . La stœchiométrie des couches minces de  $\text{VO}_2$  dopées, telle qu'obtenue à partir de mesures RBS sur des échantillons témoins, est respectivement de  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$ ,  $\text{W}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$  et  $\text{W}_{0.033}\text{V}_{0.967}\text{O}_2$ .

### III.2.1.a Analyse des propriétés structurales

Les diffractogrammes de ces échantillons, mesurés à température ambiante et en géométrie à incidence rasante ( $\omega = 0.5^\circ$ ) (Fig. III-5), montrent la présence de plusieurs pics qui correspondent tous à la phase  $\text{VO}_2$ , mettant ainsi en évidence la croissance de couches minces polycristallines de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  sur  $\text{SiO}_2$ . Le pic évasé à  $2\theta \approx 20^\circ$  provient

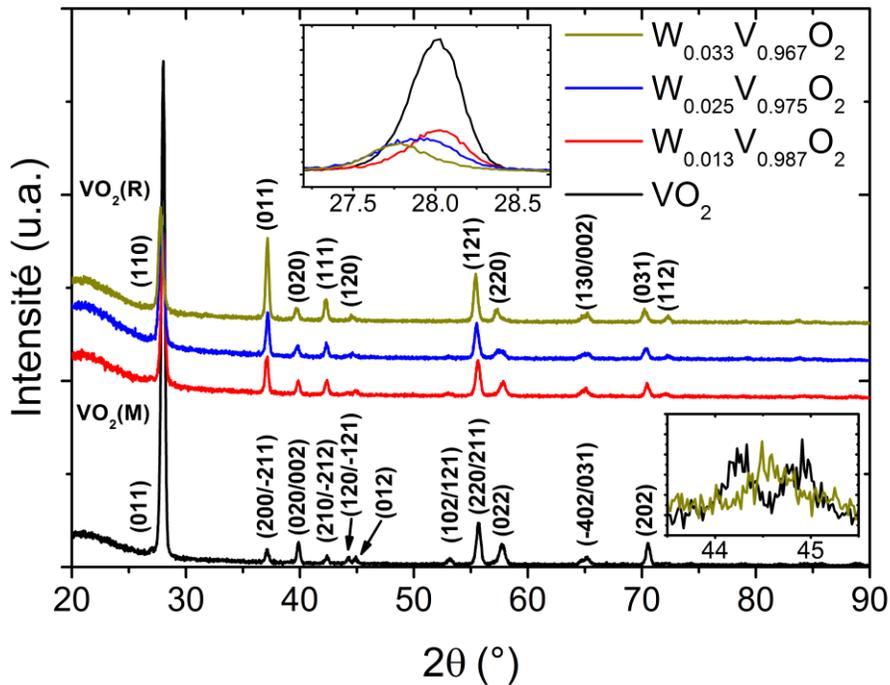


Figure III-5 : Diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) (Les images insérées en haut au centre et en bas à droite représentent respectivement les agrandissements des régions correspondant à l'orientation (011) et aux orientations  $(120/\bar{1}21)$  et (012) de la structure monoclinique)

de la contribution du substrat. Certains changements sont observés dans ces diffractogrammes en fonction de l'augmentation de la concentration en tungstène. En effet, alors que tous les pics de l'échantillon de  $\text{VO}_2$  sont assignés à la structure

monoclinique VO<sub>2</sub> (M), ceux de l'échantillon de W<sub>0.033</sub>V<sub>0.967</sub>O<sub>2</sub> correspondent à la structure tétragonale VO<sub>2</sub> (R). Ceci indique que la température de transition des échantillons de VO<sub>2</sub> dopé au tungstène est réduite par rapport à celle du VO<sub>2</sub> non dopé, alors que la transition de phase est complétée en totalité ou en partie pour ceux-ci à température ambiante. Cette observation est tout d'abord supportée par le décalage progressif du pic correspondant à l'orientation (011) de la phase VO<sub>2</sub> (M) d'une valeur 2θ = 28.01° pour le VO<sub>2</sub> vers une valeur 2θ = 27.77° pour le W<sub>0.033</sub>V<sub>0.967</sub>O<sub>2</sub> (image insérée, haut de la Fig. III-5). [79] [201] Il y a également une disparition progressive des pics correspondant aux orientations (120/ $\bar{1}21$ ) et (012) de la structure monoclinique, situés respectivement à 2θ = 44.25° et 44.87°, et l'apparition d'un pic correspondant à l'orientation (120) de la structure tétragonale à 2θ = 44.54° pour le W<sub>0.033</sub>V<sub>0.967</sub>O<sub>2</sub> (image insérée, bas de la Fig. III-5). De plus, le pic correspondant à l'orientation (102/121) de la structure monoclinique à 2θ = 53.12° disparaît progressivement lorsque la concentration en tungstène des échantillons analysés augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à partir de mesures DRX effectuées sur un échantillon de VO<sub>2</sub> polycristallin non dopé à température ambiante (T = 20 °C) et à haute température (T = 90 °C). [202] Ceux-ci montrent effectivement un décalage du pic correspondant à l'orientation (011) de la phase VO<sub>2</sub> (M) vers une valeur d'angle 2θ plus faible en fonction de la température de même que la disparition/apparition de certains autres pics attribuables uniquement aux structures monoclinique/tétragonale, confirmant l'effet de la transition de phase sur la structure du VO<sub>2</sub>.

### **III.2.1.b Analyse des propriétés morphologiques**

La morphologie de surface des échantillons de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, imagée par AFM (Fig. III-6), montre une structure granulaire avec une orientation aléatoire des grains. Une différence est observée entre les caractéristiques des grains de l'échantillon de VO<sub>2</sub> non dopé, qui sont plus gros, plus allongés et possèdent une plus grande disparité par rapport à leur taille, et celles des grains des échantillons de VO<sub>2</sub> dopé, qui sont plus petits, de forme circulaire et montrent une faible disparité par rapport à leur taille. Les résultats de l'analyse statistique de la taille moyenne des grains (d<sub>g</sub>) et de la rugosité de

surface RMS ( $R_q$ ) montrent en effet une réduction de  $d_g \approx 180$  nm et de  $R_q = 30$  nm pour le  $\text{VO}_2$  à  $d_g \approx 110$  nm et  $R_q = 8$  nm pour les échantillons de  $\text{VO}_2$  dopé, ce qui se traduit par une augmentation de la quantité de joints de grains et de défauts pour ces derniers.

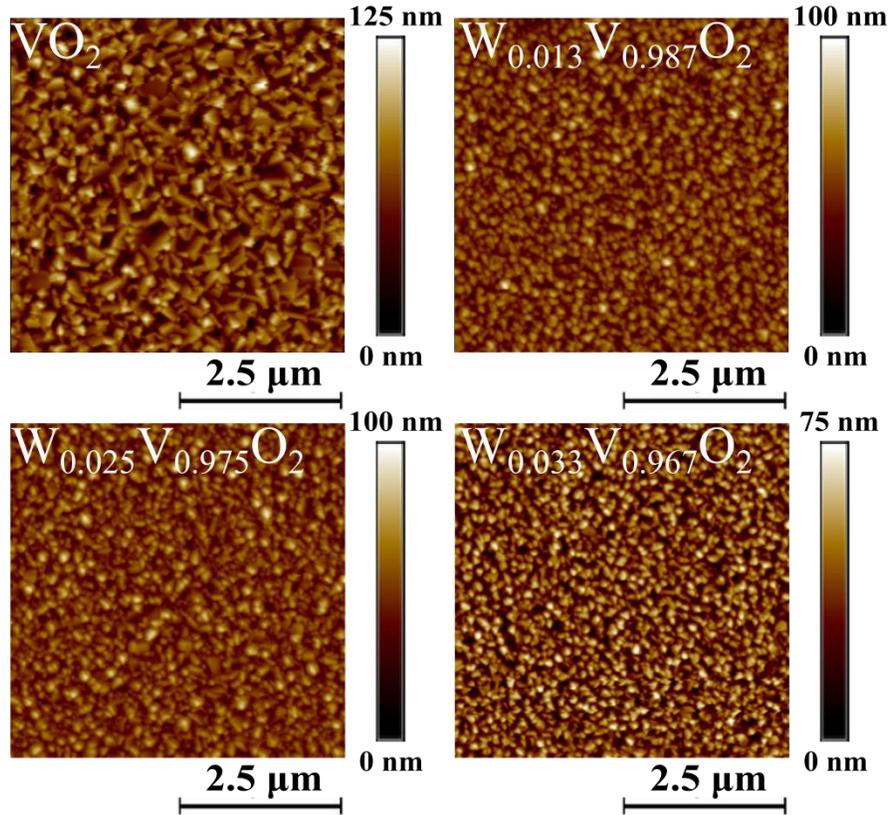


Figure III-6 : Images AFM de la morphologie de surface des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ )

### III.2.1.c Analyse des propriétés électriques et optiques

La variation de la résistivité en fonction de la température ( $-40 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 95 \text{ }^\circ\text{C}$ ) des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$  a été mesurée par la méthode des quatre pointes alignées (Fig. III-7 (a)). La transition de phase de l'état isolant à basse température à l'état métallique à haute température est observée pour chaque échantillon. Les propriétés de l'IMT déduites de ces mesures (Tableau III-2) sont décrites à partir de quatre paramètres. Tout d'abord, la variation de la résistivité ( $\Delta R = R(I)/R(M)$ ) est définie comme le ratio entre la résistivité dans l'état isolant  $R(I)$  et celle dans l'état métallique

R(M). Ensuite, la dérivée du logarithme de la résistivité par rapport à la température ( $d(\log(R)/dT)$ ) pour les cycles de chauffage et de refroidissement est ajustée à partir de deux fonctions gaussiennes. La température de transition est définie comme la moyenne entre la position des pics de ces deux fonctions ( $T_{\text{IMT}} = (T_C + T_R) / 2$ ), alors que la largeur de l'hystérésis correspond à la différence entre les positions respectives de ces pics ( $\Delta H = T_C - T_R$ ). Finalement, la gamme de température à laquelle la transition

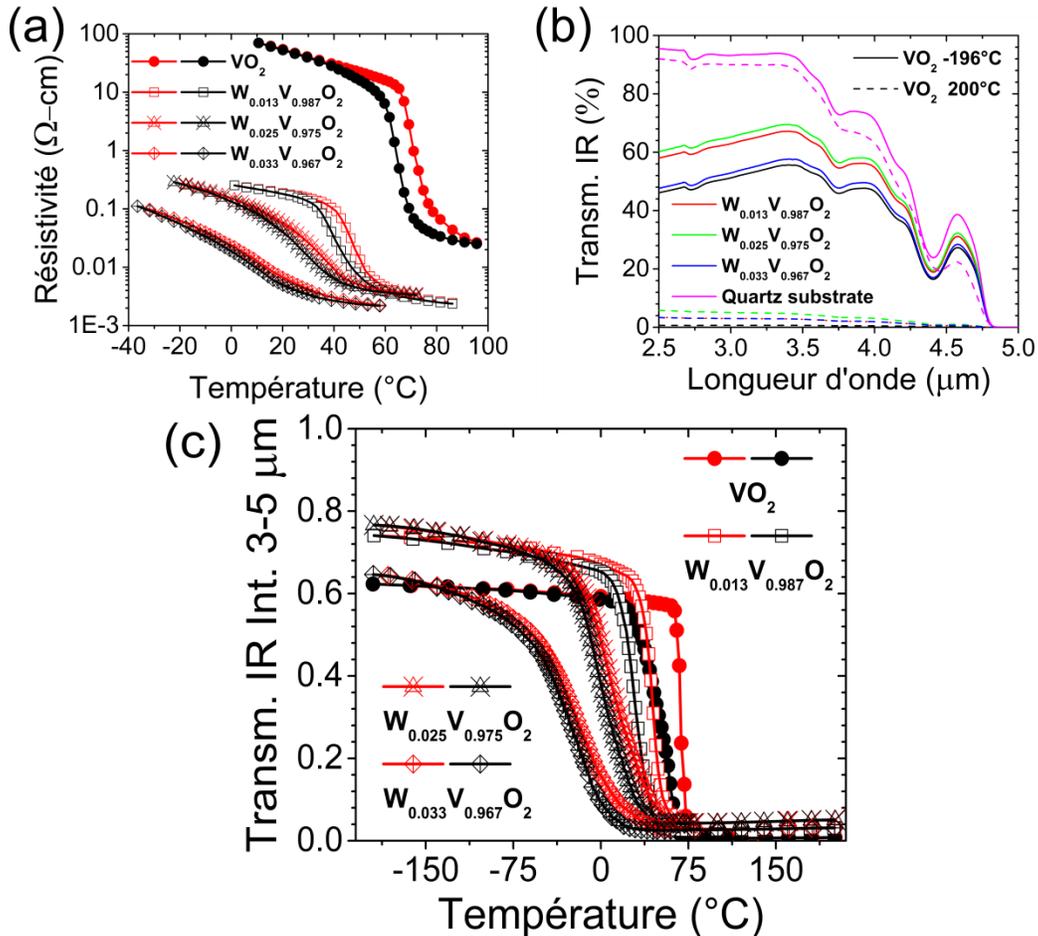


Figure III-7 : Échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) : (a) Résistivité en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires); (b) Transmission infrarouge en fonction de la longueur d'onde, incluant le substrat de quartz, à basse température ( $T = -196^{\circ}\text{C}$ , lignes pleines) et à haute température ( $T = 200^{\circ}\text{C}$ , lignes pointillées); (c) Transmission infrarouge intégrée ( $3 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 5 \mu\text{m}$ ) en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires)

se produit ( $\Delta T$ ), qui peut être différente pour les cycles de chauffage ( $\Delta T_C$ ) et de refroidissement ( $\Delta T_R$ ), est donnée par la largeur à mi-hauteur (FWHM pour *Full Width at Half Maximum*) des pics de ces fonctions gaussiennes.

Une diminution significative de  $\Delta R$  et de  $T_{IMT}$  est observée pour les échantillons dopés par rapport à l'échantillon non dopé. La température de transition est réduite d'une valeur similaire à celle du matériau massif ( $T_{IMT} = 67.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour le  $\text{VO}_2$  à une valeur légèrement inférieure à la température ambiante ( $T_{IMT} = 9.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour le  $\text{W}_{0.033}\text{V}_{0.967}\text{O}_2$ . Ceci correspond à une réduction de  $T_{IMT}$  de  $16.7 \text{ }^\circ\text{C} / \% \text{ at. W}$ , en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. [23] De plus, alors que  $\Delta H$  n'est réduite de façon importante que pour l'échantillon le plus fortement dopé,  $\Delta T$  augmente systématiquement avec l'accroissement de la concentration en tungstène, ce qui signifie que la transition de phase se produit de façon moins abrupte. Cette augmentation de  $\Delta T$  est attribuable à une plus grande quantité de défauts dans la couche mince et à une distribution plus variée de la concentration en tungstène dans les différents grains de  $\text{VO}_2$ . Cette dernière résulte en une différence de  $T_{IMT}$  pour chaque grain de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  et fait en sorte que ceux-ci subissent la transition de phase sur une plus large plage de température, ce qui entraîne une variation moins abrupte de la résistivité.

Dopage (% at. W)	$\Delta R$	$T_C$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_R$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{IMT}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T_C$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T_R$ ( $^\circ\text{C}$ )
<b>0</b>	3.32	71.0	64.6	67.8	6.4	9.5	8.8
<b>1.3</b>	1.94	47.5	39.9	43.7	7.6	12.6	15.4
<b>2.5</b>	1.74	35.6	27.8	31.7	7.8	19.5	29.3
<b>3.3</b>	1.54	10.7	7.5	9.1	3.2	39.0	43.9

Tableau III-2 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) déterminées à partir des mesures de résistivité

Une différence importante est observée entre les valeurs de résistivité dans les états isolant et métallique de la couche mince de  $\text{VO}_2$  par rapport à celles des couches

minces de  $W_xV_{1-x}O_2$ . Celle-ci est non seulement due à la variation de la morphologie induite par le dopage, mais également à l'augmentation de la densité de porteurs de charge, qui est causée par le remplacement de certains ions  $V^{4+}$  par des ions  $W^{6+}$ . En effet, la présence de plus gros grains pour la couche mince de  $VO_2$  par rapport à ceux des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  résulte en une plus faible quantité de défauts et de joints de grains pour celle-ci, ce qui entraîne une augmentation de la résistivité dans l'état isolant du  $VO_2$ . [203] Par ailleurs, l'augmentation de la densité de porteurs de charge induite par le dopage au W provoque une réduction de la résistivité dans les états isolant et métallique. Il y a donc une diminution significative de  $R(I)$ ,  $R(M)$  et  $\Delta R$  pour les échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2$  par rapport à l'échantillon de  $VO_2$ .

La transmission IR ( $A$ ) des échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$  ainsi que celle d'un substrat de  $SiO_2$  référence ont été mesurées par spectroscopie IR (FTIR) sur la plage spectrale de 2.5 à 25  $\mu m$ . Les spectres obtenus à basse température ( $T = -196$  °C) et à haute température ( $T = 200$  °C) pour les échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$  (Fig. III-7 (b)) montrent tous une variation importante de la transmission entre l'état isolant ( $A_I \sim 50$  %) et l'état métallique ( $A_M \sim 0$  %), et ce, sur la plage spectrale de 2.5 à 3.8  $\mu m$ . Celle-ci est limitée par l'absorption du substrat de quartz, pour lequel  $A = 0$  % pour  $\lambda > 4.75$   $\mu m$ .

La transmission IR ( $A$ ) de ces échantillons, mesurée en fonction de la température ( $-196$  °C  $\leq T \leq 200$  °C) et intégrée entre 3 et 5  $\mu m$  (Fig. III-7 (c)), est, dans chaque cas, caractérisée par la présence de l'IMT de l'état isolant à basse température vers l'état métallique à haute température. L'effet du dopage sur les propriétés de l'IMT du  $W_xV_{1-x}O_2$  y est également mis en évidence (Tableau III-3). Ces propriétés sont décrites à partir des mêmes paramètres que dans le cas des mesures de la résistivité électrique, à l'exception de la variation de la transmission IR entre les états isolant et métallique ( $\Delta A = A_I - A_M$ ), qui remplace  $\Delta R$ , et de l'ajout de l'amplitude de modulation de la transmission ( $\Delta A/A_I$ ), qui représente le pourcentage du signal IR atténué dans l'état métallique par rapport à sa valeur dans l'état isolant. Une valeur élevée et similaire est observée pour les paramètres  $\Delta A$  et  $\Delta A/A_I$  correspondant à chaque échantillon alors que  $T_{IMT}$  est réduite de 60.0 °C pour le  $VO_2$  à -22.8 °C pour le  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$ , ce qui correspond à une réduction de  $T_{IMT}$  d'environ 25.1 °C /% at. W.

La différence entre ces valeurs et celles obtenues à partir des mesures de résistivité est due au fait que, dans les systèmes qui subissent une transition de phase de type « percolative » comme le VO<sub>2</sub>, des chemins de faible résistance peuvent être présents à partir d'une couverture de surface des domaines métalliques d'environ 20 %. [203] Ceci fait en sorte qu'un changement dans la résistivité de la couche mince est détectable lorsque, au minimum, cette proportion de la couche est métallique. Dans le cas des

Dopage (% at. W)	$\Delta A$	$\Delta A/A_i$ (%)	$T_C$ (°C)	$T_R$ (°C)	$T_{IMT}$ (°C)	$\Delta H$ (°C)	$\Delta T_C$ (°C)	$\Delta T_R$ (°C)
<b>0</b>	0.62	98.7	68.7	51.4	60.0	17.3	7.0	31.8
<b>1.3</b>	0.71	95.9	44.2	29.6	36.9	14.6	14.1	24.3
<b>2.5</b>	0.72	93.5	10.8	3.6	7.2	7.2	56.0	50.4
<b>3.3</b>	0.62	95.4	-20.4	-25.2	-22.8	4.8	66.9	57.8

Tableau III-3 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.033) déterminées à partir des mesures de transmission IR

mesures de transmission IR, un changement est détectable lorsque la taille des domaines métalliques atteint une valeur qui est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde. [204] Il s'ensuit que pour le VO<sub>2</sub> polycristallin caractérisé à partir d'un rayonnement IR ( $d_g \approx \mu\text{m}$ ), la condition requise pour détecter une variation de la transmission IR survient à une température inférieure à celle requise pour détecter un changement de résistivité. Cela entraîne donc la présence de températures de transition qui sont systématiquement inférieures lorsqu'elles sont déduites à partir de mesures de transmission en comparaison à celles qui sont déterminées à partir des mesures de résistivité.

La large  $\Delta H$  de l'échantillon de VO<sub>2</sub>, qui caractérise un système où la présence de barrières d'énergie entrave la transition entre les cycles de chauffage et de refroidissement, est réduite lorsque la concentration en tungstène augmente. Cette diminution est attribuable à la réduction de la taille des grains [205] de même qu'à celle

de ces barrières d'énergie [81]. Finalement, comme dans le cas des propriétés déduites à partir des mesures de résistivité, les valeurs de  $\Delta T_C$  et de  $\Delta T_R$  augmentent avec le dopage. Un changement est toutefois observé dans ce cas quant à la différence entre ces deux valeurs, puisque celle-ci est très importante pour la couche mince de  $VO_2$  ( $\approx 25$  °C), mais elle diminue significativement avec le dopage ( $< 10$  °C). Cela signifie que le cycle d'hystérésis est plus symétrique pour le  $W_xV_{1-x}O_2$  que pour le  $VO_2$ , principalement à cause de la réduction de la disparité dans la taille des grains des échantillons de  $VO_2$  dopé. [81]

### III.2.2 Effet du dopage sur les propriétés des couches minces de $VO_2/LaAlO_3(100)$

Des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  de 150 nm d'épaisseur ont été déposées sur des substrats de  $LaAlO_3(100)$  à partir des conditions de dépôt optimales précédemment déterminées (Chapitre III.1.2.c).

#### III.2.2.a Analyse des propriétés structurales

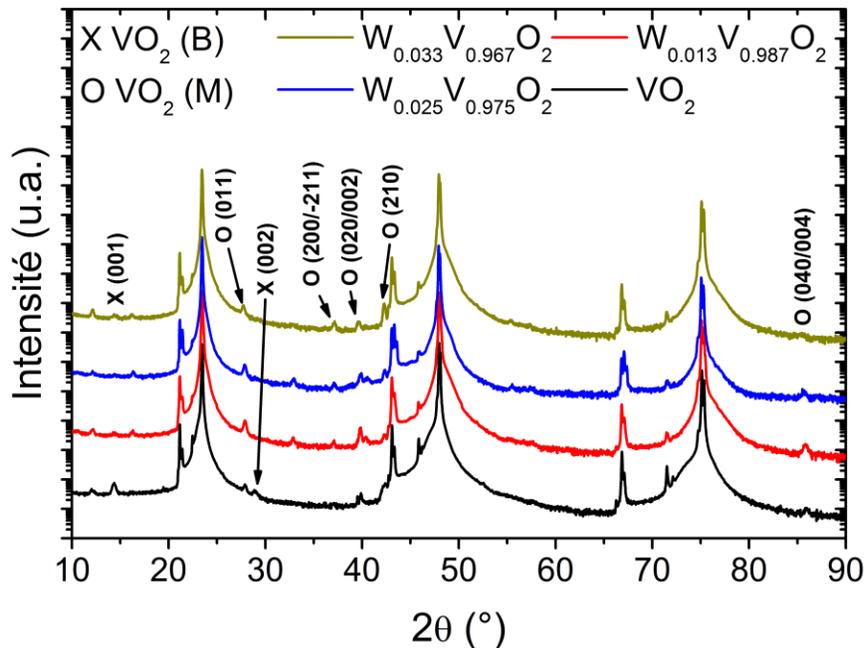


Figure III-8 : Diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ )

Les diffractogrammes de ces échantillons, effectués à température ambiante et en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  (Fig. III-8), montrent une structure identique à celle identifiée précédemment pour le  $\text{VO}_2/\text{LaAlO}_3(100)$  (Fig. III-4(a)) avec la coexistence des phases  $\text{VO}_2$  (M) et  $\text{VO}_2$  (B). De plus, tout comme cela a été identifié pour les couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$  (Fig. III-5), un décalage progressif du pic correspondant à l'orientation (011) de la phase  $\text{VO}_2$  (M) est observé alors que sa position varie de  $2\theta = 27.91^\circ$  pour le  $\text{VO}_2$  à  $2\theta = 27.72^\circ$  pour le  $\text{W}_{0.033}\text{V}_{0.967}\text{O}_2$ . Ceci signifie donc que les pics situés à  $2\theta = 27.72^\circ$ ,  $37.13^\circ$ ,  $39.79^\circ$ ,  $42.27^\circ$  et  $79.09^\circ$  pour l'échantillon de  $\text{W}_{0.033}\text{V}_{0.967}\text{O}_2$  correspondent respectivement aux orientations (110), (011), (020), (111) et (040) de la structure tétragonale  $\text{VO}_2$  (R).

### III.2.2.b Analyse des propriétés morphologiques

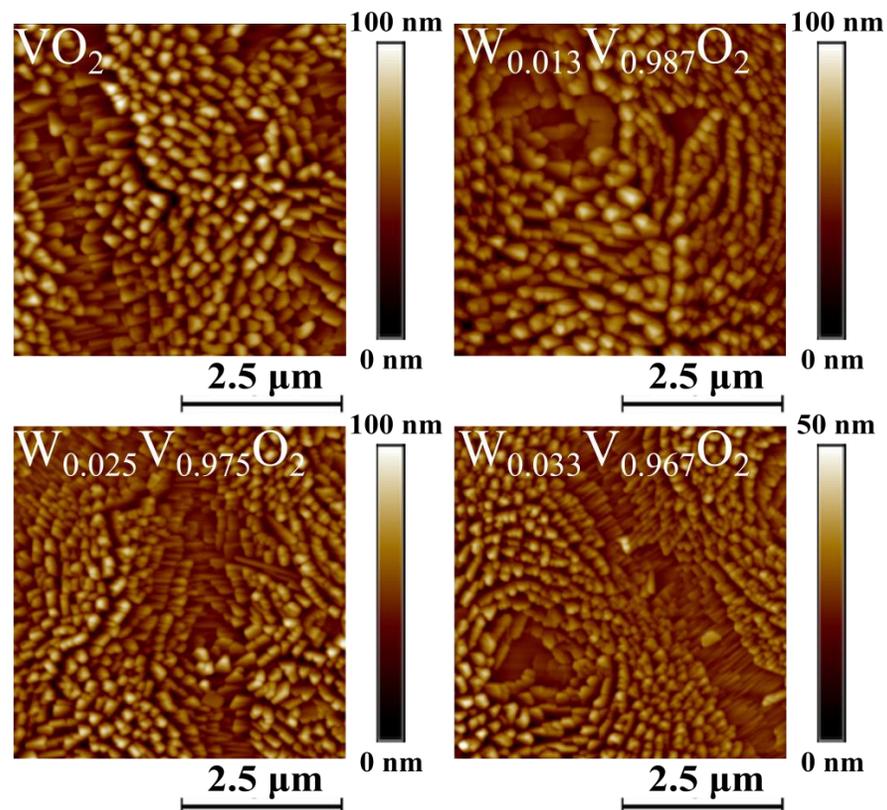


Figure III-9 : Images AFM de la morphologie de surface des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{LaAlO}_3(100)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ )

Les images AFM de la morphologie de surface des échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$  (Fig. III-9) montrent toutes la présence de grains de forme allongée orientés autant dans le plan qu'hors plan, ce qui suggère une texturation de ces films polycristallins selon certaines orientations préférentielles. Le dopage cause une diminution de la taille des grains et de la rugosité de surface de  $d_g \approx 200$  nm et  $R_q = 14$  nm pour le  $VO_2$  à  $d_g \approx 135$  nm et  $R_q = 11$  nm pour le  $W_xV_{1-x}O_2$ . En comparant les valeurs de  $d_g$  et de  $R_q$  obtenues pour le  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$  polycristallin texturé et celles obtenues pour les échantillons polycristallins de  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$ , il est observé que la taille des grains est plus grande et que la rugosité de surface est réduite pour les échantillons texturés.

### ***III.2.2.c Analyse des propriétés électriques et optiques***

La transition de phase de l'état isolant à l'état métallique est mise en évidence par les mesures de résistivité en fonction de la température ( $-40$  °C  $\leq T \leq 95$  °C) des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$  (Fig. III-10 (a)). Les propriétés de la transition de phase déduites de ces mesures (Tableau III-4) montrent, comme cela a été observé précédemment pour le  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$ , une réduction significative de  $\Delta R$  et de  $T_{IMT}$  pour les échantillons dopés par rapport à l'échantillon non dopé. La réduction de  $T_{IMT} = 64.1$  °C pour le  $VO_2$  à  $T_{IMT} = 12.1$  °C pour le  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$  correspond, dans ce cas, à une réduction de  $T_{IMT}$  de  $15.8$  °C /% at. W. Le dopage ne modifie pas de manière significative la largeur de l'hystérésis, mais engendre, tel qu'il est observé pour le  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$ , une transition de phase moins abrupte (augmentation de  $\Delta T$ ). La variation de la résistivité est beaucoup plus élevée et la largeur d'hystérésis plus faible pour les échantillons polycristallins texturés de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$  par rapport aux échantillons polycristallins de  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$ . En effet, leurs propriétés de l'IMT se rapprochent de celles rapportées précédemment pour les couches minces épitaxiées de  $VO_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . Cela est attribué à une qualité cristalline supérieure pour les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$  et à la différence dans leur morphologie de surface par rapport à celles des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$ .

Les spectres de transmission IR des échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$  ainsi que celui d'un substrat de  $LaAlO_3(100)$  référence, mesurés à basse température ( $T = -196\text{ °C}$ ) et à haute température ( $T = 200\text{ °C}$ ) (Fig. III-10 (b)), montrent tous une

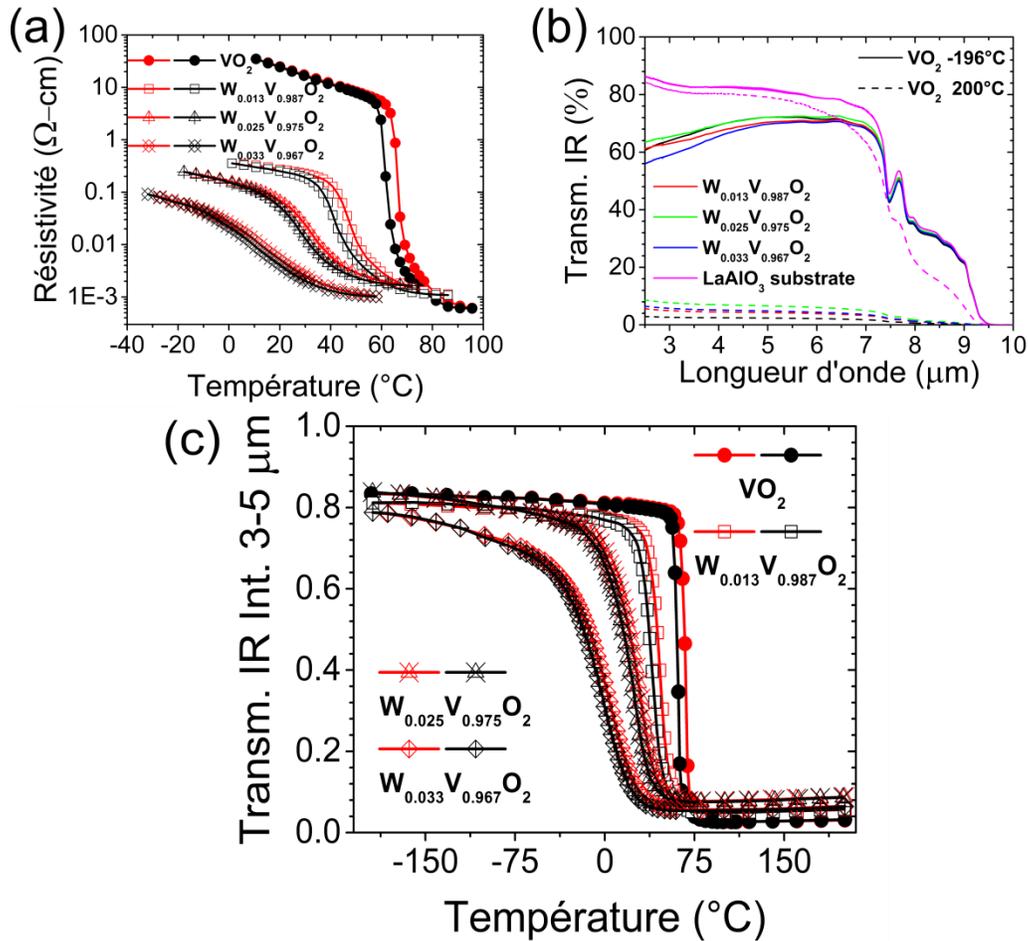


Figure III-10 : Échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) : (a) Résistivité en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires); (b) Transmission infrarouge en fonction de la longueur d'onde, incluant le substrat de  $LaAlO_3$ , à basse température ( $T = -196\text{ °C}$ , lignes pleines) et à haute température ( $T = 200\text{ °C}$ , lignes pointillées); (c) Transmission infrarouge intégrée ( $3\text{ }\mu\text{m} \leq \lambda \leq 5\text{ }\mu\text{m}$ ) en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires)

variation importante entre l'état isolant ( $A_I \sim 65\%$ ) et l'état métallique ( $A_M \sim 5\%$ ), et ce, sur la plage spectrale de 2.5 à 7  $\mu\text{m}$ . Celle-ci est limitée par l'absorption du substrat de  $LaAlO_3(100)$ , pour lequel  $A = 0\%$  pour  $\lambda > 9.5\text{ }\mu\text{m}$ . Pour chaque échantillon, la transmission IR mesurée en fonction de la température ( $-196\text{ °C} \leq T \leq 200\text{ °C}$ ) et

intégrée entre 3 et 5  $\mu\text{m}$  (Fig. III-10 (c)), est caractérisée par une réduction significative de part et d'autre de l'IMT. L'effet du dopage sur les propriétés optiques du  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  (Tableau III-5) y est également mis en évidence, où une valeur élevée est observée

Dopage (% at. W)	$\Delta R$	$T_C$ (°C)	$T_R$ (°C)	$T_{\text{IMT}}$ (°C)	$\Delta H$ (°C)	$\Delta T_C$ (°C)	$\Delta T_R$ (°C)
<b>0</b>	4.61	66.4	61.8	64.1	4.6	4.6	5.5
<b>1.3</b>	2.46	47.7	41.4	44.6	6.3	12.7	11.2
<b>2.5</b>	2.04	32.2	28.2	30.2	4.0	21.5	22.2
<b>3.3</b>	1.95	13.8	10.3	12.1	3.5	38.2	44.1

Tableau III-4 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{LaAlO}_3(100)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) déterminées à partir des mesures de résistivité

pour les paramètres  $\Delta A$  et  $\Delta A/A_i$  correspondant à chaque échantillon, valeur qui diminue légèrement avec le dopage. De plus,  $T_{\text{IMT}}$  est réduite de  $64.4^\circ\text{C}$  pour le  $\text{VO}_2$  à  $0.4^\circ\text{C}$  pour le  $\text{W}_{0.033}\text{V}_{0.967}\text{O}_2$ , ce qui correspond à une réduction d'environ  $19.4^\circ\text{C}/\% \text{ at. W}$ .

Dopage (% at. W)	$\Delta A$	$\Delta A/A_i$ (%)	$T_C$ (°C)	$T_R$ (°C)	$T_{\text{IMT}}$ (°C)	$\Delta H$ (°C)	$\Delta T_C$ (°C)	$\Delta T_R$ (°C)
<b>0</b>	0.81	96.2	67.4	61.3	64.4	6.1	5.7	5.0
<b>1.3</b>	0.75	92.9	45.8	39.4	42.6	6.4	14.0	15.9
<b>2.5</b>	0.75	89.6	29.9	23.6	26.8	6.3	26.5	27.7
<b>3.3</b>	0.72	91.9	4.2	-3.5	0.4	7.7	43.2	46.6

Tableau III-5 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{LaAlO}_3(100)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) déterminées à partir des mesures de transmission IR

Tel qu'il a été observé précédemment pour le  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$ , il y a une différence entre les valeurs de  $T_{MT}$  déduites des mesures de la transmission IR et celles obtenues à partir des mesures de résistivité, et ce, à cause de la nature « percolative » de la transition de phase du  $VO_2$ . La qualité cristalline supérieure des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$  et leur morphologie de surface caractéristique réduit toutefois cette différence par rapport à celle observée pour le  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$ . En effet, ces propriétés favorisent une transition de phase plus abrupte et, par le fait même, amènent en une meilleure correspondance entre la température nécessaire pour créer un chemin de faible résistance et celle nécessaire pour former des grains métalliques possédant une taille de l'ordre du  $\mu m$ . Finalement, la largeur de l'hystérésis n'est pas modifiée par le dopage au tungstène, alors que la plage de température à laquelle la transition survient augmente significativement avec le dopage, comme cela a été observé pour les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$ .

### **III.2.3 Effet du dopage sur les propriétés des couches minces de $VO_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$**

Des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  de 150 nm d'épaisseur ont été déposées sur des substrats d' $Al_2O_3(1\bar{1}02)$  à partir des conditions de dépôt optimales (Chapitre III.1.2.b).

#### ***III.2.3.a Analyse des propriétés structurales***

Les diffractogrammes de ces échantillons, mesurés à température ambiante et en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  (Fig. III-11(a)), montrent tous la présence des pics correspondant aux orientations  $(200/\bar{2}11)$  et  $(400/\bar{4}22)$  du  $VO_2$  à  $2\theta = 37.15^\circ$  et  $79.09^\circ$ , tel qu'il a été observé précédemment lors de l'optimisation des conditions de dépôt (Fig. III-1(a) et Fig. III-3(a)). Ces deux pics subissent un léger décalage vers des angles de diffraction plus élevés pour les échantillons dopés, jusqu'à des valeurs  $2\theta = 37.21^\circ$  et  $79.19^\circ$  dans le cas du  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$ . Ces pics correspondent respectivement aux orientations  $(011)$  et  $(022)$  de la structure tétragonale  $VO_2(R)$ , qui est présente à température ambiante pour cet échantillon. Ceci suggère que la croissance épitaxiale du  $VO_2$  s'effectue selon cette orientation à la température de dépôt ( $T_s = 550^\circ C$ ). Il a en effet été démontré que,

lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante qui suit le processus de dépôt du  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ , les atomes de vanadium peuvent se réarranger de deux façons. L'orientation (011) de la structure tétragonale, présente à haute température, se sépare donc entre les orientations (200) et ( $\bar{2}11$ ) de la structure monoclinique lorsque l'IMT survient, ce qui cause la formation de macles possédant un angle de  $\sim 45^\circ$  par rapport à la direction hors plan. [83] Les diffractogrammes  $\Phi$ -scans (Fig. III-11 (b)-(c)),

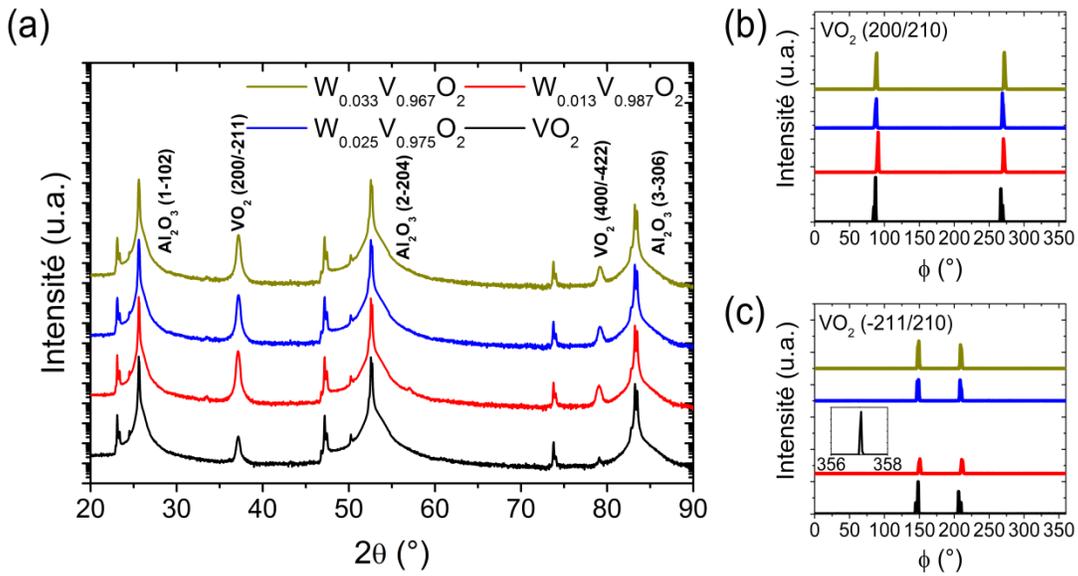


Figure III-11 : Diffractogrammes : (a)  $\theta$ - $2\theta$ ; (b)  $\Phi$ -scan de l'orientation (200) par rapport à l'orientation (210); (c)  $\Phi$ -scan de l'orientation (-211) par rapport à l'orientation (210) des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) (Le graphique inséré en (c) représente le  $\Phi$ -scan du substrat pour l'orientation ( $1\bar{1}02$ ) par rapport à l'orientation (0006))

effectués par rapport à l'orientation (210) du  $\text{VO}_2$  pour les orientations (200) ( $2\theta = 42.27^\circ$  et  $\Psi = 28.09^\circ$ ) et ( $\bar{2}11$ ) ( $2\theta = 42.27^\circ$  et  $\Psi = 67.78^\circ$ ), ont permis de confirmer la croissance épitaxiale pour tous les échantillons. En effet, ceux-ci montrent tous la présence de deux pics avec une séparation respective de  $\Delta\Phi \approx 180^\circ$  et de  $\Delta\Phi \approx 60^\circ$ , ce qui indique la présence de grains de  $\text{VO}_2$  possédant chacune de ces orientations et est en accord avec la symétrie d'ordre 2 de la structure monoclinique.

### III.2.3.b Analyse des propriétés morphologiques

Une structure de larges grains colonnaires de forme allongée, compacts et qui sont étroitement reliés entre eux est observée sur les images AFM de la morphologie de surface des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  (Fig. III-12). Le dopage au tungstène a pour effet de réduire la taille moyenne des grains et la rugosité de surface, de  $d_g \approx 260$  nm et  $R_q = 17$  nm pour le  $VO_2$  à  $d_g \approx 160$  nm et  $R_q = 11$  nm pour le  $W_xV_{1-x}O_2$ , et ce, sans modifier de façon importante la forme et l'arrangement des grains.

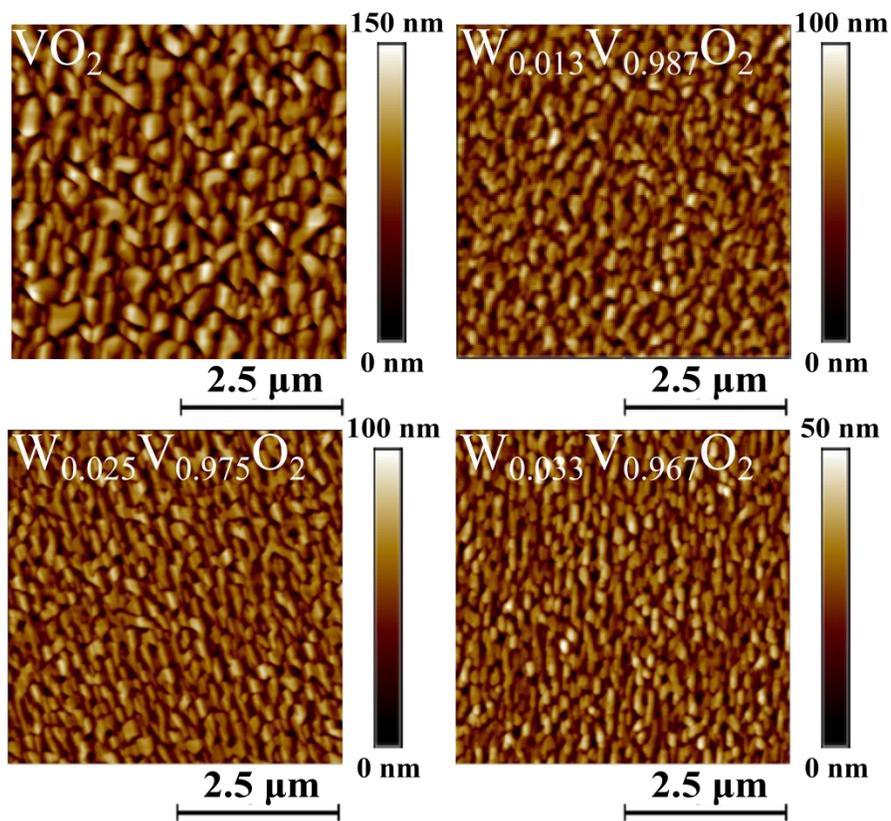


Figure III-12 : Images AFM de la morphologie de surface des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ )

De façon générale, l'analyse des images AFM obtenues pour le  $W_xV_{1-x}O_2$  épitaxié déposé sur  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ , pour le  $W_xV_{1-x}O_2$  polycristallin texturé déposé sur substrat de  $LaAlO_3(100)$  et pour le  $W_xV_{1-x}O_2$  polycristallin déposé sur substrat de  $SiO_2$ , montre que tous les échantillons possèdent une structure de grains compacts qui sont bien

connectés entre eux. L'augmentation de la qualité cristalline des couches minces, d'une structure polycristalline à une structure épitaxiée, est accompagnée d'un accroissement de la taille moyenne des grains et d'une réduction de la rugosité de surface, alors que l'augmentation de la concentration en tungstène cause une diminution de la taille moyenne des grains et de la rugosité de surface. Par le fait même, cette réduction de la taille moyenne des grains entraîne une augmentation de la quantité de joints de grains.

### III.2.3.c Analyse des propriétés électriques et optiques

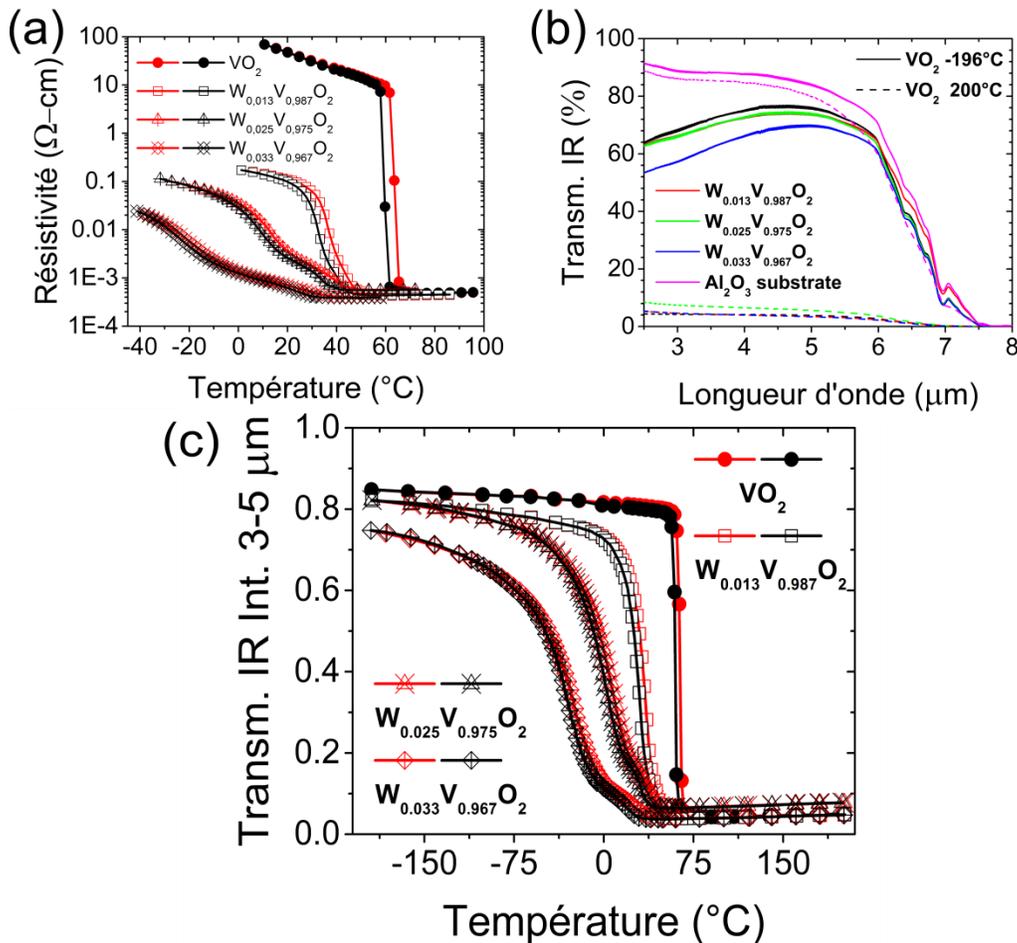


Figure III-13 : Échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) : (a) Résistivité en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires); (b) Transmission infrarouge en fonction de la longueur d'onde, incluant le substrat d' $Al_2O_3$ , à basse température ( $T = -196^{\circ}\text{C}$ , lignes pleines) et à haute température ( $T = 200^{\circ}\text{C}$ , lignes pointillées); (c) Transmission infrarouge intégrée ( $3 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 5 \mu\text{m}$ ) en fonction de la température pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires)

Les mesures de résistivité en fonction de la température ( $-40\text{ °C} \leq T \leq 95\text{ °C}$ ) des échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  (Fig. III-13 (a)) mettent en évidence l'IMT de l'état isolant à l'état métallique pour tous les échantillons. Comme cela a été constaté pour le  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$  et le  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$ ,  $\Delta R$  et  $T_{IMT}$  diminuent significativement pour les échantillons de  $VO_2$  dopé par rapport à l'échantillon non dopé. La variation de la résistivité entre les états isolant et métallique ( $\Delta R = 99400$ ) de l'échantillon de  $VO_2$  épitaxié est toutefois supérieure à celle obtenue pour le  $VO_2$  polycristallin. La transition est également plus abrupte ( $\Delta T = 3.8\text{ °C}$ ) et la largeur de l'hystérésis plus faible ( $\Delta H = 4.1\text{ °C}$ ) pour cet échantillon. Ceci est notamment causé par l'augmentation de la qualité cristalline et de la taille moyenne des grains pour le  $VO_2$  épitaxié par rapport aux échantillons polycristallins. De plus, il est observé que la température de transition du  $VO_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  ( $T_{IMT} = 61.6\text{ °C}$ ) est inférieure à celle rapportée pour le  $VO_2$  massif.

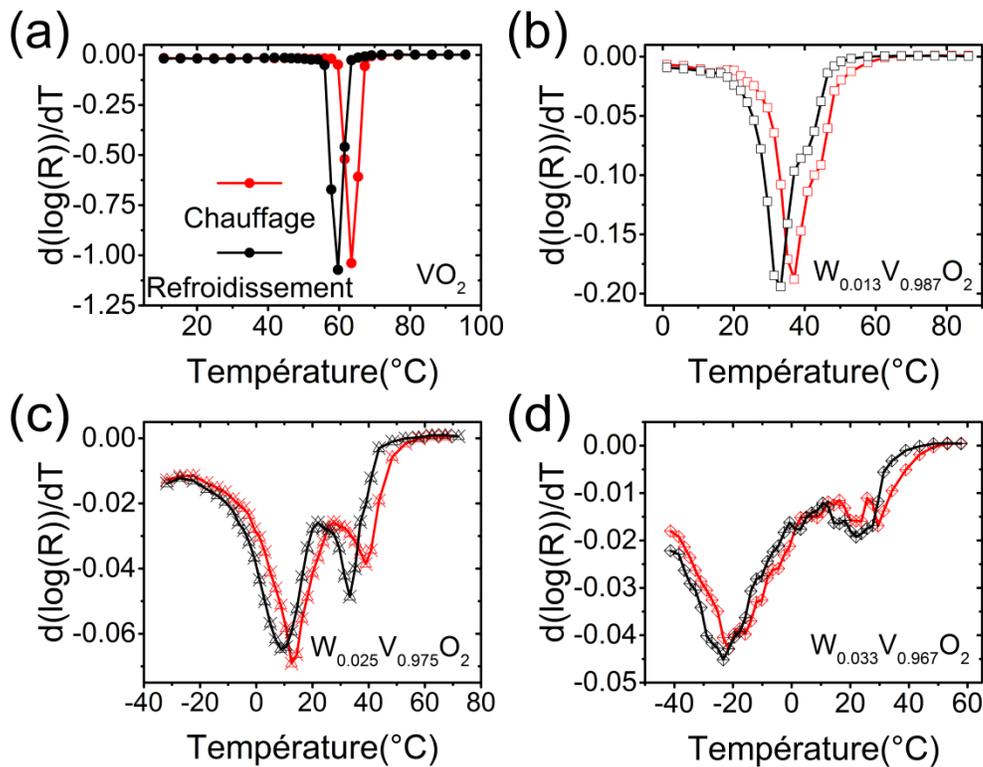


Figure III-14 : Dérivée du logarithme de la résistivité par rapport à la température ( $d(\log(\rho))/dT$ ) pendant le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires) pour les échantillons de : (a)  $VO_2$ ; (b)  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ ; (c)  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ ; (d)  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$  déposés sur  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$

Cette réduction est due à une différence entre les paramètres de maille de la couche mince et du substrat. En effet, pour les orientations présentes dans ces couches minces et qui possèdent respectivement les relations d'épitaxie  $(200)_f || (1\bar{1}02)_s$ ,  $[011]_f || [2\bar{2}01]_s$  et  $(\bar{2}11)_f || (\bar{1}102)_s$ ,  $[111]_f || [2\bar{2}01]_s$  avec le substrat, une contrainte tensile d'environ 4.0 % selon l'axe  $[020]$  et une contrainte compressive d'environ 5.1 % selon l'axe  $[002]$  sont induites par le substrat. [89] De la présence de ces contraintes découle une contrainte résiduelle compressive selon l'axe  $c_R$  et une réduction de  $T_{IMT}$ . [82]

Ces mesures de résistivité mettent également en évidence le fait que la transition de phase s'effectue en deux étapes ( $E_x$ ) distinctes pour les couches minces de  $VO_2$  dopé déposées sur  $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ , avec  $E_1$  et  $E_2$  qui correspondent aux transitions qui surviennent respectivement à haute et basse température (Fig. III-14). En conséquence, et contrairement à ce qui a été fait précédemment pour le  $W_xV_{1-x}O_2$  polycristallin, les propriétés de la transition de phase des couches minces de  $VO_2$  dopé déposées sur

Dopage (% at. W)	$E_x$	$\Delta R$	$T_C$ (°C)	$T_R$ (°C)	$T_{IMT}$ (°C)	$\Delta H$ (°C)	$\Delta T_C$ (°C)	$\Delta T_R$ (°C)
<b>0</b>	-	5.00	63.6	59.5	61.6	4.1	3.9	3.7
<b>1.3</b>	1	2.53	44.7	41.6	43.2	3.1	5.4	5.4
	2		36.7	32.5	34.6	4.2	8.6	9.0
<b>2.5</b>	1	2.13	38.0	33.0	35.5	5.0	10.8	9.5
	2		12.6	8.3	10.5	4.3	23.2	23.2
<b>3.3</b>	1	1.79	24.6	21.1	22.9	3.5	26.3	18.0
	2		-19.5	-22.3	-20.9	2.8	37.2	33.6

Tableau III-6 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) déterminées à partir des mesures de résistivité

$\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  ont été déduites des mesures de résistivité pour les cycles de chauffage et de refroidissement via l'ajustement de  $d(\log(R)/dT)$  à l'aide de deux fonctions gaussiennes, et ce, afin de représenter la contribution à l'IMT de chacune des deux transitions observées.

Les effets de l'augmentation de la concentration en tungstène sur les propriétés de l'IMT des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  (Tableau III-6) sont donc les suivants : (i) une réduction des températures de transition correspondant à  $E_1$  ( $T_{\text{IMT}1}$ ) et  $E_2$  ( $T_{\text{IMT}2}$ ); (ii) une augmentation de la différence entre  $T_{\text{IMT}1}$  et  $T_{\text{IMT}2}$ ; (iii) une transition moins abrupte qui survient sur une plus large plage de température (accroissement de  $\Delta T_{C1}$ ,  $\Delta T_{C2}$ ,  $\Delta T_{R1}$  et  $\Delta T_{R2}$ ) et (iv) une augmentation de l'écart entre  $\Delta T_{C1}$  et  $\Delta T_{C2}$ , avec  $\Delta T_{C1} < \Delta T_{C2}$  et de celui entre  $\Delta T_{R1}$  et  $\Delta T_{R2}$ , avec  $\Delta T_{R1} < \Delta T_{R2}$ . La réduction de la température de transition de  $T_{\text{IMT}} = 61.6$  °C pour le  $\text{VO}_2$  à  $T_{\text{IMT}1} = 22.9$  °C et  $T_{\text{IMT}2} = -20.9$  °C pour le  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$  correspond à une réduction de 11.7 °C /% at. W et 25.0 °C /% at. W respectivement pour  $E_1$  et  $E_2$ .

Les spectres de transmission IR (A) des échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  ainsi que celui d'un substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  référence, mesurés à basse température ( $T = -196$  °C) et à haute température ( $T = 200$  °C) (Fig. III-13 (b)), montrent tous une variation importante de la transmission entre l'état isolant ( $A_I \sim 70$  %) et l'état métallique ( $A_M \sim 5$  %), et ce, sur la plage spectrale de  $2.5 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 6 \mu\text{m}$ . Celle-ci est limitée par l'absorption du substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour lequel  $A = 0$  % pour  $\lambda > 7.5 \mu\text{m}$ . L'IMT est mise en évidence pour chaque échantillon sur les courbes de transmission IR mesurée en fonction de la température ( $-196$  °C  $\leq T \leq 200$  °C) et intégrée entre 3 à 5  $\mu\text{m}$  (Fig. III-13 (c)).

L'effet du dopage sur les propriétés optiques du  $W_xV_{1-x}O_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  (Tableau III-7) est similaire à celui observé pour les échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/\text{LaAlO}_3(100)$  alors que la valeur des paramètres  $\Delta A$  et  $\Delta A/A_I$  diminue légèrement avec le dopage mais demeure élevée pour l'ensemble des échantillons. De plus, tel qu'il a été déterminé à partir des mesures de résistivité,  $T_{\text{IMT}}$  diminue pour chacune des deux étapes de la transition. Cette réduction de  $T_{\text{IMT}} = 61.7$  °C pour le  $\text{VO}_2$  à  $T_{\text{IMT}1} = 21.2$  °C et  $T_{\text{IMT}2} = -27.4$  °C pour le  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$ , correspond à une réduction de 12.3 °C /% at. W et 27.0 °C /% at. W

respectivement pour  $E_1$  et  $E_2$ . La nature « percolative » de la transition de phase du  $VO_2$  engendre une différence entre les valeurs de  $T_{IMT}$  déduites à partir des mesures de transmission IR et celles obtenues à partir des mesures de résistivité, comme cela a été observé précédemment pour le  $W_xV_{1-x}O_2$  polycristallin. Toutefois, la croissance épitaxiale des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  de même que la taille importante et uniforme des grains présents en surface favorisent une transition de

Dopage (% at. W)	#E	$\Delta A$	$\Delta A/A_1$ (%)	$T_C$ (°C)	$T_R$ (°C)	$T_{IMT}$ (°C)	$\Delta H$ (°C)	$\Delta T_C$ (°C)	$\Delta T_R$ (°C)
<b>0</b>	-	0.77	95.1	63.7	59.5	61.7	4.0	4.2	3.9
<b>1.3</b>	1	0.71	94.7	46.2	41.6	43.2	6.0	6.9	7.1
	2			34.9	32.5	32.1	5.6	9.6	10.0
<b>2.5</b>	1	0.68	90.7	38.7	30.5	34.6	8.2	10.2	12.3
	2			7.1	2.0	4.6	5.1	29.5	24.1
<b>3.3</b>	1	0.62	93.9	25.4	17.0	21.2	8.4	23.6	19.1
	2			-24.8	-29.9	-27.4	5.1	28.5	28.3

Tableau III-7 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) déterminées à partir des mesures de transmission IR

phase plus abrupte. Il en ressort une meilleure correspondance entre la température nécessaire pour créer un chemin de faible résistance (mesure de résistivité) et celle nécessaire pour former des grains métalliques possédant une taille de l'ordre du  $\mu m$  (mesures de transmission IR) par rapport à celle observée pour le  $W_xV_{1-x}O_2$  polycristallin. Enfin,  $\Delta H$  ne varie pas de manière importante en fonction de la concentration en tungstène, alors que  $\Delta T_1$  et  $\Delta T_2$  augmentent avec le dopage ( $\Delta T_1 < \Delta T_2$ ), tout comme la différence entre ces deux paramètres.

En résumé, les résultats obtenus jusqu'à maintenant montrent que les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques (IR) des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  déposées par ablation laser pulsée sont grandement influencées par la qualité cristalline. En effet, l'accroissement de la qualité cristalline des couches minces de  $VO_2$ , de polycristalline ( $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$ ) à épitaxiée ( $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$ ), provoque une augmentation de la taille moyenne des grains, une diminution de la rugosité de surface, une hausse significative de  $\Delta R$  de 3.32 à 5.00 et une réduction de  $\Delta H$  et de  $\Delta T$ . Les propriétés électriques des couches minces épitaxiées se rapprochent de celles du  $VO_2$  massif, à savoir une variation très abrupte de la résistivité de 5 ordres de grandeur entre les états isolant et métallique avec une très faible hystérésis. De plus, contrairement aux couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$  et de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$ , la résistivité dans l'état métallique ( $T > T_{IMT}$ ) augmente avec la température pour les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . Ce comportement est en accord avec celui d'un métal, pour lequel l'augmentation de la température contribue à accroître l'interaction des électrons avec le réseau cristallin (interaction électron-phonon) et entraîne une augmentation de la fréquence de diffusion des électrons et de la résistivité. À l'inverse, le comportement observé pour les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$  et de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$  s'apparente à celui d'un semi-conducteur, pour lequel la résistivité décroît avec la température en raison de l'augmentation de la quantité d'électrons qui peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction. Cette différence est fort probablement liée aux propriétés structurales et à la qualité cristalline de ces couches minces, qui, contrairement aux couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  épitaxiées, sont polycristallines. Ceci résulte en une plus grande quantité de joints de grains et de défauts dans la bande interdite de même qu'en une transition de phase qui s'étend sur une plus grande plage de température pour les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$  et de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$ . Ce faisant, elle conserve un caractère semi-conducteur même après la transition de phase, ce qui explique la réduction observée de la résistivité lorsque  $T > T_{IMT}$ .

Par ailleurs, l'amplitude de modulation ( $\Delta A/A_i$ ), telle qu'elle a été mesurée par spectroscopie IR, n'est pas affectée de façon significative par la qualité cristalline des

couches minces puisqu'elle est supérieure à 90 % pour l'ensemble des couches minces caractérisées. Ceci est dû au fait que les propriétés, autant électriques qu'optiques, dépendent de la densité de porteurs de charge dans la couche mince de  $\text{VO}_2$ , alors que la densité de défauts et la nature et la densité des joints de grains influencent de façon beaucoup plus importante les propriétés électriques à cause de la nature « percolative » de la transition de phase du  $\text{VO}_2$ . La densité de porteurs de charge présente dans les états isolant et métallique étant semblable pour les échantillons de  $\text{VO}_2$  déposés sur les substrats de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{LaAlO}_3(100)$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ , leurs propriétés optiques sont en conséquence similaires. Par contre, il existe une différence marquée dans la morphologie de surface des échantillons polycristallins et épitaxiés, autant par rapport à la taille des grains, qui est plus importante pour le  $\text{VO}_2$  épitaxié, qu'à leur répartition, qui est plus uniforme lorsque la qualité cristalline augmente. Cette différence cause une diminution de la densité de joints de grains et de défauts pour le  $\text{VO}_2$  épitaxié, ce qui donne un  $\Delta R$  beaucoup plus élevé.

L'ensemble des propriétés des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  sont également modifiées par le dopage au W. Celui-ci cause une réduction de  $\Delta R$  et une diminution de  $T_{\text{IMT}}$  de  $61.6\text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{IMT}} \leq 67.2\text{ }^\circ\text{C}$  pour le  $\text{VO}_2$  à  $-20.9\text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{IMT}} \leq 9.1\text{ }^\circ\text{C}$  pour le  $\text{W}_{0.033}\text{V}_{0.967}\text{O}_2$ , telle qu'elle a été déterminée à partir des mesures de résistivité. De plus, alors que  $\Delta H$  ne varie pas de manière importante en fonction de la concentration en tungstène, une augmentation significative de  $\Delta T$  est observée, ce qui indique que la plage de température à laquelle la transition survient est beaucoup plus grande. Cette augmentation est due au caractère aléatoire de la distribution des atomes de W dans la maille du  $\text{VO}_2$ , qui cause un élargissement de la distribution du contenu en W des grains de  $\text{VO}_2$ . Cette variation de stœchiométrie entraîne une différence de la densité de charge des différents grains qui est directement reliée à l'énergie thermique requise pour induire la transition de phase du grain. La distribution des températures de transition attribuées aux différents grains s'élargit donc avec le dopage, tout comme la plage de température à laquelle les grains subissent la transition de phase de l'état isolant à l'état métallique.

### III.2.4 Origine de l'IMT en deux étapes des couches minces de $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$

La réduction de la température de transition en fonction de la concentration en tungstène pour les étapes  $E_1$  et  $E_2$  de l'IMT des couches de  $VO_2$  suit deux tendances distinctes (Tableaux III-6 et III-7). En effet, alors que la réduction de la température de  $E_1$  suit une tendance linéaire ( $11.5\text{ }^\circ\text{C}/\% \text{ at. W}$ ), celle de  $E_2$  suit plutôt une tendance exponentielle ( $\sim -Ae^{0.275x}$ ), et ce, autant pour les valeurs déduites à partir des mesures de résistivité que pour celles déduites des mesures de transmission IR (Fig. III-15). La présence des deux orientations de la phase monoclinique ( $(200)$  et  $(\bar{2}11)$ ) et de deux températures de transition distinctes pour les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  suggère donc que la contribution relative du dopage au

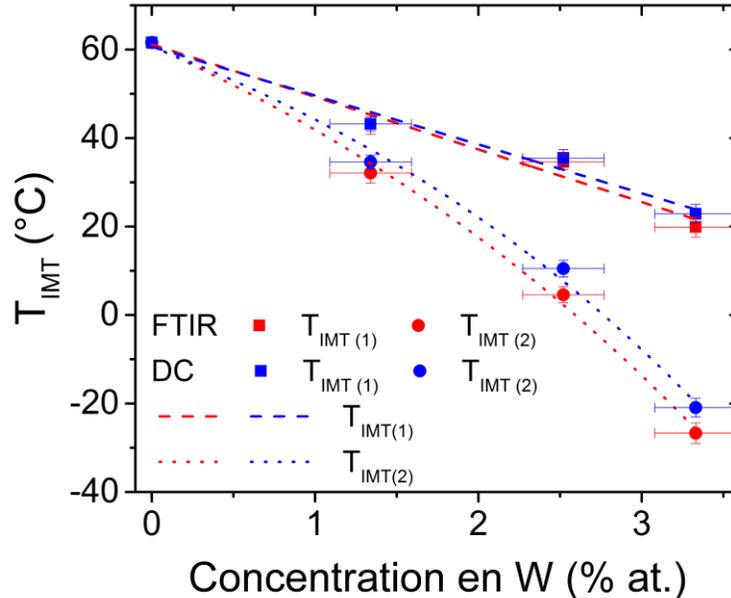


Figure III-15 : Températures de transition ( $T_{IMT(1)}$  et  $T_{IMT(2)}$ ) déduites à partir des mesures de résistivité et de transmission IR en fonction de la concentration en W pour les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ )

tungstène sur les contraintes structurales et sur l'augmentation de la densité électronique dépend de l'orientation cristalline de la couche mince. Ainsi, chacune des deux températures de transition correspond à une des deux orientations.

Deux hypothèses ont été avancées pour tenter d'expliquer ce phénomène. Premièrement, la substitution des atomes de vanadium par des atomes de tungstène modifie localement la structure cristalline autour du dopant via un changement des distances interatomiques W-V et V-V, ce qui augmente la symétrie de la structure monoclinique vers la structure tétragonale. Cette modification résulte donc en la génération de contraintes dans la couche mince et ces contraintes s'ajoutent à celles qui sont induites par le substrat et peuvent causer une réduction/augmentation de  $T_{\text{IMT}}$  dépendamment si elles sont compressives/tensives le long de l'axe  $c_R$ . Puisque les deux orientations hors plan présentes pour les échantillons de  $W_xV_{1-x}O_2$  ont une relation d'épitaxie distincte avec le substrat d' $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ , les contraintes induites par celui-ci sont également différentes. Ceci fait en sorte que les effets de l'insertion d'atomes de tungstène sur la structure locale du  $VO_2$  sont également distincts pour chaque orientation. L'ajout des contraintes liées à l'insertion d'atomes de tungstène à celles induites par le substrat pourrait donc, en conséquence, engendrer la différence croissante observée entre  $T_{\text{IMT}1}$  et  $T_{\text{IMT}2}$  avec l'augmentation du dopage.

Une autre cause possible pour expliquer cette différence croissante entre les températures de transition attribuées à chaque orientation est le phénomène d'agglomération des atomes de tungstène selon certaines directions préférentielles. En effet, plutôt que d'être distribués de façon aléatoire et homogène dans la structure du  $VO_2$ , les atomes de tungstène tendent à former des agglomérats selon les directions  $[010]$ ,  $[011]$  et  $[110]$  de la structure tétragonale lors du dépôt à haute température. [116] La concentration et la distribution de ces agglomérats pourraient donc être différentes pour les cristallites correspondant à chacune des deux orientations de la structure monoclinique lorsque ceux-ci sont formés pendant le refroidissement vers la température ambiante. Puisque l'efficacité de ces agglomérats de tungstène pour stabiliser la structure tétragonale augmente avec la concentration de dopants et que leur distribution dans la maille du  $VO_2$  est anisotrope, leurs effets sur les contraintes et sur la

réduction de  $T_{\text{IMT}}$  des cristallites de  $\text{VO}_2$  (M) seront fort probablement dépendants de l'orientation de ces cristallites.

### **III.3 Structure multicouche de $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ possédant une faible résistivité et un coefficient thermique de résistance élevé pour le développement de microbolomètres**

#### **III.3.1 Introduction**

Le développement de détecteurs de type « matrice à plan focal » dans les microbolomètres a mené à l'apparition de caméras thermiques de taille réduite qui sont à la fois légères, peu coûteuses et énergétiquement efficaces. [206] [207] Ces détecteurs ont l'avantage de ne pas nécessiter de refroidissement à l'azote liquide (77 K) pour fonctionner adéquatement, ce qui n'est pas le cas des détecteurs infrarouges à photons conventionnels. Leur principe d'opération est basé sur un matériau de détection dont la résistance varie lorsqu'il est chauffé par la radiation infrarouge (Fig. III-16). Cette variation est caractérisée par le coefficient thermique de résistance (*TCR* pour *Thermal Coefficient of Resistance*) du matériau de détection [208] :

$$TCR = d(\ln(\rho))/dT \quad (\text{III-1})$$

où  $\rho$  est la résistivité du matériau de détection. La sensibilité d'un pixel du détecteur ( $R_I$ ) est représentée par le rapport entre le courant du signal en sortie et la puissance infrarouge incidente et donnée par :

$$R_I = \frac{FF \cdot TCR \cdot \varepsilon \cdot V_b}{G_{th} R} \quad (\text{III-2})$$

Ici,  $FF$  est le facteur de couverture de la surface,  $\varepsilon$  est l'absorbance infrarouge,  $V_b$  est la tension appliquée sur le dispositif alors que  $G_{th}$  et  $R$  sont respectivement la conductance thermique et la résistance du matériau de détection. La technologie actuelle permet d'obtenir des valeurs de  $FF$  et de  $\varepsilon$  très près de leur valeur maximale et très peu de bénéfiques peuvent être envisagés via une optimisation de ces paramètres.

Afin d'assurer un fonctionnement adéquat des détecteurs IR à base de microbolomètres, les matériaux de détection utilisés doivent posséder des propriétés spécifiques. L'augmentation de la sensibilité du détecteur nécessite tout d'abord de maximiser le *TCR* du matériau de détection. [209] [210] De plus, une valeur de *TCR* élevée du matériau de détection est requise puisqu'elle permet d'augmenter la sensibilité du microbolomètre via la réduction de la contribution du bruit de Johnson (bruit thermique) et du bruit de scintillement (*NETD* pour *Noise Equivalent Thermal*

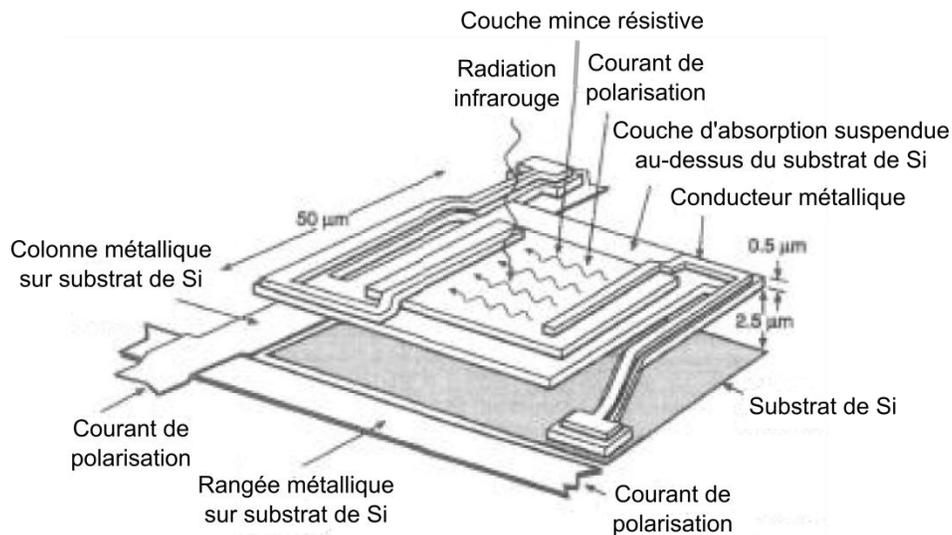


Figure III-16 : Schéma montrant le principe de fonctionnement d'un microbolomètre

*Difference*). [211] [212] Les matériaux de détection à base d'oxydes de vanadium ( $VO_x$ ), avec  $x \sim 1.8$ , sont actuellement utilisés pour la fabrication de microbolomètres non refroidis commerciaux. [208] Ces couches minces possédant plusieurs états de valence et celles d'oxydes de vanadium dopés sont particulièrement intéressantes puisqu'elles permettent d'atteindre des valeurs acceptables de *TCR*, variant de 2 à 7 %/°C. [28] [209] [211] [213] [214] [215] [216] [217] [218] [219] Le matériau de détection doit également posséder une faible résistivité puisque la contribution du bruit de Johnson croît avec la résistance du microbolomètre. La réduction de ce bruit permet en effet de minimiser les fluctuations dans le signal de sortie qui ne sont pas causées par l'image source. [214] [215] La résistivité des couches de détection à base de  $VO_x$  et d'oxydes de vanadium dopés varie de 0.01  $\Omega$ -cm à 10  $\Omega$ -cm, ce qui satisfait les exigences des

circuits de lecture électronique externe qui sont actuellement utilisés. Finalement, afin de faciliter la lecture du signal de sortie du détecteur, la valeur du  $TCR$  devrait demeurer constante sur l'ensemble de la plage d'opération en température du microbolomètre, qui se situe près de la température ambiante. [220] [221]

En raison de la variation importante de la résistivité que subissent les couches minces de  $VO_2$  en fonction de la température de part et d'autre de l'IMT, elles démontrent un énorme potentiel pour des applications dans le domaine de la détection IR. Ce potentiel est d'autant plus important puisque ces couches peuvent être dopées avec du tungstène, ce qui permet de réduire la température de transition, d'élargir la plage de température à laquelle la transition survient et de réduire l'hystérésis entre les cycles de chauffage et de refroidissement. Malgré ce potentiel, il y a encore de nombreux défis à relever afin que des couches minces de  $VO_2$  puissent être utilisées comme matériau de détection dans les microbolomètres. Tout d'abord, il est primordial d'obtenir un  $TCR$  élevé au voisinage de la température ambiante en réduisant la température de transition du  $VO_2$ . Deuxièmement, ce  $TCR$  doit être maintenu constant sur la plus grande plage de température possible. Troisièmement, la valeur de la résistivité de la couche mince de  $VO_2$  doit être maintenue à une valeur très faible. Finalement, le cycle d'hystérésis de la résistivité entre les cycles de chauffage et de refroidissement doit être minimisé ou, à la limite, totalement supprimé.

### III.3.2 Structure multicouche proposée

Afin de remplir l'ensemble de ces exigences et en se basant sur les résultats de l'étude effectuée précédemment concernant l'effet du dopage au tungstène sur les propriétés des couches minces de  $VO_2$  de part et d'autre de l'IMT, une structure multicouche (MLS pour *Multilayer Structure*) a été proposée. Celle-ci est constituée de trois couches de 50 nm de  $W_xV_{1-x}O_2$  (avec  $x = 0, 0.013$  et  $0.025$ ) déposées successivement sur un substrat de  $LaAlO_3(100)$  (Fig. III-17). Cette structure tire profit d'une avantageuse combinaison des propriétés de l'IMT des couches minces de  $VO_2$  ( $\Delta R$  élevée) et de celles des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  ( $T_{IMT}$  réduite, faible  $\Delta H$ , faible  $\rho$  et  $\Delta T_{IMT}$  plus élevée), dans le but d'optimiser les propriétés des couches de détection à base de  $VO_2$  dans les

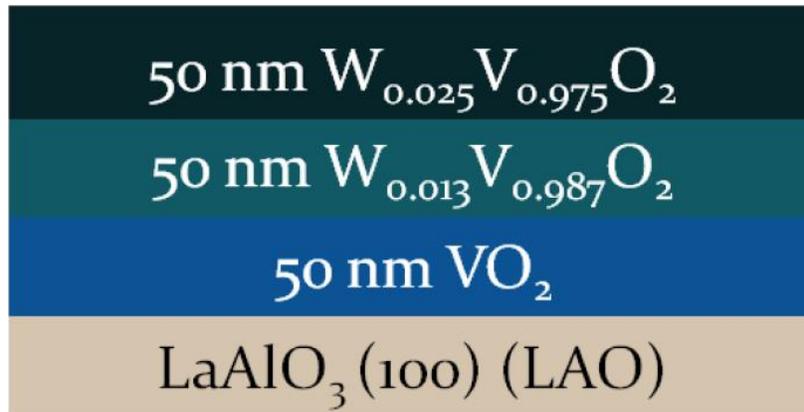


Figure III-17 : Schéma de la structure multicouche, constituée de trois couches de  $W_xV_{1-x}O_2$  (avec  $x = 0$ ,  $x = 0.013$  et  $x = 0.025$ ) déposées successivement sur substrat de  $LaAlO_3(100)$

microbolomètres pour des applications dans le domaine de la détection infrarouge. Les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  qui composent la MLS ont été déposées par PLD à partir des conditions de dépôt optimisées (Chap. III.1.2.b) et la stœchiométrie des couches minces de  $VO_2$  dopé, qui a été déterminée à partir de mesures RBS, est de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  et  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ . Les propriétés structurales, morphologiques et électriques de la MLS ont été respectivement étudiées à partir de mesures DRX, MEB et de résistivité par la méthode des quatre pointes alignées.

### III.3.3 Résultats et analyse

#### III.3.3.a Caractérisation structurale et morphologique

L'analyse détaillée des diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  ( $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ) d'une couche mince de  $VO_2/LaAlO_3(100)$  de 150 nm et de la structure multicouche (Fig. III-18 (a)) révèle la présence de pics situés à  $2\theta = 27.89^\circ$ ,  $37.09^\circ$ ,  $39.78^\circ$ ,  $42.27^\circ$  et  $79.12^\circ$  qui correspondent respectivement aux orientations (011),  $(200/\bar{2}11)$ , (020/002), (210) et (040/004) de la phase monoclinique du  $VO_2$  ( $VO_2$  (M)). Pour leur part, les pics identifiés par une étoile (\*) et présents à  $2\theta = 14.35^\circ$  et  $28.93^\circ$  sont attribués aux

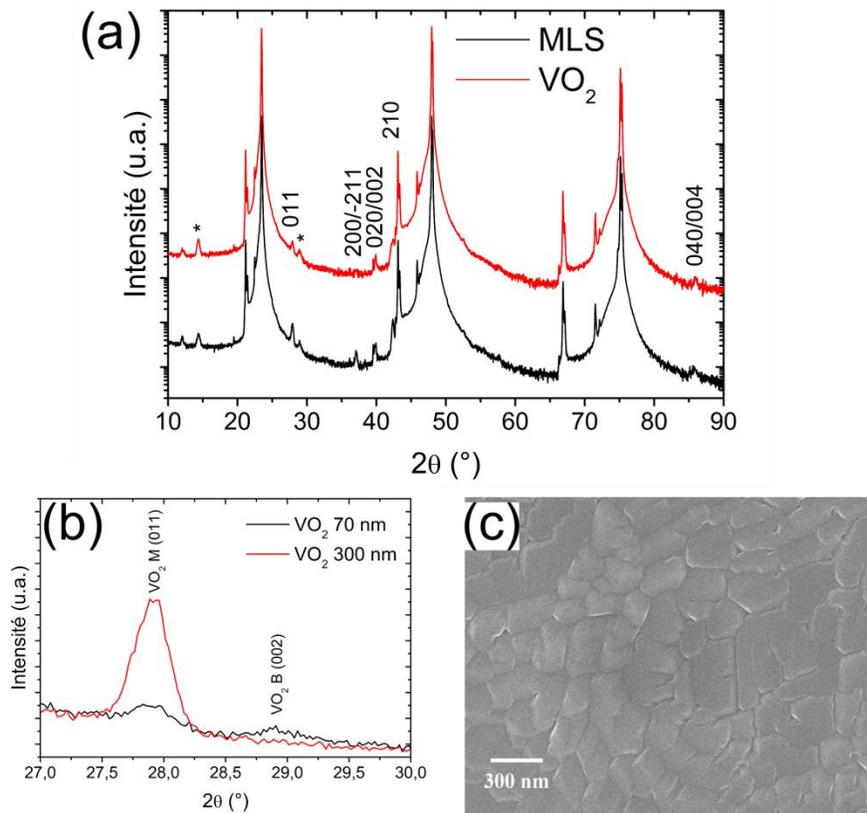


Figure III-18 : Diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  : (a) d'une couche mince de  $\text{VO}_2$  de 150 nm et de la MLS; (b) de couches minces de  $\text{VO}_2$  de 70 nm et de 300 nm montrant la variation de l'intensité des pics  $\text{VO}_2$  (M) (011) et  $\text{VO}_2$  (B) (002) en fonction de l'épaisseur; (c) Image MEB de la morphologie de surface de la MLS

orientations (001) et (002) de la phase  $\text{VO}_2$  (B), alors que ceux situés à  $2\theta = 12.02^\circ$ ,  $23.36^\circ$ ,  $47.96^\circ$  et  $75.17^\circ$  sont attribués à la famille de plans  $\{100\}$  du substrat de  $\text{LaAlO}_3$ . La comparaison des pics  $\text{VO}_2$  (M) (011) et  $\text{VO}_2$  (B) (002) pour des couches minces de 70 nm et 300 nm (Fig. III-18 (b)) montre que l'intensité du pic  $\text{VO}_2$  (M) (011) augmente significativement avec l'épaisseur, alors que celle du pic  $\text{VO}_2$  (B) (002) décroît. Cela suggère que la phase  $\text{VO}_2$  (B) est principalement présente à l'interface entre la couche mince et le substrat. La morphologie de surface de la structure multicouche, telle qu'obtenue par MEB (Fig. III-18 (c)), est caractérisée par la présence de larges grains compacts et connectés entre eux. Ce type de morphologie, qui s'apparente à celle observée pour des couches minces de  $\text{VO}_2$  épitaxiées

(Fig. III-3 (b)), est probablement due à la présence d'une mince couche de  $\text{VO}_2$  (B) fortement texturée selon l'axe  $c$  à l'interface couche mince/substrat. Celle-ci agit comme une couche tampon et favorise en conséquence la croissance de larges grains de  $\text{VO}_2$  (M) lorsque l'épaisseur de la couche mince augmente. [86]

### **III.3.3.b Caractérisation électrique**

Les mesures de résistivité en fonction de la température ( $-40\text{ °C} \leq T \leq 95\text{ °C}$ ) des échantillons de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{LaAlO}_3(100)$  (Fig. III-10 (a)) mettent en évidence l'IMT pour chacune des couches et les propriétés déduites à partir de ces mesures (Tableau III-4) montrent une diminution significative de  $\Delta R$  de 40500 à 109 et de  $T_{\text{IMT}}$  de  $64.1\text{ °C}$  à  $12.1\text{ °C}$  pour l'échantillon de  $\text{W}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$  par rapport à l'échantillon de  $\text{VO}_2$ . Cette dernière correspond à une réduction de  $T_{\text{IMT}}$  de  $13.6\text{ °C}/\%$  at. W. De plus, une légère réduction de la largeur de l'hystérésis est observée entre l'échantillon de  $\text{VO}_2$  ( $\Delta H = 4.5\text{ °C}$ ) et celui de  $\text{W}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$  ( $\Delta H = 3.8\text{ °C}$ ), pour lequel l'IMT survient de façon beaucoup moins abrupte (augmentation de  $\Delta T$ ) par rapport à l'échantillon de  $\text{VO}_2$ .

Les mesures de la résistivité de la structure multicouche ( $\rho(T)_{\text{MLS}}$ ) en fonction de la température (Fig. III-19 (a)) permettent de déterminer ses propriétés de part et d'autre de l'IMT en utilisant les paramètres ( $\Delta R$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta T$  et  $T_{\text{IMT}}$ ) décrits précédemment (Chap. III.2.1.a). Ainsi, la MLS montre une variation de résistivité  $\Delta R = 184$ , une largeur d'hystérésis  $\Delta H = 2.8\text{ °C}$ , et ce, pour une IMT qui survient près de la température ambiante et qui s'étend sur une plage de température allant de  $20$  à  $70\text{ °C}$ . De plus, les valeurs de résistivité demeurent faibles sur cette plage de température, alors qu'elles varient de  $0.0016$  à  $0.10\ \Omega\text{ cm}$ .

### **III.3.4 Discussion**

Puisque la structure multicouche est constituée d'une superposition de trois couches de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  qui possèdent des valeurs de résistivité différentes en fonction de la température, elle peut être décrite par une série de trois résistances placées en parallèle pour lesquelles la résistivité totale est donnée par :

$$\rho(T)_{MLS} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\rho(T)_0} + \frac{1}{\rho(T)_{1.3}} + \frac{1}{\rho(T)_{2.5}}\right)} \quad (\text{III-3})$$

Ici,  $\rho(T)_0$ ,  $\rho(T)_{1.3}$  et  $\rho(T)_{2.5}$  représentent les résistivités électriques de chacune des couches composant la MLS telles qu'elles ont été obtenues à partir des mesures de résistivité électrique des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/LaAlO_3(100)$  précédemment réalisées (Fig. III-10 (a)). Une telle représentation tient compte de la différence d'épaisseur entre ces couches minces, qui est de 150 nm, et celle des couches minces de 50 nm intégrées dans la MLS, et considère, par le fait même, la différence du facteur géométrique dans le calcul de la résistivité de la MLS. Cette description donne une excellente correspondance entre la résistivité calculée et les mesures expérimentales de  $\rho(T)_{MLS}$  (Fig. III-19(a)).

Afin de décrire et mieux comprendre la variation de la résistivité de la MLS en fonction de la température, la dépendance de  $\rho_{MLS}$  en fonction de la température a été divisée en 5 zones. Ces zones sont limitées par les températures auxquelles l'IMT survient pour chacune des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  (Fig. III-10 (a)). Dans la première zone ( $T < 10$  °C), toutes les couches se trouvent dans l'état isolant et leur résistivité respective diminue lentement avec l'augmentation de température, ce qui fait en sorte que la résistivité de la MLS diminue lentement également. Dans les zones 2 à 4 (respectivement  $10$  °C  $< T < 35$  °C,  $35$  °C  $< T < 55$  °C et  $55$  °C  $< T < 75$  °C), les couches minces de  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ , de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  et de  $VO_2$  subissent l'IMT de façon successive. Alors qu'elles se trouvent dans l'état isolant, leur résistivité diminue tout d'abord lentement avant de subir une réduction abrupte au voisinage de  $T_{IMT}$  pour finalement demeurer, à toutes fins pratiques, constante lorsqu'elles sont dans l'état métallique. Cette succession des transitions de phase des trois couches de  $W_xV_{1-x}O_2$  cause donc une réduction significative et presque linéaire du logarithme de la résistivité de la MLS ( $\log(\rho(T)_{MLS})$ ). Finalement, dans la zone 5 ( $T > 75$  °C), les trois couches de  $W_xV_{1-x}O_2$  se trouvent dans l'état métallique et la résistivité de la MLS est, à toutes fins pratiques, constante. La large plage de température à laquelle s'effectue la

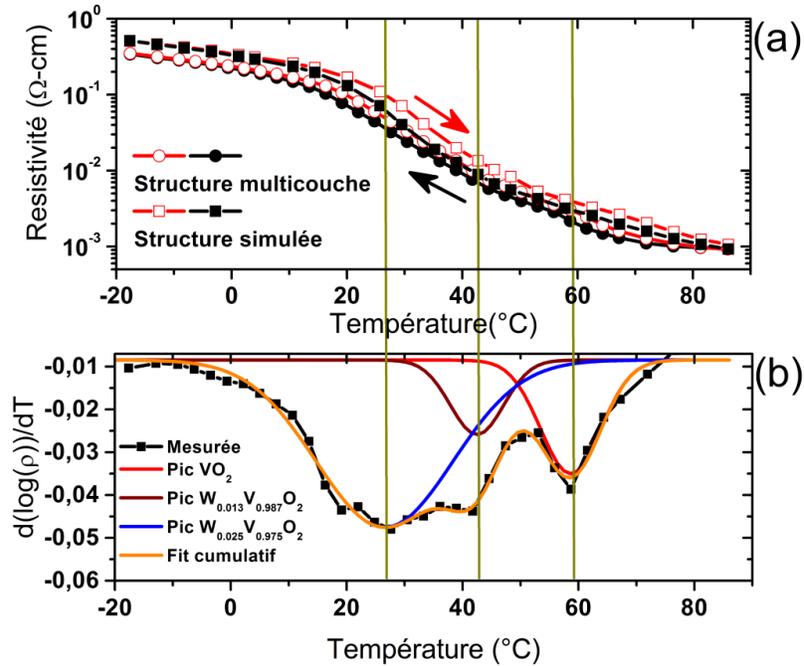


Figure III-19 : (a) Résistivité électrique mesurée de la MLS pour le chauffage (cercles rouges vides) et le refroidissement (cercles noirs pleins) comparée à celle calculée (Éq. III-3) (Les carrés rouges vides et noirs pleins représentent respectivement le chauffage et le refroidissement); (b) Dérivée du logarithme de la résistivité en fonction de la température ( $d[\log(\rho)]/dT$ ) de la MLS pour le refroidissement (Celle-ci est ajustée à partir de trois fonctions gaussiennes attribuées aux trois couches qui la constituent)

transition de phase, la forte décroissance linéaire du  $\log(\rho(T)_{MLS})$  lorsque la température augmente et la faible résistivité de la MLS sur l'ensemble de la plage de température considérée sont donc le résultat de la succession des trois transitions de phase des couches de  $W_xV_{1-x}O_2$  qui surviennent à différentes températures.

Par ailleurs, la dérivée du logarithme de la résistivité de la MLS mesurée en fonction de la température ( $d(\log(\rho(T)_{MLS}))/dT$ ) pendant le cycle de refroidissement (Fig. III-19 (b)) a été ajustée à partir de trois fonctions gaussiennes afin de représenter chacune des couches de la MLS et ainsi déterminer leur contribution respective à la variation de la résistivité de celle-ci. Les positions des minimums de ces fonctions gaussiennes se situent respectivement à 58.7 °C, 42.5 °C et 26.5 °C et elles sont très similaires aux températures de transition précédemment déterminées pour le cycle de refroidissement de chacune des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  (Tableau III-4), c'est-à-

dire 61.8 °C, 41.4 °C et 28.2 °C pour  $x = 0, 0.013$  et  $0.025$  respectivement. Ceci supporte donc l'hypothèse selon laquelle la résistivité de la MLS est déterminée par la contribution individuelle de chacune des couches de  $W_xV_{1-x}O_2$  qui subissent successivement l'IMT dans les zones 2, 3 et 4.

L'aire de chacune des fonctions gaussiennes permet de déterminer l'amplitude de la transition de phase attribuée à chacune des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  et, ainsi, de montrer comment elles contribuent individuellement au changement de la résistivité de la MLS en fonction de la température. L'aire des fonctions qui correspondent aux couches minces de  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ , de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  et de  $VO_2$  est respectivement de 1.15, 0.20 et 0.35. D'une part, la contribution plus importante de la couche de  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  est imputée à une valeur plus faible de sa résistivité ( $\rho(T)_{2.5}$ ) sur une large plage de température,  $\rho(T)_{MLS}$  étant dominée par la couche possédant la résistivité la plus faible (Éq. III-3). D'autre part, l'aire plus élevée pour la fonction gaussienne représentant la couche de  $VO_2$  par rapport à celle représentant la couche de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  est attribuée à la différence des valeurs de  $\Delta R$  entre ces couches. En effet, cette variation pour la couche de  $VO_2$  ( $\Delta R = 40500$ ) est plus élevée de deux ordres de grandeur par rapport à celle de la couche de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  ( $\Delta R = 288$ ).

La combinaison de la contribution relative de chacune des trois couches à l'IMT de la MLS et leur  $T_{IMT}$  respective donne une valeur de  $d(\log(\rho(T)_{MLS}))/dT$  quasi constante entre 22 et 42 °C. Le calcul du  $TCR$  de la structure multicouche a donc été effectué et ce  $TCR$  a été comparé avec celui d'une couche mince de  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  (Fig. III-20). La MLS possède un  $TCR$  constant de -10.4 %/ °C entre 22 et 42 °C autant pour le cycle de chauffage que le cycle de refroidissement. À l'opposé, celui de la couche mince de  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  varie constamment et de façon différente pour les cycles de chauffage et de refroidissement sur la même plage de température ( $-16.3\ \% / \text{°C} < TCR < -0.9\ \% / \text{°C}$ ), avec un  $TCR$  maximal à  $T \approx 30$  °C. Cette comparaison met donc clairement en évidence les nombreux avantages de la MLS pour produire un  $TCR$  élevé et constant sur une large plage de température.

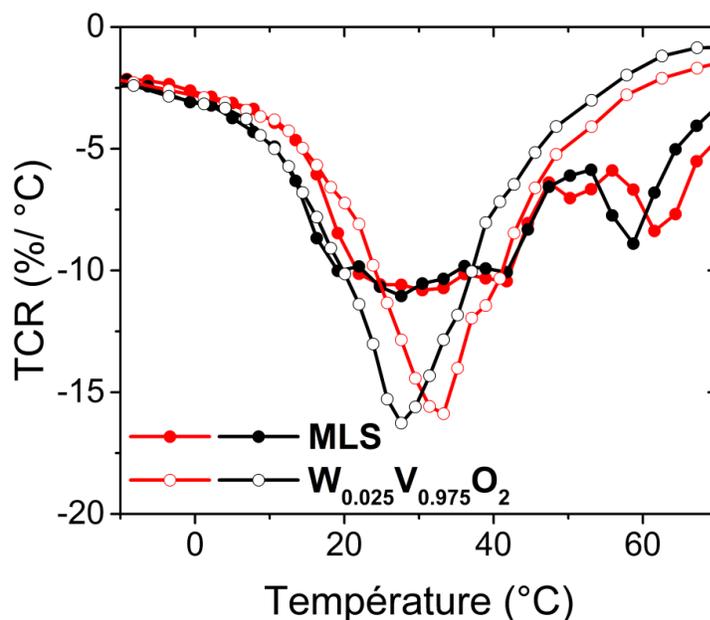


Figure III-20 :  $TCR$  en fonction de la température de la MLS (cercles pleins) comparé à celui de la couche mince de  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  (cercles vides) pour le chauffage et le refroidissement

En résumé, la structure multicouche, qui a été développée et fabriquée à partir de trois couches de 50 nm de  $VO_2$ , de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  et de  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ , possède un coefficient thermique de résistance élevé ( $TCR = -10.4 \text{ \%} / \text{°C}$ ) qui demeure constant sur une large plage de température près de la température ambiante ( $22 \text{ °C} < T < 42 \text{ °C}$ ). Elle présente également une faible résistivité ( $0.012 \text{ } \Omega \text{ cm} < \rho < 0.10 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ) sur cette même plage de température et une faible hystérésis ( $\Delta H = 2.8 \text{ °C}$ ) entre les cycles de chauffage et de refroidissement. La variation de la résistivité de cette MLS a été décrite et reproduite avec précision à l'aide d'un modèle simple qui considère celle-ci comme étant constituée de trois résistances placées en parallèle, où chaque résistance correspond à une des couches qui constituent la structure. Finalement, par un choix approprié de la concentration en tungstène de chacune des couches constituant la MLS ou encore par l'ajout de couches supplémentaires à la structure, la plage de température pour laquelle le  $TCR$  demeure élevé et constant pourrait être élargie, ce qui fait de cette MLS un matériau très prometteur pour être utilisé comme couche de détection dans des microbolomètres non refroidis.



## Chapitre IV Transmission des couches minces de VO<sub>2</sub> dans le domaine THz

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'effet de la variation de la microstructure, de la composition chimique et de la résistivité électrique, telle que générée via un changement de la pression d'oxygène ( $2 \text{ mTorr} \leq P_{\text{O}_2} \leq 25 \text{ mTorr}$ ) dans le réacteur, sur les propriétés optiques (THz) de couches minces polycristallines de VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Cette étude permet de démontrer que la modulation des propriétés THz des couches minces de VO<sub>2</sub> peut être avantageusement exploitée pour satisfaire les exigences spécifiques requises en vue de les intégrer dans différents dispositifs THz. Les résultats de cette étude ont été publiés dans la revue Applied Surface Science : N. Émond, A Hendaoui, A. Ibrahim, I. Al-Naib, T. Ozaki, M. Chaker, "Transmission of reactive pulsed laser deposited VO<sub>2</sub> films in the THz domain", Appl. Surf. Sci., **379**, 377 (2016) et la version publiée de cet article se retrouve à l'Annexe II.

## IV.1 Introduction

Les propriétés de la transition de phase du  $\text{VO}_2$ , qui peut être induite autant thermiquement, électriquement qu'optiquement, sont modulables en fonction du dopage, de l'orientation cristalline, de la taille des grains et de la présence de stress et de défauts [56] [81] [205] [222] [223] [224] [225] [226] [227] [228] [229] [230] [231] [232], Ceci fait en sorte que ce matériau présente un énorme potentiel et a engendré un intérêt considérable concernant son utilisation pour diverses applications THz [233] [234].

Pour tirer avantage de ce potentiel, il est toutefois essentiel de comprendre les mécanismes qui relient la modification des propriétés de l'IMT des couches minces de  $\text{VO}_2$  dans le domaine THz, c'est-à-dire  $T_{\text{IMT}}$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta T$  et  $\Delta A$ , avec leur composition et leurs propriétés structurales, morphologiques et électriques. Ceci pourrait alors permettre, pour des conditions de dépôt données, de synthétiser des couches minces de  $\text{VO}_2$  possédant des propriétés spécifiques. Par exemple, la synthèse de couches minces possédant une transition abrupte (faible  $\Delta T$ ) avec une large variation entre leurs propriétés optiques de part et d'autre de la transition de phase ( $\Delta A$  élevé) et une faible hystérésis ( $\Delta H$ ) s'avère particulièrement intéressante pour des applications de type détection, afin de maximiser la sensibilité et l'efficacité des dispositifs tout en conservant une réponse similaire entre les cycles de chauffage et de refroidissement. [81] [224] En contrepartie, des conditions de dépôt différentes et pour lesquelles les couches minces de  $\text{VO}_2$  possèdent une large hystérésis sont favorables pour des applications de type mémoire. [205] [225] [226] [227] [228]

Bien que l'atmosphère d'oxygène dans la chambre d'ablation laser lors du dépôt de couches minces de  $\text{VO}_2$  influence de façon significative leurs propriétés électriques et optiques (IR) de part et d'autre de l'IMT, son effet sur ces propriétés dans le domaine spectral THz n'a pas encore été étudié de façon systématique. [235] [236] Une telle étude a donc été entreprise afin de comprendre comment la pression d'oxygène ( $P_{\text{O}_2}$ ) dans le réacteur influence la composition, la microstructure et les propriétés électriques et optiques (THz) des couches minces de  $\text{VO}_2$ . L'objectif de cette analyse est de tirer

profit du contrôle des propriétés de ces couches minces pour des applications spécifiques dans le domaine THz.

Des couches minces polycristallines de  $\text{VO}_2$  de 210 nm ont donc été déposées par ablation laser sur des substrats de  $\text{SiO}_2$  à des pressions d'oxygène  $P_{\text{O}_2} = 2, 10, 20$  et 25 mTorr et leur transmission THz a été mesurée en fonction de la température à incidence normale par THz-TDS de 0.2 à 1.6 THz. Pour ce faire, un montage de THz-TDS qui emploie un faisceau laser ( $\Delta t = 40$  fs,  $\lambda = 800$  nm,  $f = 80$  MHz) généré à partir d'un oscillateur Ti:Saphir (KMLabs Inc.) a été utilisé. Ce faisceau est séparé en deux : une partie est utilisée pour la ligne de génération de l'impulsion THz en excitant une première antenne photoconductrice sous tension, l'autre partie est employée pour la détection dans la ligne sonde à partir d'une seconde antenne photoconductrice. Ces deux antennes ont été fabriquées sur un substrat de GaAs basse température. L'impulsion THz générée est focalisée sur l'échantillon par une première lentille de polyméthylpentène (PMP) possédant une longueur focale de 5 cm, alors que l'impulsion transmise est dirigée vers l'antenne photoconductrice de détection par une seconde lentille possédant les mêmes propriétés. Les mesures de THz-TDS ont été effectuées sous atmosphère purgée à l'azote afin de minimiser l'absorption du rayonnement THz par l'humidité de l'air.

## **IV.2 Résultats et analyse**

### **IV.2.1 Caractérisation structurale et morphologique**

Les diffractogrammes des échantillons de  $\text{VO}_2$  déposés sur des substrats de  $\text{SiO}_2$  à différentes  $P_{\text{O}_2}$  (Fig. IV-1(a)) montrent tous la présence exclusive de la phase  $\text{VO}_2$  (M) avec une orientation préférentielle selon le plan (011), qui correspond au pic présent à  $2\theta \sim 28^\circ$ . Plus la pression d'oxygène lors du dépôt est élevée, plus l'intensité de ce pic augmente par rapport à l'intensité des pics qui correspondent aux autres orientations, ce qui indique un accroissement de la croissance cristalline préférentiellement selon le plan (011). L'évolution de l'espacement entre les plans ( $d$ ) selon cette orientation en fonction de la pression d'oxygène (Fig. IV-1(b)) montre que ce paramètre augmente

avec  $P_{O_2}$  pour atteindre une valeur proche de celle du cristal massif ( $d(011) = 3.2 \text{ \AA}$ ) à  $P_{O_2} = 25 \text{ mTorr}$ .

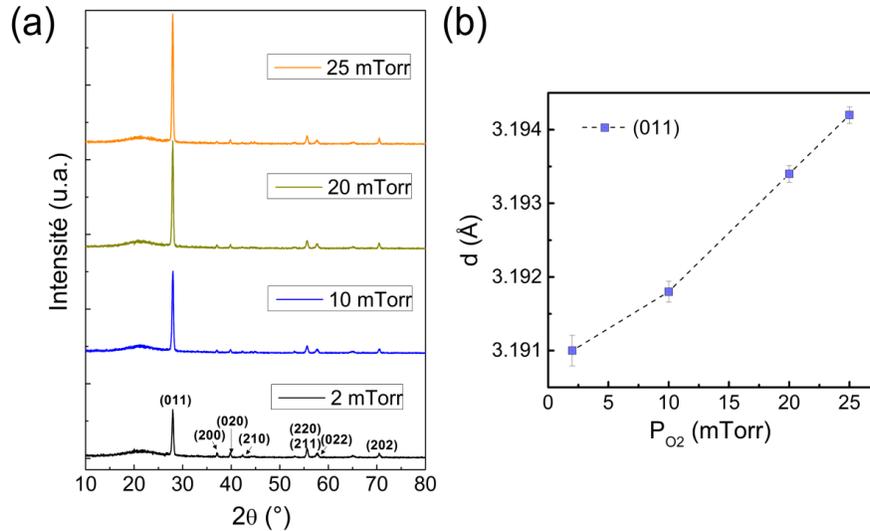


Figure IV-1 : (a) Diffractogrammes à incidence rasante ( $\omega = 1^\circ$ ) des couches minces de VO<sub>2</sub> déposées sur substrats de SiO<sub>2</sub> à différentes  $P_{O_2}$ ; (b) Évolution en fonction de  $P_{O_2}$  de l'espaceur entre les plans selon l'orientation (011)

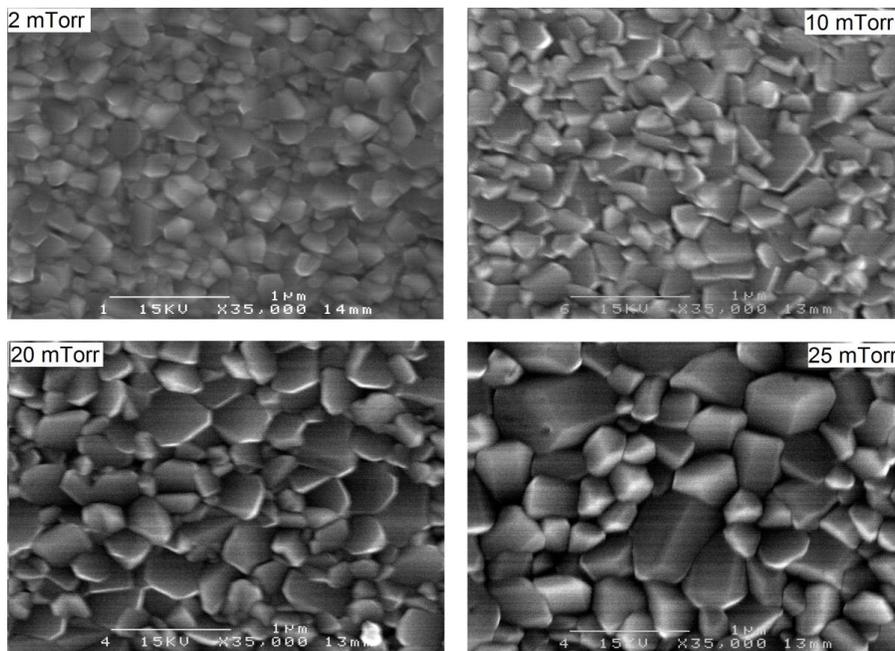


Figure IV-2 : Images MEB (vue de dessus) des couches minces de VO<sub>2</sub> déposées sur substrats de SiO<sub>2</sub> à différentes  $P_{O_2}$

Une différence importante est observée quant à la morphologie de surface de ces couches minces, telle qu'elle est présentée sur les images MEB vue de dessus (Fig. IV-2). En effet, alors que des grains de petite taille avec une distribution uniforme sont présents pour les échantillons déposés à faible  $P_{O_2}$  (2 et 10 mTorr), de plus gros grains possédant une distribution en taille beaucoup plus large sont présents pour les échantillons déposés à  $P_{O_2}$  plus élevée (20 et 25 mTorr).

#### IV.2.2 Analyse chimique par XPS

La proportion des états de valence du vanadium dans les couches minces de  $VO_2$  déposées à différentes pressions d'oxygène a été déterminée à partir de mesures XPS. Un décapage à l'argon d'une durée de 3 minutes à une énergie de 3 keV a été effectué avant les mesures afin d'enlever la couche suroxydée et les contaminants qui peuvent se trouver en surface. Le temps de décapage a été établi en surveillant la diminution de l'intensité du pic C1s du carbone, qui est le principal contaminant de surface.

Considérant que l'énergie de liaison ( $E_L$ ) du niveau  $V2p_{3/2}$  dépend de l'état d'oxydation du cation de vanadium, le pic correspondant à ce niveau d'énergie a été utilisé afin de déterminer la proportion des états de valence dans l'intervalle d'énergie allant de 511 eV à 520 eV, et ce, avec le logiciel CasaXPS© et une fonction de type « Shirley » comme ligne de base. Le pic  $V2p_{3/2}$  a été déconvolué en une combinaison de fonctions gaussiennes/lorentziennes qui correspondent aux états de valence  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$  et  $V^{3+}$  et qui sont positionnées respectivement à  $E_L = 517.2$  eV, 515.9 eV et 515.5 eV (Fig. IV-3 (a)).

[237] La proportion des états de valence des couches minces de  $VO_2$  a par la suite été calculée à partir du ratio des aires intégrées de ces trois fonctions. Le contenu des quatre échantillons est majoritairement dominé par le  $V^{4+}$ , qui est l'état de valence caractéristique de la phase  $VO_2$  (Fig. IV-3 (b)). De plus, la proportion de l'état de valence  $V^{5+}$ , qui est attribuée à la présence de vacances de vanadium, croît avec la pression d'oxygène, alors que la faible proportion de l'état de valence  $V^{3+}$  présente dans les échantillons diminue lorsque  $P_{O_2}$  augmente de 2 à 20 mTorr. L'accroissement de la proportion de l'état de valence  $V^{3+}$  entre 20 et 25 mTorr est fort probablement causé par

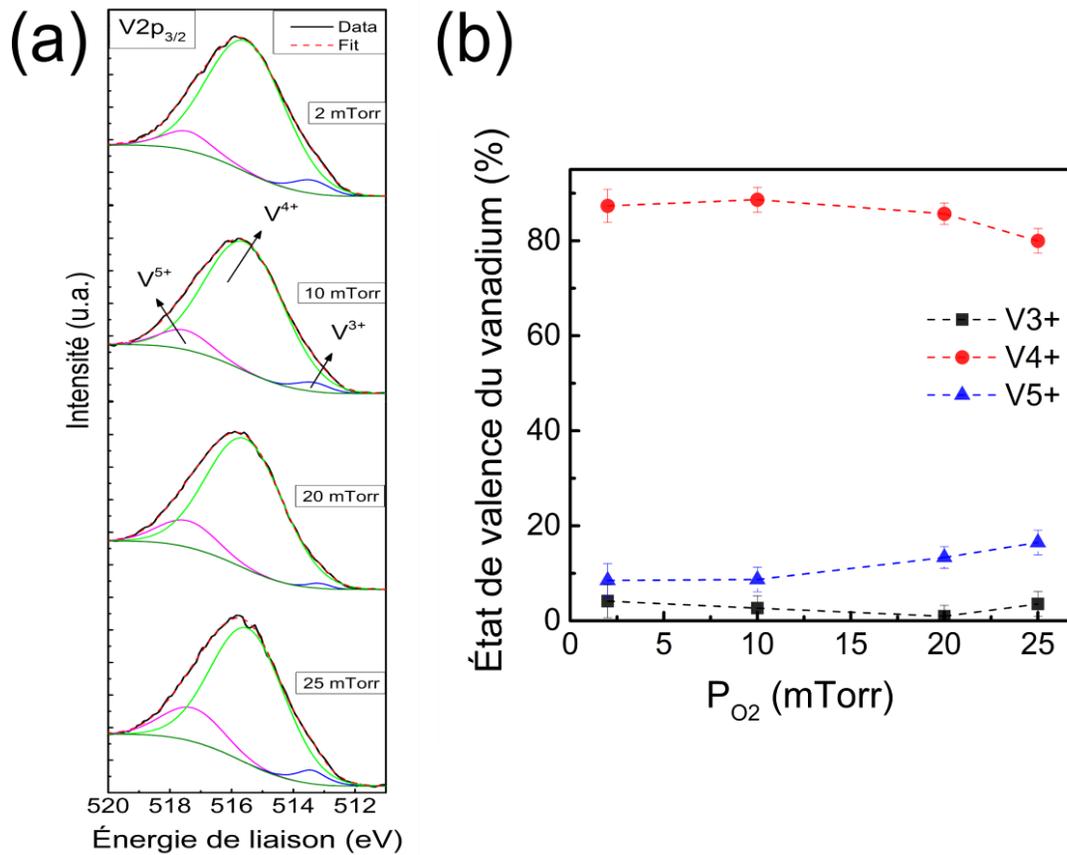


Figure IV-3 : (a) Spectres XPS du pic V2p<sub>3/2</sub> déconvolué en trois fonctions gaussiennes/lorentziennes (V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup> et V<sup>3+</sup>); (b) Proportion des états de valence des couches minces de VO<sub>2</sub> déposées sur substrats de SiO<sub>2</sub> à différentes P<sub>O2</sub>

un décapage préférentiel du sommet des larges grains de VO<sub>2</sub> présents à la surface de cet échantillon (Fig. IV-2). Cela a comme conséquence de créer des vacances d'oxygène en surface, ce qui provoque une augmentation de la proportion de l'état de valence V<sup>3+</sup>. [237]

#### IV.2.3 Interprétation des résultats et modes de croissance

L'évolution de la morphologie, de la structure et de la composition des couches minces de VO<sub>2</sub> avec l'augmentation de P<sub>O2</sub> est interprétée via la corrélation des résultats des analyses DRX, XPS et MEB avec le modèle de croissance de couches minces de Movchan-Demchishin. [238] En accord avec ce modèle, les mécanismes de croissance des couches minces sont déterminés par le ratio  $T_s/T_m$ , où  $T_s$  est la température du

substrat pendant le dépôt et  $T_m$  est la température de fusion du matériau. Trois zones sont ainsi définies : la zone 1 ( $T_s/T_m < 0.3$ ), où la diffusion de surface est limitée, la zone 2 ( $0.3 < T_s/T_m < 0.5$ ), où la diffusion de surface est le mécanisme de croissance dominant, et la zone 3 ( $T_s/T_m > 0.5$ ), où le mécanisme de croissance dominant est la diffusion en volume.

Puisque les couches minces ont été déposées à  $T_s = 500$  °C et que la température de fusion de la phase  $\text{VO}_2$  est  $T_m \approx 1540$  °C, le mécanisme de croissance dominant est la diffusion de surface (zone 2). Toutefois, pour des pressions d'oxygène plus élevées dans le réacteur, une augmentation de la proportion de l'état de valence  $\text{V}^{5+}$  est observée à partir des mesures XPS. Cela suggère qu'il y a présence d'une faible quantité de phases de Wadsley ( $\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-2}$ ), caractérisées par un mélange d'états de valence  $\text{V}^{4+}$  et  $\text{V}^{5+}$ , dans les couches minces déposées à  $P_{\text{O}_2}$  élevée. [239] Puisque la température de fusion de ces phases ( $T_m \approx 680$  °C) est plus faible que celle du  $\text{VO}_2$ , leur mécanisme de croissance dominant est la diffusion en volume (zone 3). [34]

La présence de cette faible quantité de phases de Wadsley amène une sélectivité plus importante de l'orientation pendant l'étape de coalescence qui est entraînée par une diminution de la densité de joints de grains et par une minimisation des énergies de surface et d'interface. En effet, les couches minces déposées à des pressions d'oxygène plus élevées ( $P_{\text{O}_2} = 20$  et  $25$  mTorr) montrent un accroissement de la croissance cristalline préférentiellement selon l'orientation (011) puisque ce plan possède l'énergie de surface la plus faible. [240] De plus, la croissance de larges grains possédant de faibles énergies de surface et d'interface est favorisée au détriment des grains de plus faible taille et possédant une orientation différente, ce qui se traduit par la présence de grains plus gros pour ces échantillons. La présence d'une faible proportion de l'état de valence  $\text{V}^{5+}$  rend toutefois incomplet le processus de sélectivité de l'orientation pendant la croissance. Les cristallites de  $\text{VO}_2$  ne sont donc pas complètement texturés, ce qui explique la large distribution en taille des grains de même qu'une importante différence dans l'orientation des joints de grains pour les échantillons déposés à  $P_{\text{O}_2} = 20$  et  $25$  mTorr.

#### IV.2.4 Caractérisation électrique

La variation de la résistivité en fonction de la température pendant les cycles de chauffage et de refroidissement des couches minces de VO<sub>2</sub> déposées à différentes pressions d'oxygène (Fig. IV-4) montre la présence d'une transition de phase d'isolant à métal bien définie pour les échantillons déposés à P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2 et 10 mTorr. Cette transition de phase est toutefois partiellement dissipée pour l'échantillon déposé à P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 20 mTorr alors que la résistivité de la couche mince déposée à P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 25 mTorr n'a, pour sa part, pas pu être mesurée puisqu'elle était supérieure à la limite de détection maximale de

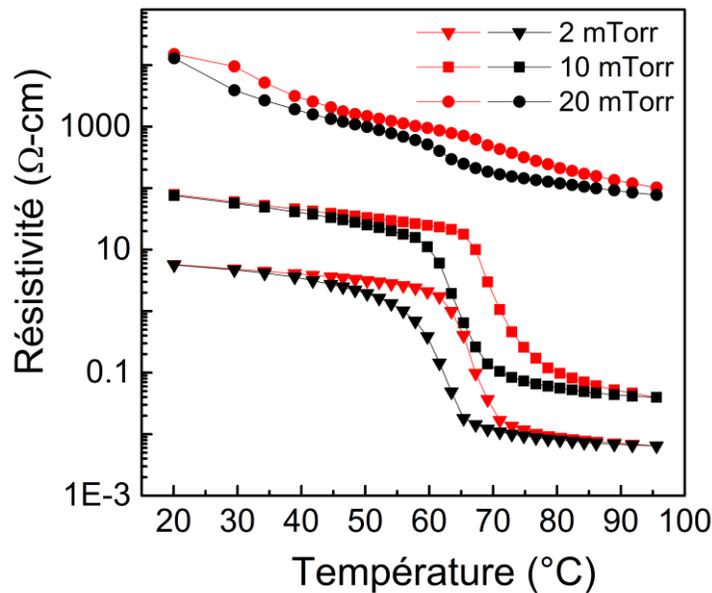


Figure IV-4 : Résistivité des couches minces de VO<sub>2</sub> déposées sur substrats de SiO<sub>2</sub> à différentes P<sub>O<sub>2</sub></sub> en fonction de la température pour le chauffage et le refroidissement

l'appareil de mesure. Une réduction de la résistivité sur l'ensemble de la plage de température considérée est observée pour les couches minces déposées à plus faible pression d'oxygène (2 et 10 mTorr) par rapport celle déposée à 20 mTorr. Cette réduction est due au fait que les états de valence V<sup>3+</sup> et V<sup>5+</sup> agissent respectivement comme des dopants de type donneur (électron) ou de type accepteur (trou). [227] Alors que la pression d'oxygène dans le réacteur augmente de 2 à 20 mTorr, la proportion de l'état de valence V<sup>3+</sup> diminue et celle de l'état de valence V<sup>5+</sup> augmente. Il y donc

augmentation/diminution du dopage de type accepteur/donneur pour les échantillons déposés à des pressions d'oxygène plus élevées, ce qui cause une augmentation de la résistivité avec  $P_{O_2}$ .

Les propriétés de la transition de phase ( $\Delta R$ ,  $T_{IMT}$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta T$ ) des couches déposés à  $P_{O_2} = 2$  et 10 mTorr, qui montrent toutes deux un cycle d'hystérésis symétrique, ont été extraites à partir de ces mesures de résistivité et en se servant de la même méthodologie que celle précédemment utilisée (Chap. III.2.1.a). Des valeurs de  $T_{IMT}$  de 64.3 °C et 67.2 °C, de  $\Delta H$  de 4.7 °C et 6.0 °C, de  $\Delta T$  de 7.4 °C et 8.3 °C et de  $\Delta R$  de 2.94 et 3.30 ont été obtenues pour les couches minces déposées à  $P_{O_2} = 2$  et 10 mTorr.

#### IV.2.5 Propriétés de l'IMT dans le domaine THz

Les propriétés optiques des couches minces de  $VO_2$  déposées à différentes  $P_{O_2}$  ont été étudiées dans le domaine de fréquence THz sur une plage de température allant de 30 à 95 °C. Le signal transmis à travers les échantillons de  $VO_2/SiO_2$  a été normalisé à partir de celui transmis à travers le substrat de  $SiO_2$  pour la gamme de fréquence allant de 0.2 à 1.6 THz. La transmission des échantillons de  $VO_2$  dans l'état isolant ( $T = 30$  °C)

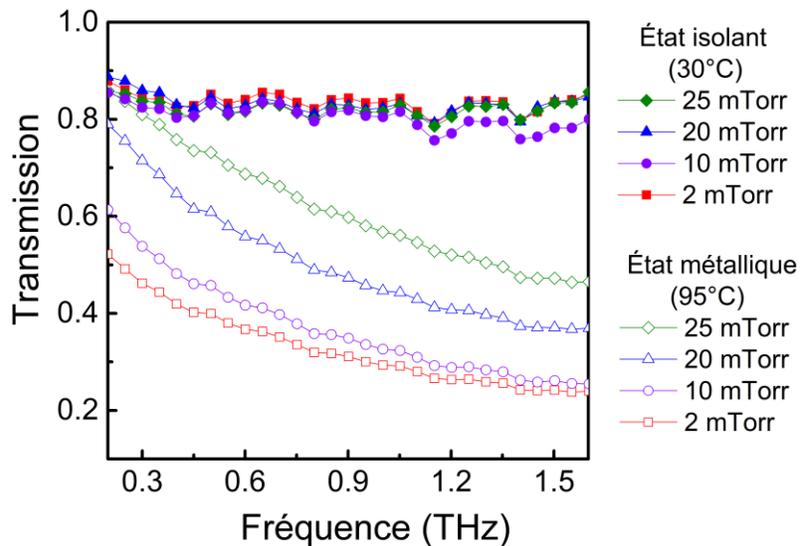


Figure IV-5 : Transmission des couches minces de  $VO_2$  déposées à différentes  $P_{O_2}$  à 30 °C (état isolant) et à 95 °C (état métallique) pour la gamme de fréquence 0.2-1.6 THz

est indépendante de la fréquence et de la pression d'oxygène (Fig. IV-5). À l'opposé, la transmission des échantillons dans l'état métallique ( $T = 95\text{ °C}$ ) est fortement réduite par rapport à celle obtenue dans l'état isolant. De plus, celle-ci décroît non seulement lorsque la fréquence augmente, mais également lorsque la pression d'oxygène dans le réacteur est réduite. Ces tendances sont expliquées en considérant l'effet de l'épaisseur de peau, qui est proportionnelle à la racine carrée de la résistivité du matériau et inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence (Éq. II-19). En effet, plus la résistivité du matériau est faible et plus la fréquence augmente, plus l'épaisseur de peau sera faible, ce qui cause une réduction de la pénétration du signal THz dans le matériau. Autrement dit, plus la conductivité de la couche de  $\text{VO}_2$  dans l'état métallique ( $T > T_{\text{IMT}}$ ) est élevée et plus la fréquence THz augmente, plus la longueur de pénétration du rayonnement THz dans le  $\text{VO}_2$  sera faible et, en conséquence, l'intensité du signal transmis sera réduite.

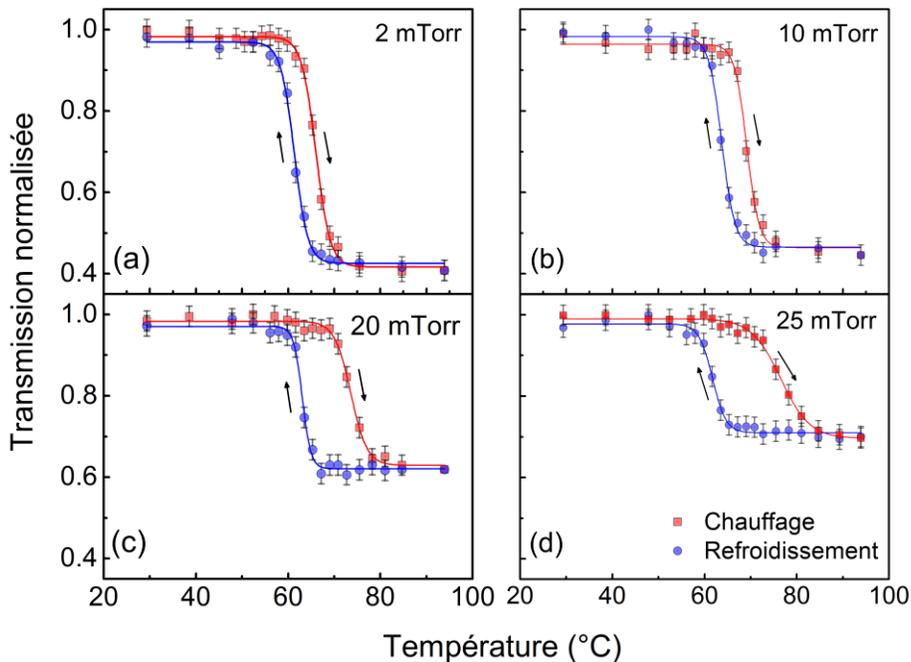


Figure IV-6 : Cycle d'hystérésis de la transmission normalisée à 0.8 THz en fonction de la température pour les couches minces de  $\text{VO}_2$  déposées à différentes  $P_{\text{O}_2}$  : (a) 2 mTorr; (b) 10 mTorr; (c) 20 mTorr; (d) 25 mTorr

Les propriétés de l'IMT des couches minces de VO<sub>2</sub> déposées à P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2, 10, 20 et 25 mTorr ont été extraites des mesures de transmission normalisée ( $T_r$ ) en fonction de la température pour les cycles de chauffage et de refroidissement à une fréquence de 0.8 THz (Fig. IV-6). Ici, l'amplitude de modulation de la transmission de part et d'autre de l'IMT ( $\Delta A$ ) est définie comme étant  $\Delta A = (T_{r(\text{Iso})} - T_{r(\text{Met})})/T_{r(\text{Iso})}$ , où  $T_{r(\text{Iso})}$  et  $T_{r(\text{Met})}$  représentent respectivement la transmission THz des couches minces dans les états isolant et métallique. La température de transition ( $T_{\text{IMT}}$ ), la largeur de l'hystérésis ( $\Delta H$ ) et la gamme de température à laquelle la transition se produit ( $\Delta T$ ) ont, quant à elles, été déterminées à partir de la méthodologie précédemment employée (Chap. III.2.1.a).

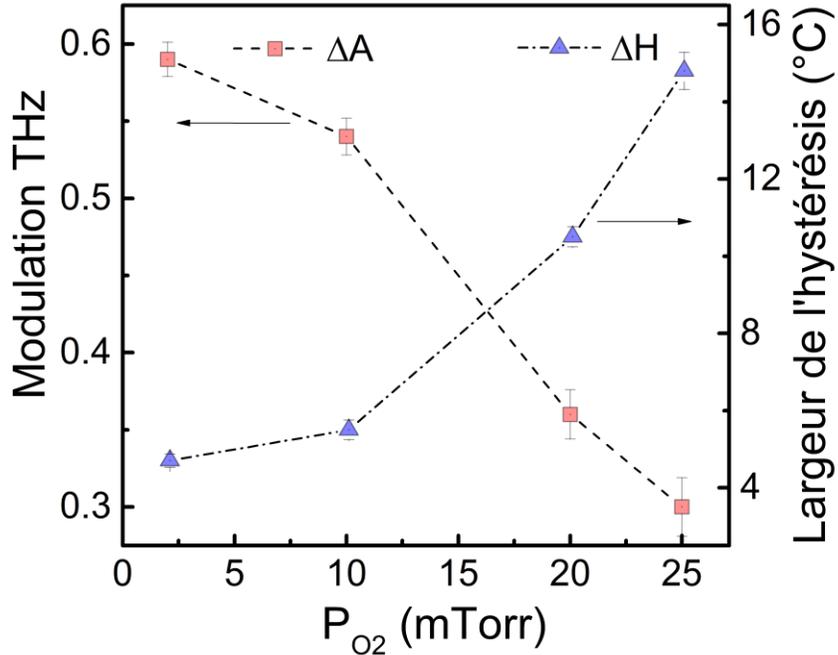


Figure IV-7 : Modulation ( $\Delta A$ ) à 0.8 THz et largeur de l'hystérésis ( $\Delta H$ ) pour les couches minces de VO<sub>2</sub> déposées à différentes P<sub>O<sub>2</sub></sub>

L'augmentation de la pression d'oxygène dans le réacteur de 2 à 25 mTorr amène une réduction de  $\Delta A$  de 0.59 à 0.30 et une augmentation de  $\Delta H$  de 4.7 °C à 14.8 °C (Fig. IV-7). De plus,  $T_{\text{IMT}}$  augmente de façon linéaire de 63.7 °C à 69.1 °C avec P<sub>O<sub>2</sub></sub> et le cycle d'hystérésis, qui est symétrique à faible P<sub>O<sub>2</sub></sub> (2-10 mTorr), devient asymétrique lorsque P<sub>O<sub>2</sub></sub> augmente (20-25 mTorr) (Tableau IV-1). En effet, alors que les valeurs de

$\Delta T$  obtenues pour les cycles de chauffage et de refroidissement sont similaires à faible  $P_{O_2}$ ,  $\Delta T$  est significativement plus élevée pour le cycle de refroidissement que pour le cycle de chauffage à  $P_{O_2}$  élevée.

### IV.3 Discussion

Les tendances observées pour les propriétés de la transition de phase déduites des mesures de résistivité (Chap. IV.2.4) sont en accord avec celles déduites des mesures de transmission THz (Tableau IV-1). Les différences observées entre les valeurs de  $T_{IMT}$  et  $\Delta T$  obtenues à partir de ces deux mesures sont attribuées à la nature « percolative » de la transition de phase du  $VO_2$ . En effet, dès que la couverture de surface des domaines métalliques est de l'ordre de 20 %, des chemins de faible résistance peuvent être présents. Par contre, la réponse optique aux fréquences THz, pour laquelle la longueur d'onde doit être du même ordre de grandeur que les domaines métalliques, nécessite de son côté une plus grande couverture de ces derniers pour être détectée.

$P_{O_2}$ (mTorr)	$\Delta A$	$T_C$ (°C)	$T_R$ (°C)	$T_{IMT}$ (°C)	$\Delta H$ (°C)	$\Delta T_C$ (°C)	$\Delta T_R$ (°C)
2	0.59	66.0	61.3	63.7	4.7	5.8	5.5
10	0.54	69.2	63.7	66.5	5.5	5.0	5.3
20	0.36	73.7	63.2	68.4	10.5	6.5	3.5
25	0.30	76.5	61.7	69.1	14.8	11.6	5.5

Tableau IV-1 : Propriétés de la transition de phase des échantillons de  $VO_2/SiO_2$  déposées à différentes  $P_{O_2}$  déterminées à partir des mesures de transmission THz

Cela se traduit par une température de transition plus élevée, une transition plus abrupte et une largeur d'hystérésis similaire, telles qu'elles ont été obtenues à partir des mesures de transmission THz, par rapport aux mêmes propriétés déterminées à partir des mesures électriques. [241] Cela explique également pourquoi la transmission THz de l'échantillon déposé à 20 mTorr présente un cycle d'hystérésis bien défini

(Fig. IV-6 (c)) alors que celui obtenu à partir des mesures électriques (Fig. IV-4) est évasé et semble indiquer une disparition partielle de la transition de phase.

L'analyse des cycles d'hystérésis de  $T_r$  des échantillons de  $\text{VO}_2$  déposés à différentes  $P_{\text{O}_2}$  montre que la variation de transmission la plus élevée est obtenue pour l'échantillon déposé à 2 mTorr ( $\Delta A = 0.59$ ). Ceci suggère que l'obtention d'une variation importante dans la transmission THz nécessite non seulement d'optimiser la qualité cristalline et la stœchiométrie de la couche mince afin de maximiser la proportion de l'état de valence  $\text{V}^{4+}$ , mais aussi de minimiser sa résistivité dans l'état métallique, réduisant ainsi l'intensité du signal THz transmis à haute température. Cette analyse met également en évidence une hausse de  $T_{\text{IMT}}$  avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Celle-ci est causée par deux phénomènes différents : (i) un accroissement du dopage de type accepteur dans les couches minces de  $\text{VO}_2$  via l'augmentation du contenu en état de valence  $\text{V}^{5+}$  par rapport à celui de l'état de valence  $\text{V}^{3+}$  [230] et (ii) une relaxation des contraintes qui est causée par une meilleure dissipation du stress avec l'accroissement de la sélectivité de l'orientation de la croissance cristalline préférentielle selon l'orientation (011) (Fig. IV-1 (b)). [228] [229]

La plage de température à laquelle la transition s'effectue ( $\Delta T$ ) dépend de la quantité totale de défauts par unité de volume dans la couche mince de  $\text{VO}_2$ , du type de défauts de même que des contraintes mécaniques dans les grains de différente taille. [56] [81] [205] [222] [223] [231] [232] Ainsi, l'évolution de  $\Delta T$  en fonction de  $P_{\text{O}_2}$  durant la transition de phase de monoclinique à tétragonale peut être divisée en deux régions distinctes (Tableau IV-1). Pour  $P_{\text{O}_2} \leq 10$  mTorr, les grains de  $\text{VO}_2$  sont de petite taille avec une distribution en taille uniforme. Dans ce cas, la transition de phase s'effectue de façon abrupte (faible  $\Delta T$ ) à cause de la faible densité de défauts de volume [81] [224] et le cycle d'hystérésis est symétrique, tel qu'il est indiqué par les valeurs similaires de  $\Delta T$  pour les cycles de chauffage ( $\Delta T_C$ ) et de refroidissement ( $\Delta T_R$ ). Pour  $P_{\text{O}_2} > 10$  mTorr, la taille des grains de  $\text{VO}_2$  est plus grande, la distribution en taille s'élargit et la densité de défauts de volume est plus élevée, ce qui cause un accroissement de  $\Delta T_C$  et une plus grande différence entre les valeurs de  $\Delta T_C$  et de  $\Delta T_R$ .

Finalement, l'élargissement de l'hystérésis observé lorsque  $P_{O_2}$  croît est attribuable à l'augmentation de la taille de grains. Le même phénomène a été observé pour le cycle d'hystérésis de la transmission IR ( $\lambda = 980$  nm) de couches minces de  $VO_2$  déposées sur substrat de silicium et ayant subi un recuit. Dans ce cas, une hausse de la température de recuit causait une augmentation de la taille des grains et de la largeur de l'hystérésis. [205]

En résumé, l'influence de la pression d'oxygène sur la composition, la microstructure et les propriétés électriques et optiques (THz) de couches minces de  $VO_2$  synthétisées par ablation laser pulsée a été étudiée. Cette analyse a permis de comprendre comment les propriétés de l'IMT de ces couches minces sont modifiées par la variation de la pression d'oxygène et, ultimement, de pouvoir les moduler en fonction des applications visées. Il a notamment été observé que les états de valence  $V^{5+}$  et  $V^{3+}$  agissent respectivement comme des dopants de type accepteur et donneur dans les couches minces de  $VO_2$ . En conséquence, la réduction de la résistivité dans l'état métallique, rendu possible via l'augmentation de l'état de valence  $V^{3+}$  ou la diminution de l'état de valence  $V^{5+}$ , permet d'accroître la variation de la transmission THz des couches minces de  $VO_2$ . Cette augmentation est causée par une plus faible pénétration du champ électromagnétique THz dans les couches minces de  $VO_2$  qui possèdent une plus faible résistivité.

Par ailleurs, il a été démontré que les changements au niveau de la microstructure de ces couches minces en fonction de la pression d'oxygène modifient de façon importante les propriétés de la transition de phase du  $VO_2$ , que ce soit la température de transition, la plage de température à laquelle la transition survient ou encore la symétrie et la largeur de l'hystérésis. En ce qui a trait aux applications, ceci démontre que, pour le développement et la fabrication de commutateurs et de détecteurs THz à base de  $VO_2$ , il serait préférable d'utiliser une couche mince de  $VO_2$  déposée à faible pression d'oxygène. En effet, celle-ci possède notamment une température de transition plus basse, une variation importante de la transmission THz de part et d'autre de l'IMT et une faible hystérésis entre les cycles de chauffage et de refroidissement. Par contre, les couches minces de  $VO_2$  déposées à plus haute pression d'oxygène seraient plus

appropriées pour des applications de type mémoire optique THz puisqu'elles possèdent une large hystérésis entre les cycles de chauffage et de refroidissement.



## **Chapitre V    Comportement de métamatériau naturel de part et d'autre de la transition de phase pour des couches minces de $W_xV_{1-x}O_2$ révélé par spectroscopie THz**

Ce chapitre est dédié à la mesure de la conductivité complexe THz en fonction de la température de couches minces nanogranulaires de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) épitaxiées et à la modélisation de cette conductivité. Un tel travail permet d'étudier l'effet du dopage au tungstène sur la nucléation graduelle et la percolation des nanograins métalliques dans une matrice isolante durant la transition de phase d'isolant à métal du  $VO_2$ , qui résulte en la formation d'un milieu effectif, de même que sur la température seuil à laquelle ce phénomène de milieu effectif (métamatériau naturel) survient et la plage de température pour laquelle il est présent. Les résultats de cette étude ont été publiés dans la revue *Acta Materialia* : N. Émond, B. Torriss, D. Morris, M. Chaker, "Natural metamaterial behavior across the phase transition for  $W_xV_{1-x}O_2$  films revealed by terahertz spectroscopy", *Acta Mater.*, **140**, 20 (2017) et la version publiée de cet article se retrouve à l'Annexe III.

## V.1 Introduction

Les propriétés électromagnétiques uniques que présentent les métamatériaux et qui permettent notamment d'absorber et de modifier la direction de propagation des ondes électromagnétiques proviennent de leur structure interne plutôt que de la nature des matériaux qui les composent. Les métamatériaux sont formés d'un motif composé d'une succession de structures de faibles dimensions, également appelées cellules unitaires, et ils démontrent des propriétés « exotiques » lorsque la taille des cellules unitaires est suffisamment faible par rapport à la longueur d'onde du signal incident. [242] C'est donc une combinaison de la taille, de la géométrie et de l'orientation de ces cellules qui confère aux métamatériaux leurs propriétés uniques. Ces propriétés, qui inclut notamment le magnétisme optique artificiel [243] et la présence d'un indice de réfraction négatif [244], sont déjà exploitées pour diverses applications en optoélectronique telles que le camouflage (invisibilité) [245] et l'imagerie sous-longueur d'onde [246].

Récemment, un intérêt considérable a été manifesté pour développer un contrôle en temps réel des ondes électromagnétiques via l'utilisation de métamatériaux modulables, pour lesquels la réponse électromagnétique peut actuellement être modifiée électriquement [247] ou mécaniquement [248]. Ces matériaux artificiels sont généralement composés d'un mélange complexe de structures métalliques et isolantes et leur modulation requiert des « designs » sophistiqués tels que des structures hybrides, des structures micro-usinées reconfigurables ou encore des structures mécaniquement pliables. [249] Une approche plus polyvalente et pratique visant la conception de ces métamatériaux est l'utilisation de matériaux aux propriétés modulables, pour lesquels la réponse électromagnétique peut être modulée thermiquement, tel que le  $\text{VO}_2$  [27], ce qui permet de réduire significativement la complexité du « design » de ces métamatériaux.

Le  $\text{VO}_2$  représente un modèle typique pour l'étude de la nature de la transition de phase d'isolant à métal (IMT) dans les systèmes électroniques fortement corrélés, pour lesquels la balance entre l'instabilité de la structure de type Peierls [21], causée par l'interaction électron-phonon, et l'interaction électron-électron de type Mott [19]

entraînent le matériau dans un régime critique. Des expériences récentes démontrent que l'IMT de couches minces de VO<sub>2</sub> survient en premier lieu à l'échelle nanométrique dans des domaines métalliques spatialement séparés. [43] Ces domaines, qui ont une réponse électromagnétique possédant la signature d'un effet collectif dans la structure électronique, grossissent et s'agglomèrent par la suite dans la matrice isolante lorsque la température augmente. La connexion entre ces domaines métalliques de part et d'autre de l'IMT amène une transition dans la réponse électronique du film de capacitive à inductive [250], ce qui fait en sorte que la couche mince de VO<sub>2</sub> peut être considérée comme un nanocomposite métal-isolant et qu'elle se comporte comme un métamatériau naturel. [251]

Tel qu'il a été démontré précédemment, l'évolution de la transition de phase et les propriétés de l'IMT des couches minces de VO<sub>2</sub> dépend de manière importante de la stœchiométrie, de la morphologie et des effets d'interface reliés au substrat. [60] [75] Les propriétés de l'IMT peuvent ainsi être modifiées via le dopage avec une quantité appropriée de donneurs et/ou d'accepteurs. Le dopage au tungstène est actuellement la méthode la plus efficace pour réduire la température de transition du VO<sub>2</sub> [201], ce qui est crucial pour assurer la fonctionnalité de ce matériau autour de la température ambiante. Cette réduction de T<sub>IMT</sub> est attribuée à l'introduction d'électrons supplémentaires dans le système et à la modification importante de la structure locale du VO<sub>2</sub> qu'induit ce dopage substitutionnel. En effet, les ions de W contribuent à ramener les courtes (~ 2.65 Å) et longues (~ 3.12 Å) distances entre les dimères de vanadium caractérisant la structure monoclinique plus près de la distance qui définit la structure tétragonale (~ 2.85 Å), conférant au VO<sub>2</sub> un caractère plus métallique. [37]

Les propriétés structurales et morphologiques telles que les contraintes, la taille des grains de même la densité de défauts et de joints de grains influencent également les propriétés de l'IMT des couches minces de VO<sub>2</sub>. À l'instar du dopage, le choix du substrat et des conditions de dépôt permettent de modifier ces propriétés. Puisque les propriétés de l'IMT sont fortement altérées par la présence de défauts et de joints de grains, il est crucial de synthétiser des couches minces qui possèdent une qualité cristalline élevée et des propriétés similaires à celles du VO<sub>2</sub> massif, et ce, afin

d'accroître leur fonctionnalité. Les couches minces de  $\text{VO}_2$  déposées sur des substrats d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  et qui présentent une croissance hétéroépitaxiale multidomaines sont particulièrement intéressantes de ce point de vue puisqu'elles satisfont ces exigences et que le substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  a l'avantage d'être transparent à la radiation THz. [84]

Les changements dans la conductivité des couches minces de  $\text{VO}_2$  en fonction de la température sont associés à des modifications semblables dans leur réponse optique. Cela fait de la spectroscopie THz dans le domaine temporel une technique sans contact tout à fait appropriée non seulement pour mesurer la conductivité complexe de ces couches minces, mais également pour étudier la dynamique des électrons à une échelle nanométrique de même que les inhomogénéités induites par la formation des domaines métalliques dans celles-ci. Le fait que les mesures de THz-TDS soient effectuées sans contact avec l'échantillon est un avantage significatif par rapport aux mesures de conductivité DC standard qui ne sondent que le transport de longue portée.

Jusqu'à maintenant, plusieurs travaux ont été effectués afin de sonder la conductivité THz et les propriétés diélectriques de couches minces de  $\text{VO}_2$  de part et d'autre de la transition de phase afin d'étudier comment l'état métallique se forme au voisinage de l'IMT. [179] [184] De plus, des mesures pompe optique-sonde THz ont été effectuées afin d'observer l'évolution de la photoconductivité avec le temps et d'étudier la dynamique de l'IMT photo-induite de façon ultrarapide dans ces couches minces. De nouveaux renseignements à propos des effets thermiques versus non thermiques et de l'interaction entre les degrés de liberté électroniques et structuraux pendant l'IMT ont ainsi été obtenus. [252] [253] Toutefois, malgré l'attrait que représente la substitution d'une proportion appropriée des atomes de vanadium par des atomes de tungstène dans la maille du  $\text{VO}_2$  pour assurer sa fonctionnalité à température ambiante, les études concernant l'effet du dopage sur les propriétés des couches minces de  $\text{VO}_2$  dans le domaine THz sont peu nombreuses [241] [254], alors que son effet sur la conductivité THz n'a toujours pas été exploré. Une telle étude a donc été entreprise afin de comprendre comment le dopage au tungstène influence la conductivité THz de même que la formation et l'évolution des domaines métalliques dans le  $\text{VO}_2$ . Des couches minces épitaxiées de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) de 150 nm ont donc été déposées par

ablation laser sur des substrats d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  à partir des conditions de dépôt optimales précédemment déterminées (Chap. III.1.2.b). La conductivité THz de ces couches minces a par la suite été mesurée de part et d'autre de l'IMT par THz-TDS sur une plage de fréquence allant de 0.25 à 1.55 THz, pour laquelle l'absence de résonance de phonons facilite grandement la mesure de la conductivité THz. Puis, cette conductivité a été modélisée à partir du formalisme de Drude-Smith afin de vérifier comment la fréquence plasma  $\omega_p$ , le temps entre chaque collision  $\tau$  et le paramètre  $c$  de localisation des porteurs de charge évoluent en fonction du dopage durant l'IMT.

Les mesures de THz-TDS ont été effectuées à partir d'un montage de spectroscopie THz standard sur une plage de température allant de -120 à 100 °C afin d'observer la variation de la transmission THz des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  de part et d'autre de l'IMT. Pour chaque série de mesures, deux échantillons, à savoir l'échantillon de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  et le substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  sans dépôt, ont été placés ensemble sur le porte-échantillon (doigt froid) d'un cryostat refroidi à l'azote liquide. Ce montage a été couplé à un amplificateur régénérateur Ti:Saphir qui génère des impulsions de 35 fs à une longueur d'onde de 800 nm et à un taux de répétition de 1 kHz. Ce faisceau laser est séparé en deux faisceaux distincts, un faisceau d'excitation utilisé pour générer l'impulsion THz et un faisceau sonde utilisé pour détecter l'impulsion THz transmise à travers l'échantillon. Le faisceau d'excitation de 90 mW génère l'impulsion THz par rectification optique dans un cristal de ZnTe de 3 cm X 3 cm et de 1 mm d'épaisseur. Celle-ci est focalisée sur l'échantillon, avec une tâche focale d'environ 2 mm de diamètre, à partir d'un miroir parabolique, puis transmise à travers l'échantillon et détectée par échantillonnage électro-optique dans un cristal de ZnTe de 0.5 mm d'épaisseur. Le faisceau THz est modulé à 340 Hz à l'aide d'un hacheur optique, alors que le signal THz est mesuré à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone. De plus, ce faisceau d'impulsions THz est confiné dans une chambre sous vide à une pression inférieure à  $10^{-4}$  Torr afin de minimiser l'absorption du rayonnement THz par l'humidité de l'air.

## V.2 Résultats et analyse

### V.2.1 Caractérisation structurale, morphologique et électrique

La composition (Chap. III.2.1.a) de même que les propriétés structurales, morphologiques et électriques (Chap. III.2.1.c) des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  ont été mesurées respectivement par RBS, XRD, AFM et par la méthode des quatre pointes alignées. La stœchiométrie des couches minces est  $VO_2$ ,  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ ,  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  et  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$ , alors que les images AFM de la morphologie de surface (Fig. III-12) révèlent la présence d'une structure de larges grains colonnaires de forme allongée qui sont compacts et étroitement reliés entre eux. Le dopage au tungstène a pour effet de réduire la taille des grains de 260 nm pour le  $VO_2$  à 160 nm pour le  $W_xV_{1-x}O_2$ , ce qui cause une augmentation de la densité de joints de grains.

Les diffractogrammes en configuration  $\theta$ - $2\theta$  (Fig. III-11 (a)) des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  montrent tous la présence des pics correspondant aux orientations  $(200/\bar{2}11)$  et  $(400/\bar{4}22)$  du  $VO_2$  respectivement à  $2\theta = 37.15^\circ$  et  $79.09^\circ$ , alors que les autres pics correspondent aux réflexions du substrat d' $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . De plus, les diffractogrammes en configuration  $\Phi$ -*scan* (Fig. III-11 (b)-(c)), effectués par rapport à l'orientation  $(210)$  du  $VO_2$  pour les orientations  $(200)$  et  $(\bar{2}11)$ , confirment une croissance épitaxiale pour tous les échantillons. En effet, ceux-ci montrent la présence de deux pics avec une séparation respective de  $\Delta\Phi \approx 180^\circ$  et  $\Delta\Phi \approx 60^\circ$ , ce qui indique la présence de grains de  $VO_2$  possédant chacune de ces orientations et est en accord avec la symétrie d'ordre 2 de la structure monoclinique.

Les mesures de la conductivité électrique DC ( $\sigma_{DC}$ ) des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  en fonction de la température (Fig. V-1) mettent en évidence une réduction de  $T_{IMT}$  avec l'augmentation de la concentration en tungstène et une saturation de la conductivité pour les températures supérieures à  $T_{IMT}$ , c'est-à-dire lorsque la transition de phase est complétée. Par ailleurs, le dopage au tungstène ne

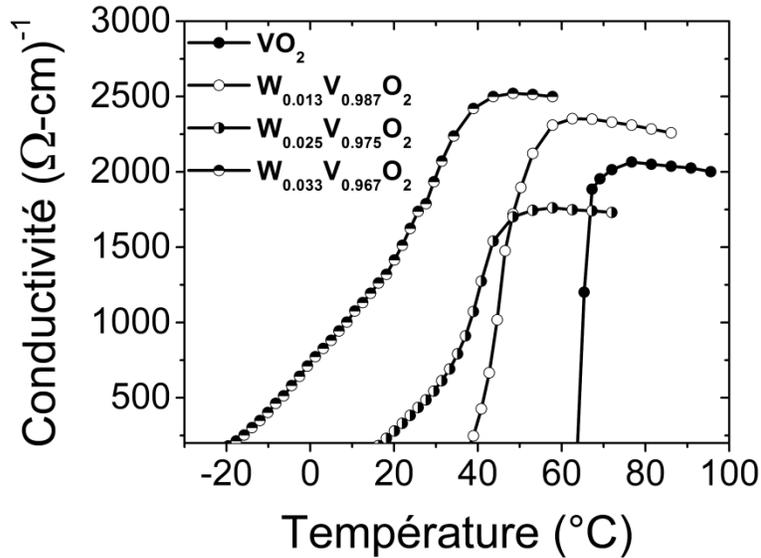


Figure V-1 : Conductivité DC en fonction de la température des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$

modifie pas de façon notable la conductivité de ces couches minces dans l'état métallique, alors que des valeurs similaires variant de  $1750 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  à  $2550 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  sont obtenues à haute température.

### V.2.2 Mesures de spectroscopie THz dans le domaine temporel (THz-TDS)

Les signaux des impulsions THz transmises à travers le système  $VO_2$  (film+substrat) et le substrat d' $Al_2O_3(1\bar{1}02)$  de  $500 \mu\text{m}$  d'épaisseur ont été caractérisés de manière indépendante. La comparaison entre le signal THz transmis à travers le système  $VO_2$  (film+substrat) et celui transmis à travers le substrat seulement (signal de référence) (Fig. V-2) montre qu'il n'y a aucun changement entre ces deux signaux lorsque le  $VO_2$  est dans l'état isolant ( $T = 52 \text{ }^\circ\text{C}$ ) alors que le signal transmis à travers le système  $VO_2$  est significativement réduit lorsqu'il est dans l'état métallique ( $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La transformée de Fourier de ces signaux THz en fonction du temps, qui permet d'obtenir l'amplitude et la phase du spectre THz, a été effectuée pour chacun de ces signaux (graphiques insérés, Fig. V-2) et confirme la tendance observée pour les signaux des impulsions THz.

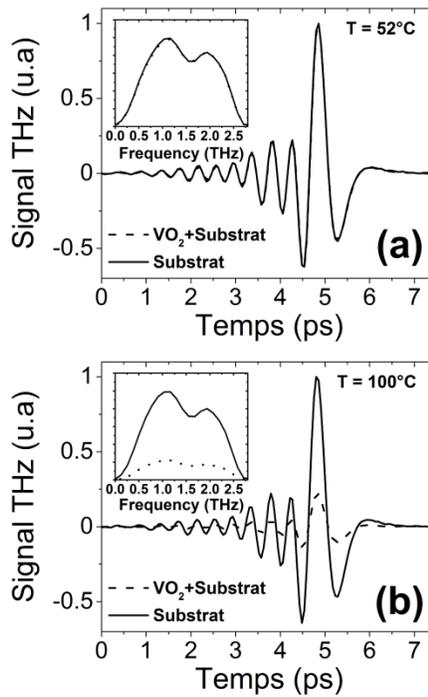


Figure V-2 : Signal des impulsions THz transmises à travers le substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  et le système  $\text{VO}_2$  (film+substrat) à : (a)  $52^\circ\text{C}$  dans l'état isolant; (b)  $100^\circ\text{C}$  dans l'état métallique pendant le chauffage (Les graphiques insérés montrent la transformée de Fourier de ces signaux THz, qui correspond à la représentation spectrale de l'impulsion)

La conductivité THz complexe en fonction de la fréquence  $\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$  des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  peut être calculée à partir de la formule de Tinkham (Éq. II-24), où  $d = 150$  nm est l'épaisseur de la couche mince et  $N \approx 3.02$  est l'indice de réfraction du substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ . La valeur de  $N$  est, à toutes fins utiles, indépendante de la fréquence et le substrat utilisé possède une épaisseur suffisante pour que les effets de réflexions multiples (interférences de Fabry-Pérot) puissent être négligés. La formule de Tinkham permet donc d'extraire les parties réelle et imaginaire de la conductivité complexe en fonction de l'amplitude et de la phase de la fonction de transmission complexe sous sa forme polaire (Éqs. II-25 et II-26).

La plage de température pour laquelle cette formule est valide a été déterminée à partir du critère d'épaisseur optique négligeable et de celui de la conductivité élevée. Tout d'abord, pour vérifier le critère d'épaisseur optique négligeable, qui requiert que les

relations  $\frac{n\omega d}{c} \ll 1$  et  $\frac{\kappa\omega d}{c} \ll 1$  soient toutes deux satisfaites, les propriétés de la couche mince de VO<sub>2</sub> à T = 100 °C ont été utilisées. Celles-ci ont été employées puisqu'elles caractérisent le cas pour lequel l'épaisseur optique est maximale parmi toutes les couches minces analysées. Elles représentent donc la situation pour laquelle ce critère est le plus susceptible de ne pas être respecté. Dans ce cas, l'indice de réfraction est  $n = 42$  à 0.25 THz et il diminue à  $n = 15$  à 1.55 THz, alors que le coefficient d'extinction est  $\kappa = 40$  à 0.25 THz et il diminue à  $\kappa = 16$  à 1.55 THz. En conséquence, les valeurs maximales de  $\frac{n\omega d}{c}$  et  $\frac{\kappa\omega d}{c}$  sont respectivement 0.07 et 0.08, ce qui signifie que les deux relations sont valides sur l'ensemble de la plage de température considérée, et ce, pour tous les échantillons analysés.

Le critère de conductivité élevée stipule qu'un film est trop mince pour être mesuré quand la déviation standard des valeurs de  $n$  et  $\kappa$  du film est plus grande que la différence entre les valeurs de  $n$  et  $\kappa$  de l'échantillon et de la référence (Éq. II-28). Ainsi, lorsque cette relation est respectée, le critère de conductivité élevée n'est plus valide. Puisque l'indice de réfraction des couches minces de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> diminue lorsque la température augmente, il existe une température critique (T<sub>c</sub>) en deçà de laquelle la

Concentration en W (x)	Température critique T <sub>c</sub> (°C)	n (0.25 THz)	n (1.55 THz)
<b>0</b>	59	9.8	5.4
<b>0.013</b>	39	13.2	6.6
<b>0.025</b>	17	12.1	5.9
<b>0.033</b>	-13	14.7	6.8

Tableau V-1 : Température critique et indice de réfraction aux fréquences limites considérées (0.25 et 1.55 THz) pour les couches minces de VO<sub>2</sub> avec différentes concentrations en W

relation est respectée. Les valeurs de T<sub>c</sub> ont été déterminées pour chacune des couches minces de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> à partir de leur indice de réfraction respectif aux

fréquences limites considérées dans le calcul de la conductivité, soit à 0.25 et 1.55 THz (Tableau V-1) Cela a permis d'établir la plage de température pour laquelle les conductivités complexes peuvent être calculées à partir des mesures de THz-TDS.

### V.2.3 Conductivité complexe des couches minces de $W_xV_{1-x}O_2$

Les parties réelle ( $\sigma_1$ ) et imaginaire ( $\sigma_2$ ) de la conductivité complexe THz des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  ont été calculées à partir des transformées de Fourier des signaux

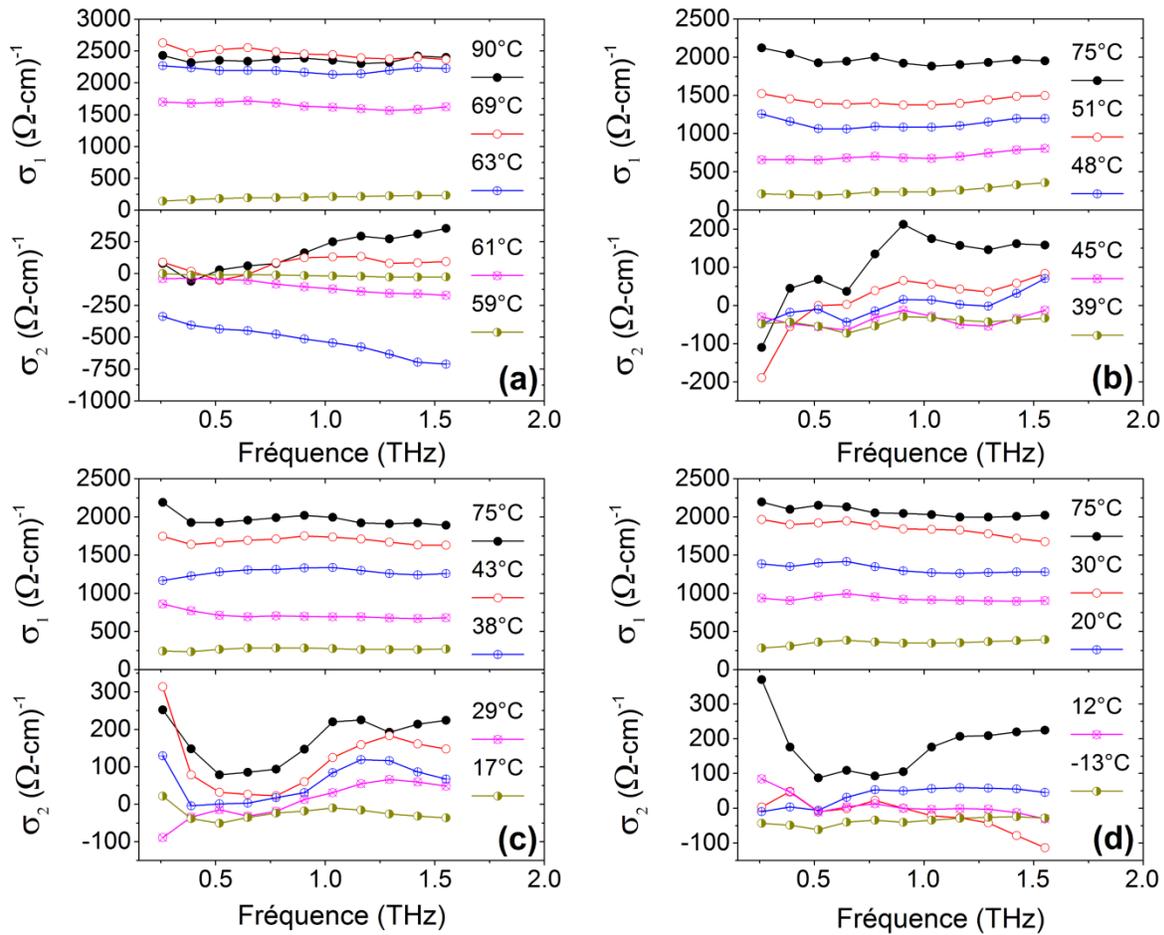


Figure V-3 : Parties réelle (graphique du haut) et imaginaire (graphique du bas) de la conductivité THz des couches minces de : (a)  $VO_2$ ; (b)  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ ; (c)  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ ; (d)  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$ , à différentes températures de part et d'autre de la transition de phase pour le chauffage

THz en fonction du temps (Éq. II-24). La variation de  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  de part et d'autre de la transition de phase (Fig. V-3) pour différentes températures représentatives pendant le

cycle de chauffage montre que : (i)  $\sigma_1$  est indépendant de la fréquence et diminue continuellement lorsque la température est réduite et (ii)  $\sigma_2$  passe de valeurs positives à haute température (état métallique) à des valeurs négatives au voisinage de  $T_{\text{IMT}}$ , pour finalement atteindre une valeur inférieure à  $30 (\Omega\text{-cm})^{-1}$  à basse température (état isolant). Les valeurs de  $\sigma_1$  ainsi calculées pour le  $\text{VO}_2$  dans l'état métallique sont en accord avec les valeurs de  $\sigma_{\text{DC}}$  déterminées à partir de la méthode des quatre pointes alignées (Fig. V-1).

L'émergence d'une conductivité réelle non nulle et le basculement de  $\sigma_1 \sim 0$  et  $\sigma_2 < 0$  à  $\sigma_1 > 0$  et  $\sigma_2 > 0$  pour  $T \sim T_{\text{IMT}}$  font ressortir la nature « percolative » du transport des porteurs de charge dans les couches minces de  $\text{VO}_2$  au voisinage de l'IMT [178], alors qu'il y a coexistence des phases isolante et métallique. Cette nature est également mise en évidence (Fig. V-4) par la divergence à proximité de  $T_{\text{IMT}}$  de la partie réelle de la

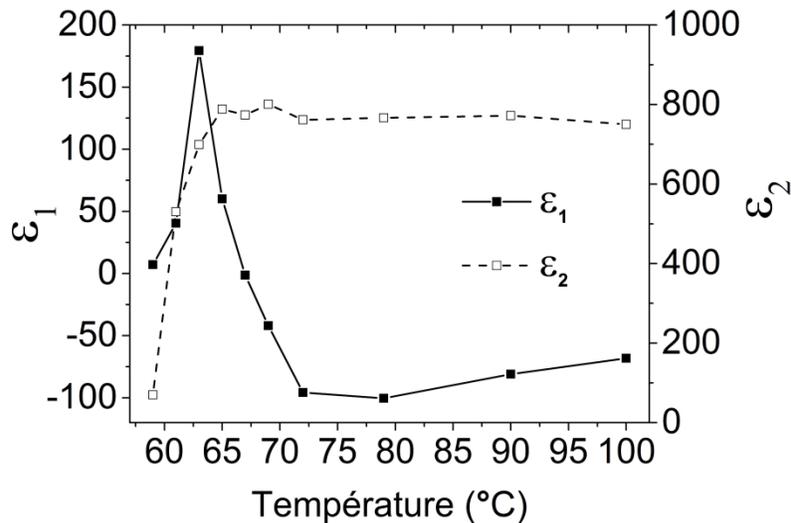


Figure V-4 : Parties réelle (carrés pleins et ligne continue) et imaginaire (carrés vides et ligne pointillée) de la permittivité de la couche mince de  $\text{VO}_2$  à 1 THz à différentes températures de part et d'autre de la transition de phase pour le chauffage

fonction diélectrique ( $\epsilon_1$ ), qui est liée à la partie imaginaire de la conductivité par (Tableau II-1) :

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = i\varepsilon_0\omega(\tilde{\varepsilon}(\omega) - 1) \quad (V-1)$$

Les changements observés dans le comportement de  $\sigma_1$  ( $\varepsilon_1$ ) et  $\sigma_2$  ( $\varepsilon_2$ ) sont en accord avec la littérature. [43] [241] Alors que la température varie de  $T = 59$  °C à  $T = 63$  °C, la valeur de  $\varepsilon_2$  croît de 70 à 750, alors que  $\varepsilon_1$  augmente d'une valeur inférieure à 10 à une valeur de 180. À plus haute température, la valeur de  $\varepsilon_2$  se stabilise à 750, le signe de  $\varepsilon_1$  change à  $T = 65$  °C et sature finalement à une valeur de -75 pour  $T > 72$  °C.

#### V.2.4 Modélisation de la conductivité complexe à partir du formalisme de Drude-Smith

Les tendances observées pour la conductivité THz de part et d'autre de la transition de phase, qui ne sont pas caractéristiques d'une conductivité de type Drude, combinées à la morphologie nanogranulaire des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$ , suggèrent de modéliser la conductivité complexe de ces échantillons à partir du formalisme de Drude-Smith. En effet, ce modèle est bien adapté pour décrire le transport des porteurs de charge dans des systèmes nanostructurés où il y a présence de désordre relié à divers mécanismes de diffusion des porteurs de charge dans les joints de grains. Le modèle de Drude-Smith a donc été utilisé pour reproduire le comportement de la conductivité complexe de part et d'autre de l'IMT avec un nombre limité de paramètres d'ajustement. Ce modèle permet notamment de déterminer le temps entre les collisions des porteurs de charge  $\tau$ , la fréquence plasma  $\omega_p = \sqrt{ne^2/\varepsilon_0 m^*}$  et le paramètre  $c$ , qui indique le degré de localisation des porteurs de charge.

La modélisation effectuée pour chacune des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$ , à différentes températures de part et d'autre de la transition de phase et sur une bande de fréquence allant de 0.25 à 1.55 THz, indique une bonne correspondance entre les courbes expérimentales et les courbes ajustées à partir du modèle de Drude-Smith (Fig. V-5). Une légère déviation est observée entre les valeurs de  $\sigma_2$ , telles que déterminées expérimentalement et à partir de la modélisation, pour la couche mince de  $VO_2$  à basse fréquence et à  $T = 63$  °C. Une telle différence est présente puisque qu'il s'agit de la

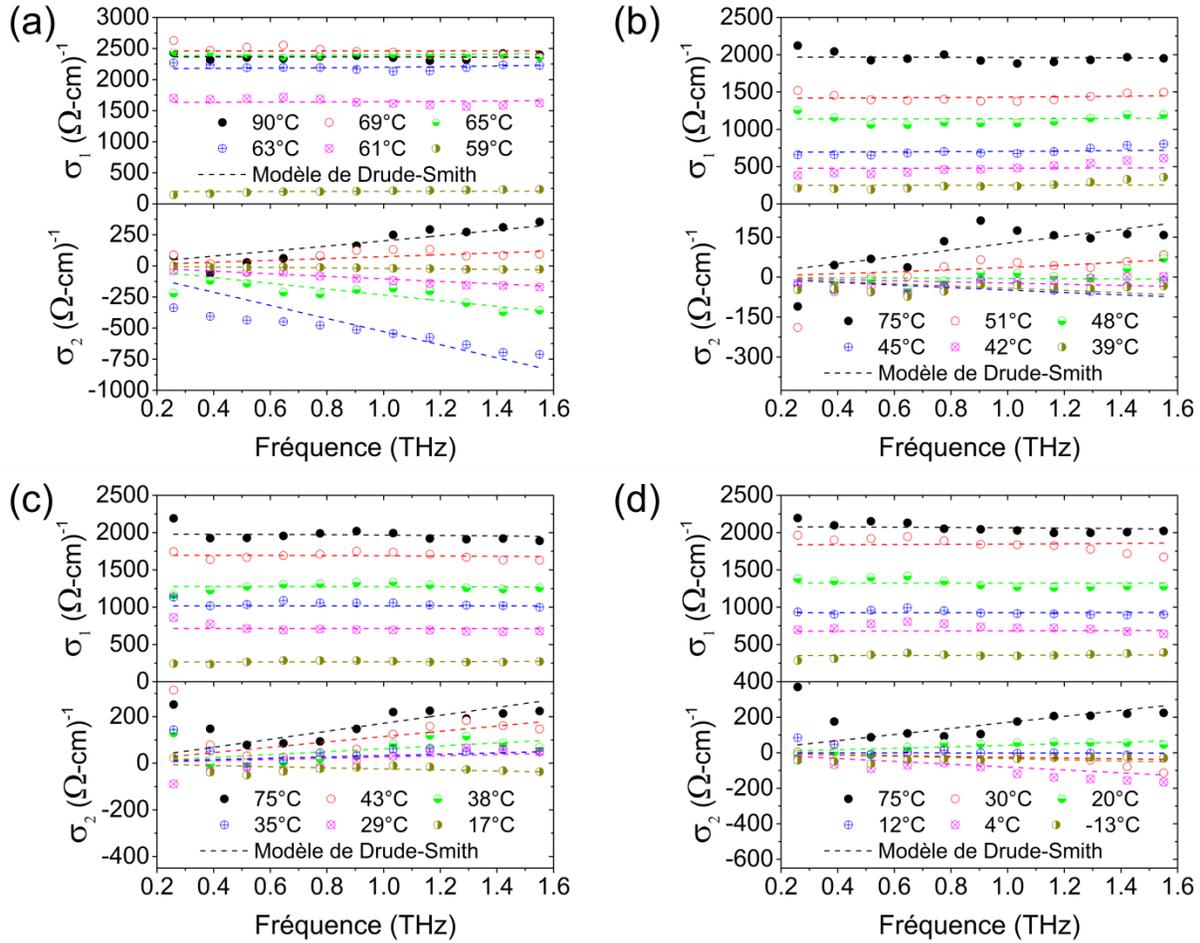


Figure V-5 : Modélisation simultanée à partir du formalisme de Drude-Smith des parties réelle (graphique du haut) et imaginaire (graphique du bas) de la conductivité THz des couches minces de : (a)  $\text{VO}_2$ ; (b)  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$ ; (c)  $\text{W}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$ ; (d)  $\text{W}_{0.033}\text{V}_{0.967}\text{O}_2$  à différentes températures de part et d'autre de la transition de phase pour le chauffage

température à laquelle l'amplitude des changements de la conductivité THz sont les plus significatifs et que le modèle de Drude-Smith impose que  $\sigma_2 = 0$  à  $f = 0$  THz.

La variation en fonction de la température des trois paramètres extraits de cette modélisation ( $c$ ,  $\tau$  et  $\omega_p$ ) (Fig. V-6) montre, d'une part, que l'augmentation de la température à travers la région de transition cause une diminution du paramètre  $c$  de -0.35 à -0.80 alors que  $\tau$  est réduit environ de moitié. D'autre part, la fréquence plasma est, à toutes fins utiles, indépendante de la température, sauf au voisinage de la transition de phase où elle augmente de façon abrupte avant de retrouver, dans l'état

métallique, une valeur similaire à celle observée avant la transition. Pour  $T > T_{\text{IMT}}$ , le paramètre  $c \sim -0.35$  et  $\omega_p \sim 1500$  rad·THz pour toutes les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  étudiées. Le temps entre les collisions est également constant au-delà de  $T_{\text{IMT}}$ , la valeur la plus élevée étant obtenue pour la couche mince de  $VO_2$  ( $\tau \sim 25$  fs).

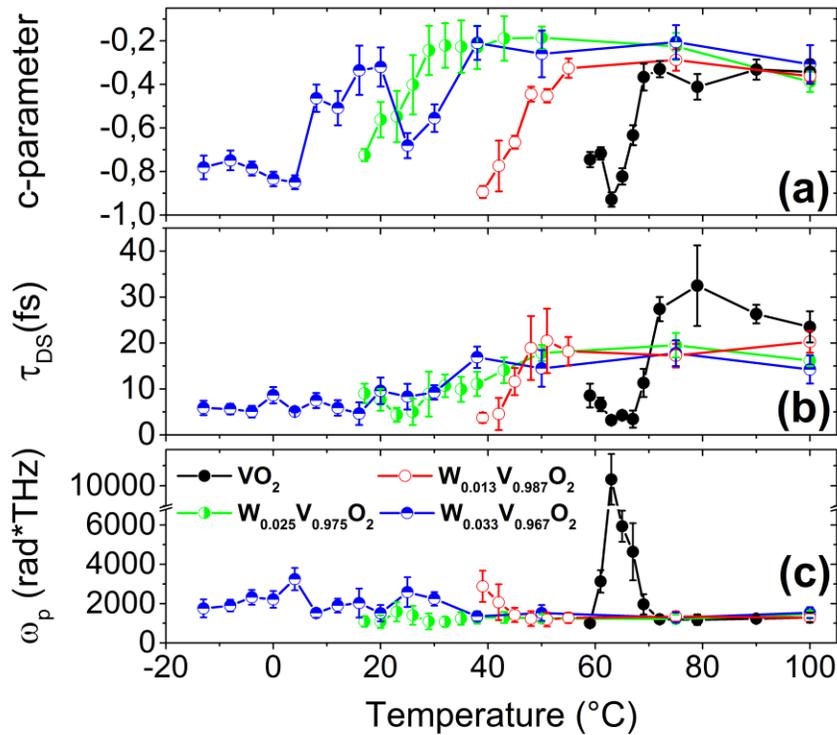


Figure V-6 : Variation des paramètres du modèle de Drude-Smith en fonction de la température pour les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  : (a) paramètre  $c$ ; (b) temps entre les collisions ( $\tau$ ); (c) fréquence plasma ( $\omega_p$ )

La variation plus importante observée dans les valeurs du paramètre  $c$  pour la couche mince de  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$  par rapport aux autres couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  est attribuée à son contenu plus important en tungstène, qui tend à élargir la plage de température à laquelle les phases isolantes et métalliques coexistent. En conséquence, la couche mince de  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$  demeure à l'intérieur de la région dans laquelle la réponse électronique change ( $c \sim -0.5$ ) d'inductive ( $\sigma_2 > 0$ ) à capacitive ( $\sigma_2 < 0$ ) sur une plus large plage de température ( $5 \text{ °C} < T < 40 \text{ °C}$ ). À l'intérieur de cette région de transition, de faibles variations dans la pente de  $\sigma_2$  peuvent induire des changements

importants dans la valeur calculée du paramètre  $c$ , pour lequel  $c > -0.5$  lorsque la pente de  $\sigma_2$  est positive et  $c < -0.5$  quand la pente de  $\sigma_2$  est négative. Ainsi, le processus de modélisation est plus sensible à de faibles changements dans la pente de  $\sigma_2$ .

Les valeurs de fréquence plasma et de temps entre les collisions ( $\omega_p = 1500 \text{ rad}\cdot\text{THz}$  et  $\tau = 23.5 \text{ fs}$ ) obtenues au-delà de  $T_{\text{IMT}}$  ( $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sont du même ordre de grandeur que celles rapportées pour des couches minces de  $\text{VO}_2$  déposées sur substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  ( $\omega_p = 2495 \text{ rad}\cdot\text{THz}$  et  $\tau = 8.0 \text{ fs}$ ). [255] La fréquence plasma est reliée à la densité et à la masse effective des porteurs de charge et ces deux paramètres varient de part et d'autre de l'IMT. À partir de mesures d'effet Hall, il a été rapporté que l'augmentation de la densité de porteurs de charge entre les états isolant et métallique du  $\text{VO}_2$  est de  $\sim 10^4$  [256], alors que des mesures optiques ont permis de déterminer que la masse effective des porteurs de charge dans l'état métallique est  $m^* \sim 2m_e$  [257], où  $m_e$  est la masse de l'électron. Pour la couche de  $\text{VO}_2$  à  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , en considérant que  $m^* = 2m_e$ , la densité de porteurs de charge calculée à partir de la fréquence plasma est  $n = 1.04 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , alors que le calcul de la mobilité à partir du temps de collision  $\tau = \frac{(1+c)e}{m^*\mu}$  donne  $\mu = 13.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Ces deux valeurs sont similaires à celles rapportées pour le  $\text{VO}_2$  à partir de mesures de spectroscopie THz dans le domaine temporel. [181] [184]

### V.3 Discussion

Au-delà de la température de transition, le transport des porteurs de charge entre les différents grains métalliques connectés est possible. Toutefois, pour des températures légèrement inférieures à  $T_{\text{IMT}}$ , un comportement plus localisé caractérisé par une mobilité macroscopique fortement atténuée est présent. Dans ce cas, le transport des porteurs de charge sur de courtes distances est permis, mais les joints de grains limitent le transport de plus longue portée à cause de la présence de barrières de  $\text{VO}_2$  isolant entre les nanograins de  $\text{VO}_2$  métallique. [43] [179] [181] La transition d'isolant à métal du  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  est accompagnée par une augmentation de  $\sigma_1$  et par le changement dans

la pente de  $\sigma_2$  à basse fréquence de négative à positive (Fig. V-5), ce qui caractérise la transition d'un régime isolant à basse température vers un régime métallique à haute température. Pour  $T \sim T_{\text{IMT}}$ , ce changement dans la pente de  $\sigma_2$ , qui est causé par la coexistence des phases isolante et métallique, correspond à une transition d'une réponse électronique de type inductive ( $c > -0.5$ ) à capacitive ( $c < -0.5$ ) selon le modèle de Drude-Smith. À l'intérieur des limites de ce régime transitoire, les porteurs de charge sont confinés dans les domaines métalliques de  $W_xV_{1-x}O_2$  nouvellement formés et aléatoirement distribués, ce qui cause une forte inhomogénéité dans le matériau et une augmentation de la diffusion dans les joints de grains.

La relation entre la transition dans la réponse électronique d'inductive à capacitive et la nature du seuil de percolation dans les couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  au voisinage de l'IMT peut être démontrée par analogie avec un motif à deux dimensions composé de structures métalliques en forme de damier (MCP pour *Metallic Checkerboard Pattern*). [175] [250] En effet, la réponse électronique de ce motif change de façon significative dépendamment de la présence (MCP inductif) ou de l'absence (MCP capacitif) d'une connexion entre les structures métalliques adjacentes (Fig. V-7). Lorsque le  $VO_2$  est

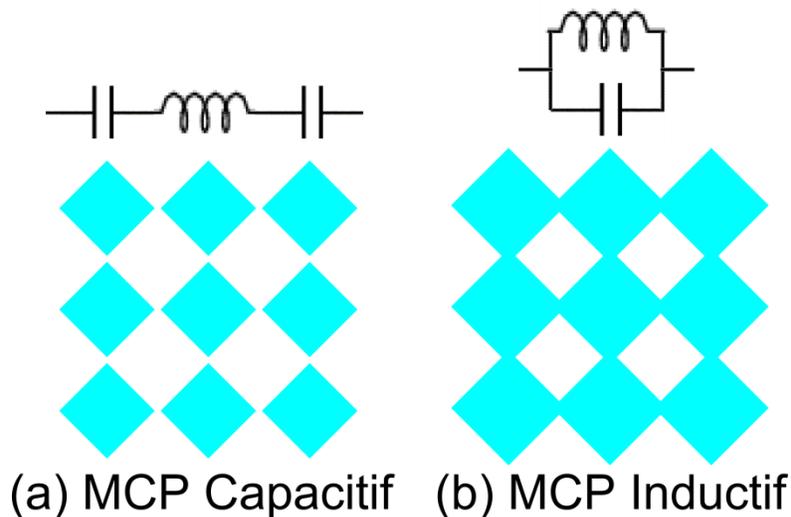


Figure V-7 : Schémas des motifs de structures métalliques en forme de damier (MCP) de type : (a) capacitif; (b) inductif.

entièrement dans la phase isolante ou métallique, le système se trouve dans un régime inductif puisque la couche mince de VO<sub>2</sub> agit comme une résistance en série avec une inductance, pour lequel le courant est décalé par rapport au champ électrique ( $\sigma_1 > 0$  et  $\sigma_2 > 0$ ). La résistance qui correspond à la couche mince de VO<sub>2</sub> est plus faible dans l'état métallique que dans l'état isolant.

Lorsque la température augmente et se situe entre ces deux régimes ( $59^\circ\text{C} \leq T \leq 63^\circ\text{C}$ ), les nanograins de VO<sub>2</sub> subissent individuellement la transition de phase, ce qui résulte en un accroissement du ratio  $f_M/f_I$ , où  $f_M$  et  $f_I$  représentent respectivement les fractions métallique et isolante dans la couche mince de VO<sub>2</sub>. La variation observée pour le temps entre les collisions et le paramètre  $c$  de part et d'autre de l'IMT (Fig. V-6 (a)-(b)) est en accord avec une réduction de la diffusion des porteurs de charge dans les joints de grains métalliques. Au seuil de l'IMT, le nombre de domaines métalliques est limité et la majorité de ceux-ci ne sont pas interconnectés. En conséquence, ils interagissent de façon individuelle avec le faisceau THz et contribuent à une augmentation importante de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  (Fig. V-4). La présence de ces domaines métalliques distribués de façon aléatoire dans la couche mince de VO<sub>2</sub> cause l'apparition d'une structure similaire à celle du MCP capacitif. Malgré qu'il n'y ait pas de périodicité dans la position de ces domaines métalliques non connectés, une réponse capacitive est observée. Celle-ci est en accord avec le comportement de métamatériau naturel désordonné indiqué par la présence d'un pic dans la permittivité réelle à  $T \sim T_{\text{IMT}}$ .

Lorsque la température augmente au-delà de  $T_{\text{IMT}}$  ( $T > 63^\circ\text{C}$ ), les domaines de VO<sub>2</sub> métalliques augmentent en taille et en nombre et coalescent jusqu'à ce que le seuil de percolation soit atteint. À ce moment, ces domaines connectent entre eux et la structure est assimilée à un MCP inductif. En conséquence, la réponse électronique du système est à nouveau inductive, ce qui cause une réduction de la valeur du paramètre  $c$  ( $c \sim -0.35$ ), valeur qui demeure ensuite constante à haute température.

L'émergence des domaines métalliques se traduit également par la présence d'un pic dans la fréquence plasma des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  au seuil de l'IMT (Fig. V-6(c)). Alors que la densité de porteurs de charge dans ces domaines augmente

localement lorsqu'ils subissent la transition de phase, leur croissance initiale est aussi accompagnée par un changement abrupt de leur masse effective. Un comportement similaire a été prédit théoriquement pour un ensemble de fils métalliques intégrés dans un milieu diélectrique [258], pour lequel  $m^* \propto nr^2 \ln(a/r)$ , où  $r$  est le diamètre du fil et  $a$  est la distance entre les fils. Un accroissement de la fréquence plasma, pour laquelle  $\omega_p \propto 1/a^2 \ln(a/r)$ , est donc attendu au seuil de la transition de phase. Par la suite, lorsque les domaines métalliques coalescent, la masse effective des porteurs de charge est réduite à sa valeur initiale ( $m^* \sim 2m_e$ ) et la fréquence plasma demeure constante ( $\omega_p \sim 1500 \text{ rad}\cdot\text{THz}$ ).

L'augmentation plus importante de la fréquence plasma pour la couche mince de  $\text{VO}_2$  (jusqu'à  $\omega_p \sim 10000 \text{ rad}\cdot\text{THz}$ ) par rapport à celle obtenue pour les couches minces de  $\text{VO}_2$  dopé au tungstène (jusqu'à  $\omega_p \sim 1600\text{-}3300 \text{ rad}\cdot\text{THz}$ ) est principalement due à l'insertion inhomogène d'atomes de  $W$  dans la maille du  $\text{VO}_2$ . Ces dopants  $W$  ont non seulement pour effet d'augmenter la densité de porteurs de charge dans la phase isolante, mais également d'induire une distribution plus large de la stœchiométrie des nanograins ainsi que des distorsions structurales dans la maille du  $\text{VO}_2$ . Ceci entraîne une réduction de la taille des grains et, conséquemment, du rayon des nanofils dans le modèle théorique. Il y a donc une augmentation plus modérée de la fréquence plasma au voisinage de l'IMT, une  $T_{\text{IMT}}$  plus basse et un élargissement de la plage de température à laquelle la transition s'effectue pour les échantillons dopés [259]. Un phénomène semblable est également observé pour le temps entre les collisions et le paramètre  $c$  (Fig. V-6 (a)-(b)). Dans ce cas, la diminution de la taille des grains cause une plus grande densité de défauts et de joints de grains. Ceci entraîne une réduction du libre parcours moyen des porteurs de charge et du temps entre les collisions dans l'état métallique pour les échantillons de  $\text{VO}_2$  dopé au tungstène ( $\tau = 17 \text{ fs}$ ) par rapport à l'échantillon de  $\text{VO}_2$  ( $\tau = 25 \text{ fs}$ ).

En résumé, la transition de phase de couches minces nanogranulaires de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) épitaxiées a été examinée à partir de mesures de la conductivité

complexe par spectroscopie THz et a été décrite à l'aide du formalisme de Drude-Smith. Il a été démontré que la transition de phase cause une nucléation graduelle et une percolation des nanograins métalliques de  $\text{VO}_2$  dans une matrice isolante au fur et à mesure que la température augmente et que cette transition est accompagnée par une variation importante de la fréquence plasma, du temps entre les collisions des porteurs de charge et du paramètre  $c$ , qui indique le degré de localisation de ces porteurs de charge. Ces variations sont induites par un changement dans la réponse électronique du  $\text{VO}_2$  de fortement capacitive à inductive et à un haut niveau de désordre au voisinage de l'IMT. La valeur non nulle du paramètre  $c$ , tant pour l'état isolant que l'état métallique du  $\text{VO}_2$ , indique la présence d'un important confinement des porteurs de charge de même que d'un système inhomogène pour lequel la diffusion survient principalement dans les défauts et les joints de grains, dont la présence est attribuée à la morphologie nanogranulaire des couches minces. L'apparition de domaines métalliques, dont la taille est beaucoup plus faible que la longueur d'onde du rayonnement THz utilisé pour sonder la couche mince, à l'intérieur d'une matrice isolante, entraîne l'émergence d'un comportement de métamatériau naturel désordonné au voisinage de l'IMT pour le  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ .

Par ailleurs, il a été mis en évidence que le dopage du  $\text{VO}_2$  avec des atomes de tungstène a comme effet d'élargir la distribution en stœchiométrie et en distorsions structurales des grains tout en réduisant leur taille, ce qui amène une augmentation de la densité de défauts et de joints de grains. En conséquence, le temps entre les collisions des porteurs de charge dans l'état métallique pour les couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  diminue par rapport à celui du  $\text{VO}_2$ , la température de transition est réduite et la plage de température à laquelle les domaines métalliques apparaissent et coalescent pour former l'état métallique à haute température est élargie. Ce travail met donc en évidence la possibilité d'envisager l'exploitation des propriétés des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ , qui montrent un changement dans leur réponse électromagnétique près de la température ambiante, afin de réduire la complexité du « design » des métamatériaux modulables.



## **Chapitre VI Effet du dopage au tungstène sur la dynamique de la transition de phase photo-induite d'isolant à métal de couches minces de $W_xV_{1-x}O_2$ étudié par spectroscopie THz résolue en temps (TRTS)**

Ce chapitre est dédié à la caractérisation de la dynamique ultrarapide de la transition de phase de couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  ( $0 \leq x \leq 0.013$ ) à partir de la technique pompe optique-sonde THz (OPTP). Ce travail permet d'étudier l'effet du dopage au tungstène sur la composante rapide de la dynamique de la transition de phase photo-induite du  $VO_2$ , qui est causée par la formation de domaines métalliques photo-induits, et sa composante lente, reliée à la croissance et la coalescence de ces domaines métalliques. De plus, les effets du dopage sur la fluence seuil nécessaire pour photo-induire la transition de phase et sur la variation de la transmission THz de part et d'autre de l'IMT photo-induite sont analysés dans le but d'explorer le potentiel des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2$  pour des applications de type commutation et modulation ultrarapide dans le domaine THz. Les résultats de cette étude ont été publiés dans la revue Applied Physics Letters : N. Émond, A. Ibrahim, B. Torriss, A. Hendaoui, I. Al-Naib, T. Ozaki, M. 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", Appl. Phys. Lett., **111**, 092105 (2017) et la version publiée de cet article se retrouve à l'Annexe IV.

## VI.1 Introduction

La possibilité d'induire la transition de phase réversible d'isolant à métal du VO<sub>2</sub> de façon ultrarapide à partir d'une excitation optique [16] [17] fait de ce matériau un candidat de choix pour le développement de nombreux dispositifs tels que des commutateurs optiques, des transistors à effet de champ de type Mott, des guides d'ondes, des détecteurs optiques et des systèmes de stockage optique [26] [29] [31] [32] [260]. Afin de faciliter le contrôle de sa transition de phase et de permettre son intégration dans ces différents dispositifs, il est toutefois nécessaire de réduire la température de transition ( $T_{\text{IMT}}$ ) du VO<sub>2</sub> près de la température ambiante. Alors que les propriétés des couches minces de VO<sub>2</sub>, telles que la qualité cristalline, le dopage, la taille des grains, les contraintes et la morphologie, ont toutes une influence sur les propriétés de l'IMT, le dopage à partir d'une concentration appropriée d'éléments donneurs (Mo, W et Nb, par exemple) demeure la méthode la plus efficace pour réduire  $T_{\text{IMT}}$ . [23] [98] [100] Parmi ces dopants, le tungstène est celui qui permet de maximiser la réduction de la température de transition ( $\sim 20$  °C/ at. %). [201]

La dynamique ultrarapide de la transition de phase photo-induite du VO<sub>2</sub> a généré un grand intérêt scientifique puisqu'elle fournit de l'information essentielle sur la nature des états métallique et isolant à l'échelle de la picoseconde et sur la contribution des différents degrés de liberté au voisinage de l'IMT. [48] [261] [262] Des mesures de spectroscopie OPTP du VO<sub>2</sub>, qui permet de mesurer sans contact la conductivité des porteurs de charge à l'échelle nanométrique de façon ultrarapide, ont révélé que les photons incidents avec une énergie de 1.55 eV ( $\lambda = 800$  nm) peuvent induire l'IMT en excitant une densité critique d'électrons de la bande de valence occupée  $d_{||}$  à la bande de conduction dans un processus survenant à une échelle de temps inférieure à la picoseconde ( $< 100$  fs), excluant du même coup toute contribution thermique [49]. De plus, ces mesures ont non seulement mis en évidence que ces photons induisent une excitation des phonons à une fréquence ( $\sim 6$  THz) qui correspond aux modes d'étirement et d'inclinaison des dimères de vanadium et qui caractérise la transition structurale du VO<sub>2</sub>, mais également que ces phonons oscillent de façon cohérente pour quelques centaines de picosecondes. [50] Si une densité critique de phonons est

atteinte, ils vont par la suite contribuer au changement de la structure isolante (monoclinique) à la structure métallique (tétragonale) dans des domaines isolés et permettre la croissance subséquente de ces domaines.

En dépit des nombreux travaux consacrés à l'analyse de la transition de phase photo-induite du VO<sub>2</sub>, les études concernant l'effet du dopage au tungstène sur la dynamique de l'IMT, qui est cruciale pour le développement de dispositifs THz ultrarapides fonctionnant à température ambiante, demeurent rares et suggèrent que le dopage au tungstène freine le processus de percolation des domaines métalliques. [263] Il y est également rapporté que la variation photo-induite dans la transmission THz de part et d'autre de l'IMT est indépendante du dopage et que les processus rapide et lent de la dynamique de l'IMT sont tous deux ralentis par l'insertion d'atomes de tungstène dans la maille du VO<sub>2</sub>. Les effets rapportés sont donc, a priori, néfastes pour des applications de modulation ultrarapide et semblent contraires à ce qui est généralement reconnu. En effet, le dopage au tungstène cause une réduction de l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction [95] [112], ce qui facilite du même coup la transition de l'état isolant vers l'état métallique et devrait donc favoriser une accélération du processus de percolation des domaines métalliques, qui correspond à la composante lente de la dynamique de l'IMT.

Une étude de la dynamique ultrarapide de l'IMT photo-induite et de la variation de la transmission THz de couches minces épitaxiées de VO<sub>2</sub> et de VO<sub>2</sub> dopé au tungstène a donc été effectuée à l'aide de mesures de spectroscopie THz résolue en temps. L'extraction de la conductivité complexe THz à différents délais après l'excitation optique et sa modélisation à partir du formalisme de Drude-Smith ont également été effectuées. Ceci a permis de mieux comprendre comment le dopage au tungstène modifie les propriétés des porteurs de charge (fréquence plasma  $\omega_p$ , temps entre chaque collision  $\tau$  et paramètre  $c$  de localisation) durant l'IMT photo-induite du VO<sub>2</sub>. Ce travail a permis d'évaluer le potentiel du dopage au tungstène afin d'améliorer les propriétés de couches minces de VO<sub>2</sub> pour des applications de types modulation et détection dans le domaine THz. Deux couches minces de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

(avec  $x = 0$  et  $x = 0.013$ ) de 150 nm ont donc été déposées par ablation laser sur des substrats d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  à partir des conditions de dépôt optimales (Chap. III.1.2.b).

## VI.2 Résultats et analyse

### VI.2.1 Montage TRTS et conditions expérimentales

Les mesures de TRTS ont été réalisées en utilisant un laser Ti:Saphir amplifié qui génère des impulsions de 40 fs à  $\lambda = 800$  nm avec un taux de répétition de 2.5 kHz. Le faisceau principal du laser est d'abord divisé en trois faisceaux, les deux premiers sont utilisés pour la génération et la détection THz alors que le troisième sert au pompage optique. Les impulsions THz sont générées par rectification optique du laser dans un cristal de  $\text{LiNbO}_3$  en utilisant la technique d'inclinaison du front d'onde. [264] Le faisceau THz est focalisé à la surface de l'échantillon à partir de quatre miroirs paraboliques hors axe, selon une géométrie en transmission. L'amplitude et la phase du champ THz transmis à travers l'échantillon sont, par la suite, été détectées de manière cohérente

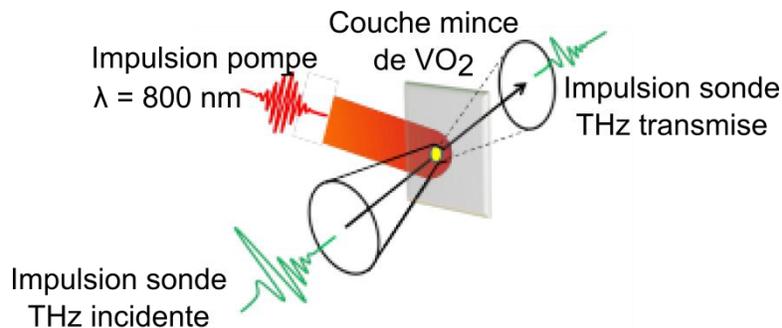


Figure VI-1 : Schéma représentant le principe d'une mesure de spectroscopie THz résolue en temps d'une couche mince de  $\text{VO}_2$

par échantillonnage électro-optique dans un cristal de  $\text{ZnTe}$  d'orientation (110) de 0.5 mm d'épaisseur.

Afin de pouvoir étudier la dynamique de l'IMT du  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  par TRTS, la transmission THz différentielle au pic de l'impulsion sonde a été mesurée en fonction du délai entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde. Les échantillons ont été photo-excités avec le faisceau laser pompe qui chevauche de façon non colinéaire le faisceau THz. Ce

dernier est focalisé sur l'échantillon et il est utilisé pour mesurer les changements photo-induits dans la dynamique des porteurs de charge (Fig. VI-1). La taille du faisceau pompe à la surface de l'échantillon a été ajustée afin d'être trois fois supérieure à celle du faisceau THz et d'ainsi assurer une excitation uniforme de la zone sondée. La valeur maximale du champ électrique THz a été fixée à 4.9 kV/cm en utilisant deux polariseurs à grille de fils et toutes les mesures ont été effectuées dans un environnement purgé à l'azote afin de réduire l'absorption du rayonnement THz par l'humidité de l'air. La forme typique de l'impulsion THz transmise à travers une couche mince de VO<sub>2</sub> dans l'état isolant (sans excitation optique) et photo-excité (Fig. VI-2) montre une modulation importante du signal par l'absorption des porteurs de charge suite à l'arrivée de l'impulsion laser.

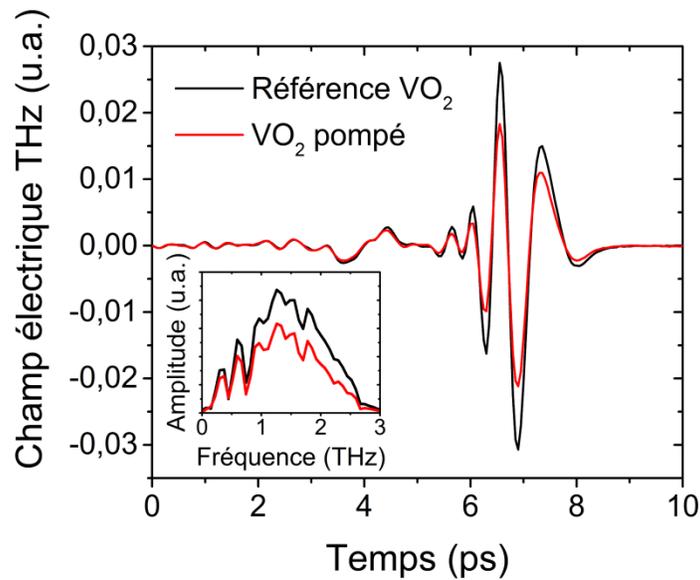


Figure VI-2 : Signal des impulsions THz transmises à travers la couche mince de VO<sub>2</sub> dans l'état isolant sans excitation optique (référence, courbe noire) et la couche mince de VO<sub>2</sub> photo-excitée par une impulsion laser (VO<sub>2</sub> pompé, courbe rouge) (Le graphique inséré montre la transformée de Fourier de ces signaux THz, qui correspond à la représentation spectrale de ces impulsions)

## VI.2.2 Caractérisation structurale, morphologique et électrique

La composition (Chap. III.2.1.a) de même que les propriétés structurales, morphologiques et électriques (Chap. III.2.1.c) des couches minces de

$W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  ont été mesurées respectivement par RBS, XRD, AFM et par la méthode des quatre pointes alignées. La stœchiométrie des couches minces est  $VO_2$  et  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  alors que la morphologie de surface, telle qu'imaginée par AFM (Fig. III-12), est caractérisée par la présence d'une structure de larges grains colonnaires de forme allongée qui sont compacts et étroitement reliés entre eux. De plus, le dopage au tungstène a pour effet de réduire la taille des grains de 260 nm pour le  $VO_2$  à 170 nm pour le  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ , ce qui cause une augmentation de la densité de joints de grains.

Les diffractogrammes en configuration  $\theta$ - $2\theta$  (Fig. III-11 (a)) des couches minces de  $W_xV_{1-x}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  montrent tous deux la présence des pics correspondant respectivement aux orientations  $(200/\bar{2}11)$  et  $(400/\bar{4}22)$  du  $VO_2$  à  $2\theta = 37.15^\circ$  et  $79.09^\circ$  alors que les autres pics sont attribués aux réflexions du substrat d' $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ . Les diffractogrammes en configuration  $\Phi$ -scan (Fig. III-11 (b)-(c)), effectués par rapport à l'orientation  $(210)$  du  $VO_2$  pour les orientations  $(200)$  et  $(\bar{2}11)$ , confirment la croissance épitaxiale pour les deux échantillons. En effet, ceux-ci montrent la présence de deux pics avec une séparation respective  $\Delta\Phi \approx 180^\circ$  et  $\Delta\Phi \approx 60^\circ$ , ce qui indique la présence de grains de  $VO_2$  possédant chacune de ces orientations et est en accord avec la symétrie d'ordre 2 de la structure monoclinique.

Les mesures de résistivité en fonction de la température ( $0^\circ C \leq T \leq 95^\circ C$ ) des couches minces de  $VO_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  et de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  (Fig. III-13 (a)) pour les cycles de chauffage et de refroidissement mettent en évidence la transition de phase de l'état isolant à l'état métallique pour ces deux échantillons. L'effet typique du dopage au tungstène est observé, alors que la température de transition ( $T_{IMT}$ ) est réduite de 61.5 à 35.5  $^\circ C$  pour l'échantillon de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ . De plus, la couche mince de  $VO_2$  possède une résistivité à température ambiante ( $\rho_{TA}$ ) plus grande, une variation de la résistivité ( $\Delta R$ ) plus importante, une largeur d'hystérésis ( $\Delta H$ ) plus faible et une transition plus abrupte ( $\Delta T$  plus faible) par rapport à la couche mince de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ .

Les excellentes propriétés de la couche mince épitaxiée de  $VO_2/Al_2O_3(1\bar{1}02)$  de part et d'autre de l'IMT se rapprochent de celles observées pour le  $VO_2$  massif [36] Celles-ci

sont entre autres attribuées à sa qualité cristalline élevée et à la présence de grains larges, compacts et étroitement connectés entre eux. En effet, cela entraîne la présence d'une plus faible densité de joints de grains et de défauts dans la bande interdite de même qu'une diminution de la diffusion d'électrons aux joints de grains, ce qui contribue à augmenter la variation de la résistivité entre les états isolant et métallique. [200] Par ailleurs, la réduction de  $\rho_{TA}$  pour l'échantillon de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  est causée par l'augmentation de la densité de porteurs de charge résultant de la substitution des atomes de vanadium de valence  $V^{4+}$  par ceux de tungstène de valence  $W^{6+}$ . Le dopage au tungstène n'a toutefois pas d'effet sur la résistivité dans l'état métallique. [259]

### VI.2.3 Caractérisation de la dynamique transitoire par TRTS

La dynamique de la transmission différentielle ( $\Delta T / T_0$ ) en fonction du délai entre la pompe et la sonde a été mesurée pour des fluences d'excitation ( $F$ ) allant de 0.9 à 6.9  $mJ/cm^2$  et de 3.2 à 10  $mJ/cm^2$  respectivement pour les couches minces de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  et de  $VO_2$  (Fig. VI-3). Ici,  $\Delta T = T_{pompe}(t) - T_0$  avec  $T_{pompe}(t)$  et  $T_0$  qui correspondent au maximum du champ électrique THz transmis respectivement à travers l'échantillon photo-excité à un délai  $t$  après l'arrivée de l'impulsion pompe et à travers l'échantillon référence (non-excité). L'évolution temporelle de la transmission THz a été ajustée à partir d'une fonction biexponentielle  $A_1 e^{(-t/\tau_1)} + A_2 e^{(-t/\tau_2)} + B$ , où  $\tau_1$  et  $\tau_2$  correspondent aux constantes de temps des processus rapide et lent de l'IMT photo-induite et  $B$  est une constante qui représente la valeur maximale de  $\Delta T / T_0$ .

#### VI.2.3.a Processus rapide et lent de l'IMT

À l'exception des mesures effectuées aux plus faibles fluences (3.2  $mJ/cm^2$  pour le  $VO_2$  et 0.9  $mJ/cm^2$  pour le  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ ), pour lesquelles la fluence d'excitation est inférieure à la fluence seuil ( $F_S$ ) et qui ne présentent, en conséquence, aucun changement de  $\Delta T / T_0$ , une diminution abrupte et rapide ( $t \approx 1-2$  ps), suivie d'une décroissance plus lente ( $t > 5$  ps) et graduelle, sont observées pour  $\Delta T / T_0$ . La composante rapide de l'IMT photo-induite est attribuée à l'augmentation de la

conductivité du  $\text{VO}_2$ , causée par l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, et à la nucléation de domaines métalliques à la surface de la couche mince. Par ailleurs, la composante lente est attribuée à l'excitation subséquente des phonons qui permet non seulement la croissance et la coalescence des domaines métalliques, autant en surface qu'en volume [265], mais entraîne également le changement de la structure de ces domaines de monoclinique à tétragonale.

Une saturation de la décroissance à un délai  $t \approx 25$  ps, suivie d'une augmentation de  $\Delta T / T_0$ , n'est observée que pour l'échantillon de  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  pompé à une fluence de  $6.9 \text{ mJ/cm}^2$ . Alors que la saturation indique que le maximum de la transmission différentielle  $(\Delta T / T_0)_{max}$  est atteint, l'augmentation subséquente est attribuée à un effet d'accumulation de chaleur causé par les multiples excitations optiques consécutives incidentes à la surface de l'échantillon. En effet, dans ce cas, la partie de la couche mince qui est photo-excitée devient rapidement entièrement métallique. Ainsi, la partie additionnelle de l'énergie fournie par les impulsions laser et qui n'est pas utilisée dans le processus de l'IMT contribue à la hausse de la température de l'échantillon. Ce faisant, le temps entre les collisions des porteurs de charge et la conductivité de l'échantillon diminuent, ce qui cause l'augmentation de la transmission différentielle avec le temps. Ce phénomène particulier ne survient que pour cet échantillon et à cette fluence puisqu'il résulte de la combinaison d'une grande quantité d'énergie transférée par l'impulsion laser ( $F = 6.9 \text{ mJ/cm}^2$ ) et d'une température de transition plus basse ( $T_{\text{IMT}} \approx 35.5^\circ\text{C}$ ) pour l'échantillon de  $\text{VO}_2$  dopé. Cette mesure ne sera donc pas incluse dans les analyses qui vont suivre.

La valeur de  $(\Delta T / T_0)_{max}$  obtenue pour la couche mince de  $\text{VO}_2$  ( $\approx -0.70$ ) à la fluence la plus élevée ( $10 \text{ mJ/cm}^2$ ) est supérieure à celle obtenue pour la couche mince de  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  ( $\approx -0.46$ ) à  $5.0 \text{ mJ/cm}^2$ , ce qui est en accord avec une augmentation plus importante de la conductivité de part et d'autre de l'IMT telle qu'elle a été déterminée à partir des mesures de résistivité. La comparaison des valeurs de  $\Delta T / T_0$  à une fluence identique ( $5.0 \text{ mJ/cm}^2$ ) pour les échantillons de  $\text{VO}_2$  et de  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  met toutefois en

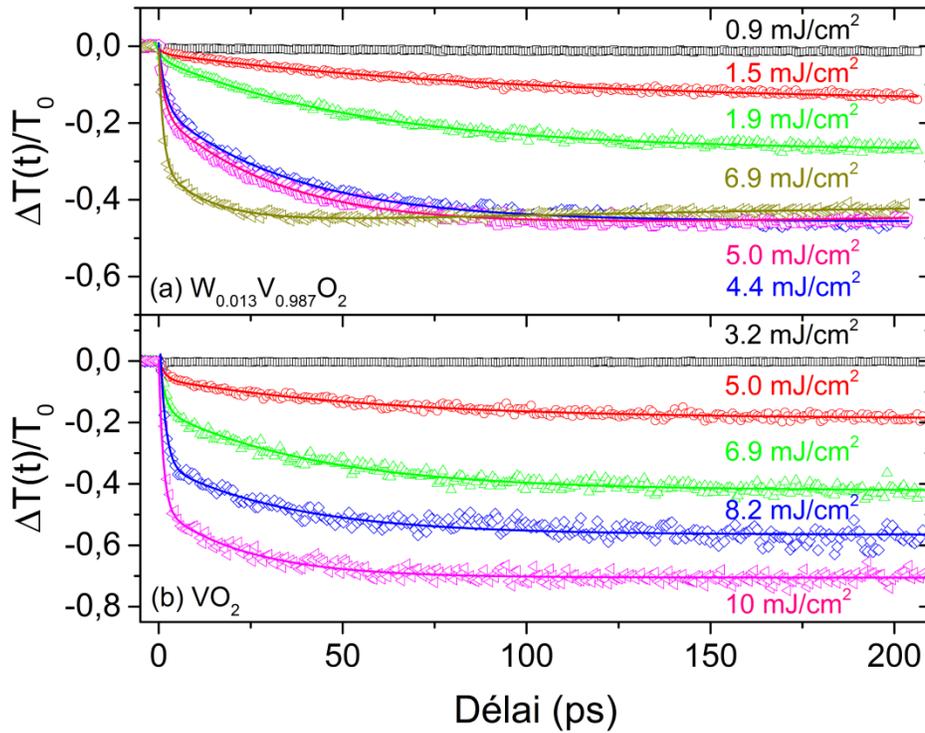


Figure VI-3 : Dynamique de la transmission différentielle ( $\Delta T(t)/T_0$ ) des couches minces de : (a)  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ ; (b)  $VO_2$  (Les symboles représentent les données expérimentales et les lignes correspondent à l'ajustement de ces données à partir d'une fonction biexponentielle)

évidence que la réduction de la transmission différentielle est plus importante pour l'échantillon de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ . Ce constat s'avère particulièrement intéressant d'un point de vue application puisque l'utilisation d'une couche mince de  $VO_2$  dopé au tungstène permet une réduction équivalente de la transmission pour une fluence d'excitation inférieure. Cela permet, en conséquence, de réduire l'énergie nécessaire au fonctionnement d'un dispositif à base de  $VO_2$  visant la modulation ou la commutation. Ce phénomène est une conséquence directe de la température de transition plus près de la température ambiante et de l'absorption plus efficace des impulsions laser de la pompe optique pour la couche mince de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  alors que celle-ci possède une conductivité supérieure à celle du  $VO_2$  à température ambiante. Cette conductivité plus élevée est notamment due à : (i) une densité de porteurs de charge plus élevée dans l'état isolant induite par la substitution d'ions  $V^{4+}$  par des ions  $W^{6+}$  qui cause un décalage du niveau de Fermi vers la bande de conduction [23] et (ii) une réduction de la

taille des grains amenant une augmentation de la quantité de défauts dans la bande interdite et de la diffusion des porteurs de charge dans les joints de grains. Ces deux effets contribuent à réduire l'épaisseur de peau du  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  par rapport à celle du  $VO_2$ . [266]

L'évolution temporelle de la transmission différentielle est décrite en accord avec le modèle appelé *Nonthermal Threshold Model*. [50] Pour toutes les fluences supérieures à  $F_S$ , l'excitation optique des couches minces de  $VO_2$  et de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  permet d'atteindre des densités de photons et de phonons supérieures aux densités critiques, ce qui cause une diminution rapide de  $\Delta T / T_0$ . Les photons de 1.55 eV provenant de l'impulsion optique excitent d'abord une densité suffisante de porteurs de charge de la bande occupée  $d_{||}$  à la bande de conduction inoccupée, permettant ainsi de supprimer l'état de Mott dans des domaines séparés spatialement. Ce retrait d'électrons d'un état lié déstabilise les dimères de vanadium et cause une déformation de la structure, ce qui amène successivement : (i) une oscillation cohérente de ces dimères autour d'un nouveau potentiel; (ii) une rupture de la distorsion de Peierls et (iii) le réarrangement de la structure de monoclinique à tétragonale. Le temps de transition très rapide ( $t \approx 1-2$  ps), l'absence de processus de relaxation quasi instantanée et le fait que  $\Delta T / T_0$  diminue continuellement à des échelles de temps plus grandes indiquent que les densités critiques d'électrons et de phonons ont toutes deux été atteintes et que la transition de la structure du  $VO_2$  s'est produite. Une fois la structure tétragonale en place dans des domaines de  $VO_2$  séparés, l'énergie excédentaire que possèdent les phonons contribue à l'expansion et la coalescence de ces domaines à une échelle de temps de l'ordre de 5-200 ps, phénomènes qui sont à l'origine de la décroissance plus lente de  $\Delta T / T_0$ .

### **VI.2.3.b Constantes de temps des processus rapide et lent**

Les constantes de temps reliées aux composantes rapide et lente de la transition de phase photo-induite ont été déterminées par l'ajustement de  $\Delta T / T_0$  des échantillons de  $VO_2$  et de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  à chaque fluence d'excitation utilisée, et ce, à partir d'une fonction biexponentielle (Fig. V1-4). Il s'avère que la constante de temps reliée au

processus rapide ( $\tau_1 \approx 1.5$  ps) est indépendante de la fluence d'excitation et du contenu en tungstène dans la couche mince. À l'opposé, la constante de temps attribuée au processus lent ( $\tau_2$ ) diminue lorsque la fluence d'excitation et le contenu en tungstène augmente, passant de 59 à 24 ps pour le  $\text{VO}_2$  et de 99 à 34 ps pour le  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  de part et d'autre de la plage de fluence étudiée pour chaque échantillon. Le processus lent de l'IMT photo-induite est donc accéléré par le dopage au tungstène et par l'augmentation de la quantité de photons incidents, alors que le processus rapide n'est pas affecté par ces deux paramètres.

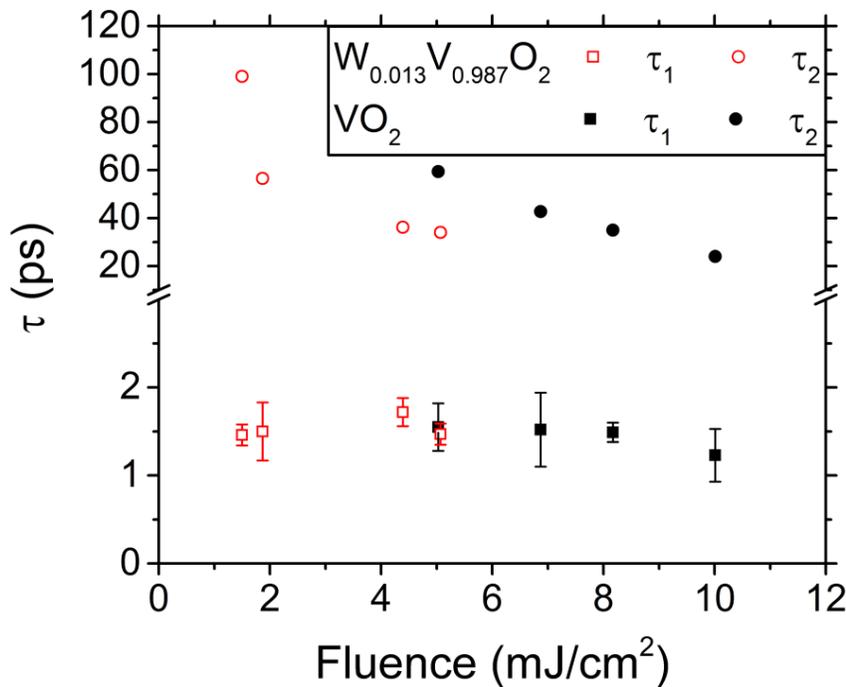


Figure VI-4 : Constantes de temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  en fonction de la fluence d'excitation telles qu'elles sont déterminées pour les couches minces de  $\text{VO}_2$  et de  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$

### VI.2.3.c Détermination de la fluence seuil d'excitation

La régression linéaire des courbes de la transmission différentielle en fonction de la fluence d'excitation à différents délais entre la pompe et la sonde (1, 7, 16 et 25 ps) pour les couches minces de  $\text{VO}_2$  et de  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  (Fig. VI-5) permet d'extraire les valeurs de fluence seuil d'excitation qui correspondent à chaque échantillon. La valeur ainsi

obtenue est beaucoup plus faible pour la couche mince de VO<sub>2</sub> dopé ( $F_S \sim 1.1 \text{ mJ/cm}^2$ ) que pour celle de VO<sub>2</sub> ( $F_S \sim 3.8 \text{ mJ/cm}^2$ ). Cette réduction est attribuée à une absorption plus importante de l'énergie laser de la pompe optique pour l'échantillon de VO<sub>2</sub> dopé. La présence d'une fluence seuil suggère que l'efficacité du phénomène de conversion

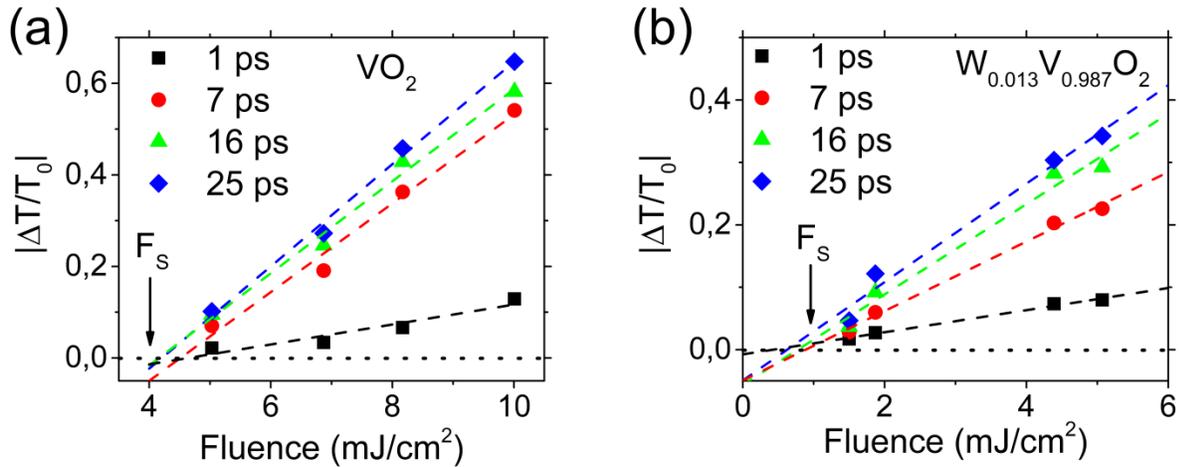


Figure VI-5 : Transmission différentielle ( $\Delta T/T_0$ ) en fonction de la fluence d'excitation à des délais de 1, 7, 16 et 25 ps pour les couches minces de : (a) VO<sub>2</sub>; (b) W<sub>0.013</sub>V<sub>0.987</sub>O<sub>2</sub>, où  $F_S$  représente la fluence seuil nécessaire pour induire optiquement l'IMT (Les symboles représentent les données expérimentales et les lignes correspondent à la régression linéaire de ces données)

des photons incidents est fortement non linéaire dans le cas du VO<sub>2</sub>, ce qui est un comportement typique des transitions de phase photo-induites pour lesquelles la dynamique est régie par plusieurs mécanismes complexes. De plus, la transmission différentielle des couches minces de VO<sub>2</sub> et de W<sub>0.013</sub>V<sub>0.987</sub>O<sub>2</sub> augmente linéairement avec la fluence d'excitation, ce qui est en accord avec le comportement typique d'un semi-conducteur. [49]

#### VI.2.3.d Comparaison des résultats avec la littérature

Ces résultats sont différents de ceux rapportés précédemment [263] à plusieurs égards, notamment concernant l'effet de la fluence et du dopage sur les processus rapide et lent liés à l'IMT. En effet, un ralentissement du processus rapide, de  $\tau_1 = 2.6 \text{ ps}$  pour l'échantillon de VO<sub>2</sub> non dopé à  $\tau_1 = 5.1 \text{ ps}$  pour celui de VO<sub>2</sub> dopé, de même que du processus lent, de  $\tau_2 = 54 \text{ ps}$  pour l'échantillon de VO<sub>2</sub> non dopé à  $\tau_2 = 100 \text{ ps}$  pour

celui VO<sub>2</sub> dopé, a été mis en évidence dans cette précédente étude. De plus, les constantes de temps qui ont été rapportées pour ces deux processus sont indépendantes de la fluence d'excitation, ce qui est en contradiction avec la réduction de la constante de temps du processus lent qui a été observée dans le cadre de ce projet de thèse lorsque la fluence d'excitation augmente. Par ailleurs, les valeurs de transmission différentielle maximale rapportées pour leurs couches minces de VO<sub>2</sub> ( $(\Delta T / T_0)_{max} = 0.14$ ) et de VO<sub>2</sub> dopé ( $(\Delta T / T_0)_{max} = 0.18$ ) sont significativement plus faibles que celles obtenues pour les couches minces de VO<sub>2</sub> ( $(\Delta T / T_0)_{max} = 0.70$ ) et de W<sub>0.013</sub>V<sub>0.987</sub>O<sub>2</sub> ( $(\Delta T / T_0)_{max} = 0.46$ ) analysées dans le contexte de cette thèse. De surcroît, la fluence d'excitation nécessaire pour induire la transition de phase est plus élevée pour leurs échantillons, alors qu'elle est de 7 mJ/cm<sup>2</sup> pour la couche mince de VO<sub>2</sub> et de 2 mJ/cm<sup>2</sup> pour celle de VO<sub>2</sub> dopé. Finalement, la fluence d'excitation ( $\approx 13$  mJ/cm<sup>2</sup>) requise afin d'induire une variation significative de la transmission différentielle ( $\Delta T / T_0 \approx 0.05$ ) de leur échantillon de VO<sub>2</sub> est beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon de VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1102) analysé ici ( $\approx 5$  mJ/cm<sup>2</sup>). Ces nombreuses différences peuvent être attribuées à la qualité cristalline supérieure des couches minces de VO<sub>2</sub> déposées de façon épitaxiale par ablation laser pulsé dans le cadre de ce projet de thèse. En effet, celles-ci possèdent des propriétés s'apparentant à celles du VO<sub>2</sub> massif, ce qui les distingue des couches minces polycristallines de VO<sub>2</sub> déposées par la méthode sol-gel et utilisées pour effectuer l'étude de laquelle les résultats à la base de cette comparaison sont tirés.

L'accélération du processus lent de la dynamique de l'IMT ( $\tau_2$ ), la fluence seuil inférieure et la valeur de  $(\Delta T / T_0)_{max}$  supérieure pour des fluences d'excitation similaire, phénomènes qui sont tous observés pour l'échantillon de W<sub>0.013</sub>V<sub>0.987</sub>O<sub>2</sub> par rapport à celui de VO<sub>2</sub>, sont attribués à la température de transition plus près de l'ambiante et à la plus grande absorption des photons incidents qui sont toutes deux induites par le dopage. En effet, le nombre plus important de porteurs de charge photo-excités dans la bande de conduction pour l'échantillon dopé permet non seulement de supprimer l'état de Mott dans des domaines métalliques séparés (processus rapide) à

une fluence plus faible, mais également de faire de même avec la génération de phonons à 6 THz, qui cause le réarrangement de la structure de monoclinique à tétragonale. L'énergie excédentaire que possèdent les phonons et qui contribue à l'expansion et à la coalescence des domaines métalliques (processus lent) étant supérieure pour l'échantillon de VO<sub>2</sub> dopé par rapport à celle de l'échantillon de VO<sub>2</sub> pour des fluences similaires, il y a une variation plus importante  $((\Delta T / T_0)_{max}$  supérieure) et plus rapide ( $\tau_2$  inférieur) de  $(\Delta T / T_0)$ .

#### VI.2.4 Calcul de la photoconductivité transitoire et modélisation à partir du formalisme de Drude-Smith

Le calcul de la photoconductivité complexe transitoire ( $\Delta\sigma(\omega)$ ) à différents délais après l'arrivée de l'excitation optique permet d'obtenir des renseignements importants concernant la dynamique ultrarapide de l'IMT. Les valeurs de  $\Delta\sigma(\omega)$  des échantillons

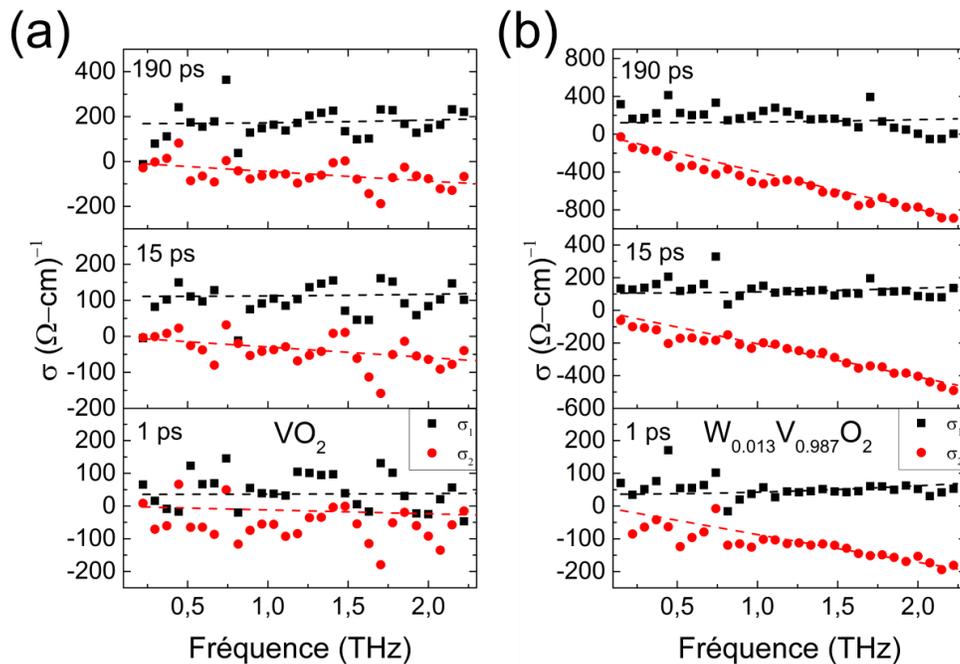


Figure VI-6 : Parties réelle (carrés noirs) et imaginaire (cercles rouges) de la photoconductivité transitoire des couches minces de : (a) VO<sub>2</sub> pour une fluence d'excitation de 6.9 mJ/cm<sup>2</sup>; (b) W<sub>0.013</sub>V<sub>0.987</sub>O<sub>2</sub> pour une fluence d'excitation de 5.0 mJ/cm<sup>2</sup>, à des délais de 1, 15 et 190 ps après la photoexcitation (Les lignes pointillées représentent les courbes ajustées à partir du modèle de Drude-Smith)

de VO<sub>2</sub> et de W<sub>0.013</sub>V<sub>0.987</sub>O<sub>2</sub> ont été calculées (Éq. II-37) en considérant une longueur de pénétration de l'impulsion pompe (800 nm) dans la couche mince  $d_p = 150$  nm et un indice de réfraction du substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02)  $N \approx 3.02$ . Elles ont été déterminées sur la bande de fréquence allant de 0.25 à 2.2 THz pour des délais de 1, 15 et 190 ps après l'arrivée de l'excitation optique et pour des fluences d'excitation de 6.9 mJ/cm<sup>2</sup>, dans le cas du VO<sub>2</sub>, et de 5.0 mJ/cm<sup>2</sup>, dans le cas du W<sub>0.013</sub>V<sub>0.987</sub>O<sub>2</sub> (Fig. VI-6).

Les propriétés des porteurs de charge ont été extraites en ajustant les parties réelle et imaginaire de la conductivité THz à partir du modèle de Drude-Smith (Éq. II-34). Cet ajustement permet d'extraire les paramètres  $\tau$ ,  $\omega_p$  et  $c$ , qui décrivent la conductivité dans le modèle de Drude-Smith, et  $c_e$ , à différents délais après l'arrivée de l'impulsion optique pour les échantillons de VO<sub>2</sub> et de W<sub>0.013</sub>V<sub>0.987</sub>O<sub>2</sub> (Tableau VI-1). Il permet également de calculer la densité de porteurs de charge ( $n = \omega_p^2 \varepsilon_0 m^* / e^2$ ), en assumant une masse effective  $m^* = 2m_e$  [50] [181] [257], et la conductivité DC ( $\sigma_0 = \varepsilon_0 \tau \omega_p^2 (1 + c)$ ) de ces couches minces.

Échantillon	Délai (ps)	$\omega_p$ (THz)	$\tau$ (fs)	$c$	$n$ (X10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )	$\sigma_0$ ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-1</sup> )
VO <sub>2</sub>	1	77.75	20.7	-0.954	0.381	20.1
	15	84.88	18.6	-0.806	0.454	90.4
	190	125.2	15.1	-0.837	0.987	134.1
W <sub>0.013</sub> V <sub>0.987</sub> O <sub>2</sub>	1	188	11.1	-0.984	2.23	22.0
	15	521.8	5.9	-0.980	17.1	112.1
	190	1574	2.9	-0.993	156	166.2

Tableau VI-1: Paramètres déduits du modèle de Drude-Smith à partir de la modélisation de la photoconductivité THz transitoire des couches minces de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> à différents délais, incluant la densité de porteurs de charge et la conductivité DC calculées à partir de ces paramètres

### VI.3 Discussion

La fréquence plasma, la conductivité DC et la densité de porteurs de charge augmentent non seulement lorsque le délai entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde

s'accroît, mais également pour l'échantillon de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  par rapport à celui de  $VO_2$ . Plus spécifiquement, la concentration de porteurs de charge est significativement plus élevée pour le  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  ( $n = 156 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) par rapport au  $VO_2$  ( $n=0.987 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) à  $t = 190 \text{ ps}$ , ce qui est non seulement en accord avec les mesures électriques, qui indiquent que la conductivité ( $\sigma = ne\mu$ ) à température ambiante de l'échantillon de  $VO_2$  dopé est plus grande que celle du  $VO_2$ , mais montre également que le dopage au tungstène rapproche le  $VO_2$  de son état métallique.

Par ailleurs, le temps entre les collisions diminue lorsque le délai entre les impulsions pompe et sonde augmente et que l'échantillon de  $VO_2$  est dopé, alors que le paramètre  $c$  conserve une valeur élevée indépendamment de ce délai, valeur qui est plus près de  $c = -1$  pour l'échantillon de  $VO_2$  dopé que celui de  $VO_2$ . Ceci est causé par la différence entre la taille des grains de ces deux échantillons, qui est de  $\approx 260 \text{ nm}$  pour le  $VO_2$  et de  $160 \text{ nm}$  pour le  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ . En effet, cette réduction, qui est engendrée par l'insertion de  $W$  dans la maille du  $VO_2$ , entraîne la présence d'une plus grande densité de joints de grains et de défauts. Il en ressort que le libre parcours moyen des porteurs de charge de l'échantillon de  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  est réduit par rapport à celui du  $VO_2$  et que le temps entre les collisions ( $\tau$ ) est lui aussi réduit. De plus, la présence de cette plus grande densité de joints de grains et de défauts contribue à l'augmentation du phénomène de diffusion des porteurs de charge aux interfaces entre les joints de grains métalliques et à la localisation de ces porteurs de charge, avec comme conséquence un paramètre  $c$  plus près de  $c = -1$ .

En résumé, l'étude de l'effet du dopage au tungstène sur la dynamique ultrarapide de la transition de phase d'isolant à métal du  $VO_2$  à partir de la technique OPTP a mis en évidence que le dopage n'affecte pas le processus rapide de l'IMT, qui est relié à : (i) l'excitation des porteurs de charge de la bande occupée  $d_{||}$  à la bande de conduction inoccupée; (ii) la suppression de l'état de Mott dans des domaines séparés spatialement et (iii) la déstabilisation des dimères de vanadium. En contrepartie, il contribue à accélérer le processus lent de la dynamique qui est relié à la génération, l'expansion et la coalescence des domaines métalliques en surface et en volume de la couche mince. Le dopage au tungstène permet également d'augmenter de manière significative la

variation de la transmission différentielle par rapport au  $\text{VO}_2$  non dopé pour une même fluence d'excitation et de réduire la fluence seuil nécessaire pour induire la transition de phase.

Par ailleurs, la modélisation de la conductivité THz complexe photo-induite à partir du modèle de Drude-Smith a permis de montrer une augmentation de la fréquence plasma, de la conductivité DC et de la densité de porteurs de charge durant l'IMT du  $\text{VO}_2$ . Elle a également démontré que les valeurs de ces paramètres sont systématiquement plus élevées pour l'échantillon de  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  comparativement à celui de  $\text{VO}_2$ . Une réduction du temps entre les collisions durant l'IMT, qui est plus faible pour le  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  que pour le  $\text{VO}_2$ , de même qu'un fort confinement et une diffusion importante des porteurs de charge ont également été mis en évidence, confirmant l'effet de la densité de joints de grains et de défauts sur ces deux paramètres. Ces résultats démontrent donc clairement que le dopage au tungstène est une méthode prometteuse afin d'améliorer les propriétés de la transition de phase photo-induite de couches minces de  $\text{VO}_2$  pour des applications visant la commutation et la modulation THz ultrarapide.



## **Chapitre VII Croissance naturelle et induite du VO<sub>2</sub> (M) sur VO<sub>2</sub> (B)**

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps, à la description des propriétés physiques des différentes phases polymorphiques du VO<sub>2</sub> déposées sur LaAlO<sub>3</sub>(100). Une étude de l'effet de l'épaisseur de la couche mince de VO<sub>2</sub> sur la présence des phases VO<sub>2</sub>(M) et VO<sub>2</sub>(B) est par la suite présentée. Celle-ci permet de mettre en évidence qu'il existe une épaisseur critique pour laquelle la croissance pseudomorphique exclusive de la phase VO<sub>2</sub>(B) cesse. En effet, pour des épaisseurs supérieures à cette épaisseur critique, la présence d'un composé des phases VO<sub>2</sub>(B) et VO<sub>2</sub>(M) est observée. Par la suite, l'effet d'un traitement de surface par plasma d'argon des couches minces de VO<sub>2</sub> (B) sur le type de croissance du VO<sub>2</sub> est étudié et exploité pour démontrer la possibilité de contrôler la formation de nano/microstructures de VO<sub>2</sub>(M) à la surface d'une couche mince de VO<sub>2</sub>(B). Les résultats de cette étude : N. Émond, B. Torriss, M. Chaker, " Natural and induced growth of VO<sub>2</sub> (M) on VO<sub>2</sub> (B) ultrathin films", sont à soumettre pour publication et cet article se retrouve à l'Annexe V.

## VII.1 Introduction

Le VO<sub>2</sub> constitue une famille de matériaux polymorphiques particulièrement intéressants puisqu'il peut exister sous différentes formes, notamment VO<sub>2</sub> (A), VO<sub>2</sub> (B), VO<sub>2</sub> (M), VO<sub>2</sub> (M<sub>2</sub>) et VO<sub>2</sub> (M<sub>3</sub>). [267] Alors que sa formule chimique et sa stœchiométrie demeurent inchangées, le VO<sub>2</sub> peut se manifester sous une variété de symétries cristallines et de structures électroniques qui possèdent des propriétés électriques et optiques distinctes. [268] [269] La possibilité de se présenter sous une diversité de polymorphes en fait un matériau électronique très prometteur pour diverses applications technologiques telles que des commutateurs optiques et électriques, des batteries, des détecteurs infrarouges et des fenêtres intelligentes. [270] [271] [272] [273] [274] [275] Parmi tous ces polymorphes, le VO<sub>2</sub> (B) et le VO<sub>2</sub> (M) sont actuellement les plus étudiés puisqu'ils présentent une variation importante de la résistivité en fonction de la température.

La phase VO<sub>2</sub> (M) est stable à température ambiante et possède une structure cristalline monoclinique dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c avec  $\mathbf{a}_M = 5.75 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b}_M = 4.54 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c}_M = 5.38 \text{ \AA}$  et  $\beta = 122.6^\circ$ . [13] [19] [21] Ce matériau subit une transition de phase réversible du premier ordre d'isolant à métal (IMT) à une température  $T_{\text{IMT}} \approx 68 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pour des températures supérieures à  $T_{\text{IMT}}$ , il a une structure tétragonale (VO<sub>2</sub> (R)) dans le groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mmm avec  $\mathbf{a}_R = \mathbf{b}_R = 4.55 \text{ \AA}$  et  $\mathbf{c}_R = 2.85 \text{ \AA}$ . Cette transition est accompagnée d'un changement abrupt de la résistivité et de la réflectivité infrarouge de ce matériau. La phase VO<sub>2</sub> (M) est caractérisée par une dimérisation des chaînes de cations V-V et par une alternance de liaisons courtes (~2.65 Å) et longues (~3.12 Å) entre ces cations, ce qui entraîne la localisation des électrons de l'orbitale *d* à des ions individuels, rendant ainsi le matériau isolant. Pour la phase VO<sub>2</sub> (R), toutes les liaisons V-V sont équidistantes et les électrons de l'orbitale *d* sont partagés par tous les cations de vanadium le long des chaînes V-V, ce qui lui confère un comportement métallique. [37]

La phase métastable VO<sub>2</sub> (B) possède, pour sa part, une structure similaire à celle du V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. Cette structure monoclinique se présente sous forme de feuillets et elle appartient au groupe d'espace C2/m avec  $\mathbf{a}_B = 12.03 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b}_B = 3.69 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c}_B = 6.42 \text{ \AA}$  et

$\beta = 106.6^\circ$ . [276] Contrairement au VO<sub>2</sub> (M), la diminution de la résistivité électrique du VO<sub>2</sub> (B) de part et d'autre de la transition de phase survient de façon graduelle sur une large plage de température. En effet, lorsque ce matériau est chauffé de -123 °C à 127 °C, sa résistivité décroît de ~4 ordres de grandeur. Au cours de cette transition de phase d'un état semi-conducteur à un état semi-métallique, le VO<sub>2</sub> (B) subit également un changement structural. [267] Alors que sa structure monoclinique sous forme de feuillets est conservée de part et d'autre de la transition, la distance entre les ions V<sup>4+</sup> est légèrement réduite. Cette réduction est plus importante pour les ions qui se situent dans le plan (**ac**) et qui représentent la moitié des cations dans la structure du VO<sub>2</sub> (B).

Récemment, la possibilité de synthétiser des couches minces de VO<sub>2</sub> (B) fortement texturées sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub>(001) et de LaAlO<sub>3</sub>(100) à partir de la technique d'ablation laser pulsée a été démontrée. [86] [274] Cette croissance est rendue possible par la bonne correspondance entre les paramètres de maille du VO<sub>2</sub> (B) et de ces deux substrats. De plus, alors que la phase VO<sub>2</sub> (M) est absente dans les couches minces de VO<sub>2</sub> (B) de faible épaisseur, celle-ci est présente pour les couches plus épaisses et sa proportion croît avec l'épaisseur. Les mécanismes qui sont à l'origine de l'émergence de la phase VO<sub>2</sub> (M) et de sa distribution dans les couches minces de VO<sub>2</sub> (B) demeurent toutefois inconnus. En complémentarité à leurs propriétés individuelles, la combinaison des propriétés de ces deux phases, via une croissance simultanée de ces polymorphes ou encore en concevant et en fabricant des hétérostructures VO<sub>2</sub> (M)/VO<sub>2</sub> (B), représente une méthode prometteuse visant le développement de matériaux électroniques novateurs possédant des propriétés modulables pour des applications dans le domaine de l'électronique et de l'énergie.

Une étude des propriétés structurales, morphologiques et électriques de couches minces de VO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs ( $3 \text{ nm} \leq t \leq 38 \text{ nm}$ ) déposées sur substrats de LaAlO<sub>3</sub>(100) a d'abord été effectuée. Celle-ci a permis de démontrer que la croissance de la phase métastable VO<sub>2</sub> (B) cesse à une épaisseur critique ( $t_c$ ). Pour  $t > t_c$ , un changement de structure induit par les contraintes favorise la croissance de la phase VO<sub>2</sub> (M), ce qui résulte en la présence d'une structure composée d'un mélange complexe des phases VO<sub>2</sub> (B) et VO<sub>2</sub> (M) et en l'apparition de la transition de phase

d'isolant à métal de la phase VO<sub>2</sub> (M). La possibilité d'exploiter ce phénomène et de contrôler la croissance des phases polymorphiques du VO<sub>2</sub> via une modification des propriétés de surface du VO<sub>2</sub> (B) a par la suite été évaluée dans le but de fabriquer des hétérostructures de VO<sub>2</sub> (B)/VO<sub>2</sub> (M) de taille nanométrique.

## VII.2 Résultats

### VII.2.1 Croissance naturelle de la phase VO<sub>2</sub> (M) sur la phase VO<sub>2</sub> (B)

La qualité cristalline des échantillons a été évaluée en enregistrant les diffractogrammes des couches minces de VO<sub>2</sub>/LAO(100) possédant respectivement des épaisseurs de 3, 5, 11, 25 et 38 nm (Fig. VII-1). Ceux-ci mettent en évidence une évolution particulièrement surprenante de la structure en fonction de l'épaisseur des couches minces. En effet, une analyse détaillée de ces diffractogrammes révèle la présence exclusive de la famille de plans (00l) du VO<sub>2</sub> (B) pour les couches minces de 3 à 25 nm, ce qui suggère que celles-ci sont fortement orientées selon cette direction. Pour la

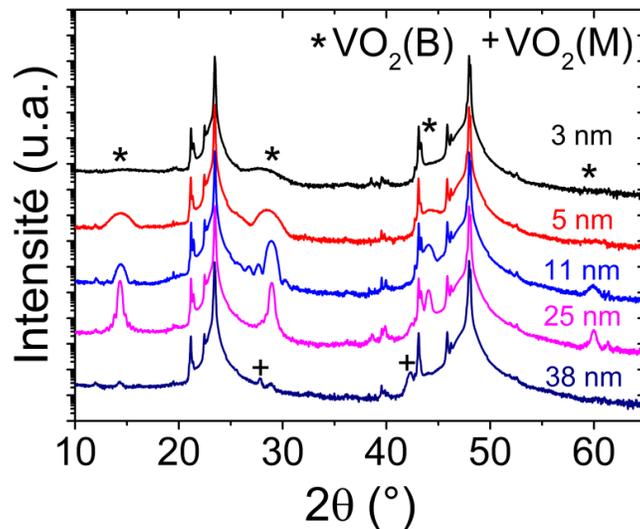


Figure VII-1 : Diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  des couches minces de VO<sub>2</sub>/LAO(100) d'épaisseur variant de 3 à 38 nm

couche mince la plus épaisse (38 nm), toutefois, l'intensité des pics de la famille de plans VO<sub>2</sub> (B) (00l) diminue significativement et il y a apparition de deux autres pics à  $2\theta = 27.77^\circ$  et  $42.27^\circ$  qui correspondent respectivement aux angles de Bragg des

orientations (011) et (210) de la phase VO<sub>2</sub> (M). Tous les autres pics présents sur ces diffractogrammes correspondent à des réflexions du substrat de LAO. Enfin, il est à noter que pour les couches minces d'épaisseur inférieures ou égales à 25 nm et pour tous les pics situés à  $2\theta = 14.35^\circ$ ,  $28.93^\circ$ ,  $44.02^\circ$  et  $60.04^\circ$ , correspondant respectivement à l'angle de Bragg des orientations (001), (002), (003) et (004) de la structure VO<sub>2</sub> (B), la largeur à mi-hauteur (FWHM) diminue avec l'épaisseur tandis que l'intensité des pics croît avec celle-ci et que la position de ces pics est décalée vers des valeurs d'angle  $2\theta$  plus élevées. Ces aspects seront discutés ultérieurement.

D'après la Fig. VII-2, la présence de franges d'interférence bien définies (franges de Kiessig) dans les courbes de réflectométrie des rayons X (XRR pour *X-Ray Reflectometry*) des couches minces de VO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs indique non seulement que la surface de celles-ci est lisse et régulière, mais également que les

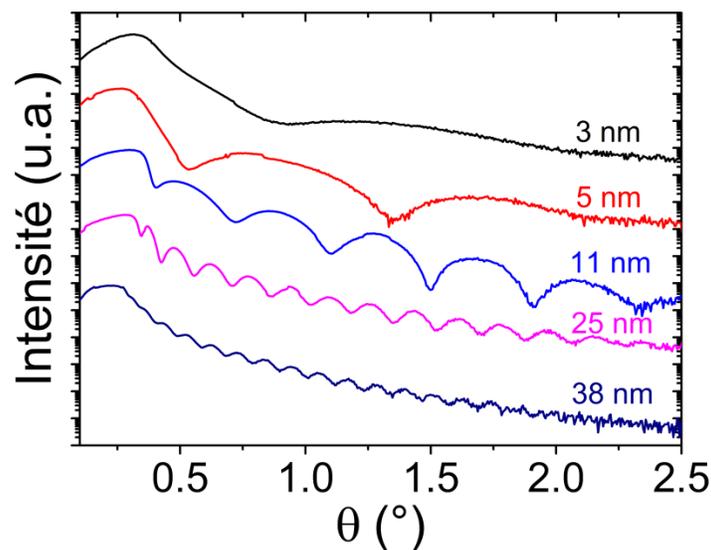


Figure VII-2 : Courbes XRR des couches minces de VO<sub>2</sub>/LAO(100) d'épaisseur variant de 3 à 38 nm

interfaces couche mince/substrat sont clairement définies. [277] L'épaisseur ( $t$ ) de ces couches a donc été déduite de ces courbes XRR à partir de l'équation suivante [278] :

$$t = \frac{(m-n)\lambda}{2(\sin \theta_m - \sin \theta_n)} \quad (\text{VII-1})$$

où  $m$  et  $n$  sont les ordres d'interférence, alors que  $\theta_m$  et  $\theta_n$  sont les angles de diffraction correspondants. Les épaisseurs ainsi obtenues sont en accord avec celles déterminées à partir d'images MEB de la section transverse d'un échantillon test de VO<sub>2</sub>.

La valeur du paramètre  $c$  et la largeur à mi-hauteur du pic (002) des couches minces de VO<sub>2</sub> de 3 à 38 nm sont représentées sur la Fig. VII-3. Une réduction du paramètre  $c$  de 6.63 Å pour la couche mince de 3 nm à 6.44 Å pour la couche mince de 25 nm, valeur qui correspond bien avec la valeur théorique du VO<sub>2</sub> (B) massif ( $c = 6.42$  Å), est observée alors que la FWHM du pic (002) du VO<sub>2</sub> (B) diminue de 2.14° à 0.39°. La réduction observée du paramètre  $c$  indique que les contraintes dans les couches minces

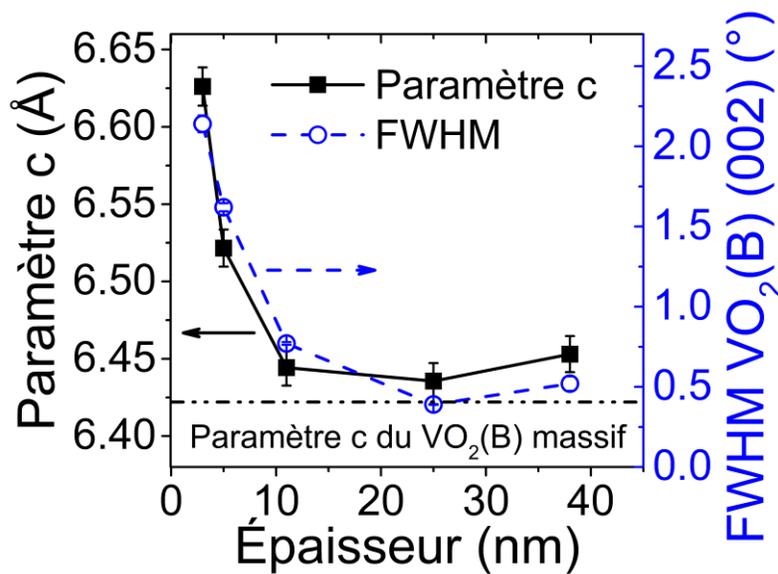


Figure VII-3 : Paramètre  $c$  et largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) du VO<sub>2</sub> (B) en fonction de l'épaisseur pour les couches minces de VO<sub>2</sub>/LAO(100)

de VO<sub>2</sub> sont graduellement relaxées avec l'augmentation de l'épaisseur. Pour compléter cette analyse par DRX, la topographie de surface des échantillons de VO<sub>2</sub> a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM). Pour les couches les plus minces (3 à 11 nm) (Fig. VII-4(a)-(c)), les images AFM montrent une surface très lisse et uniforme. Par

contre, pour les échantillons d'épaisseurs plus élevées (25 et 38 nm) (Fig. VII-4 (d)-(e)), les images AFM mettent en évidence l'apparition de régions caractérisées par une morphologie granulaire et des régions dont la surface demeure lisse et uniforme. D'après la Fig. VII-4 (f), la rugosité de surface RMS des couches minces de VO<sub>2</sub> croît

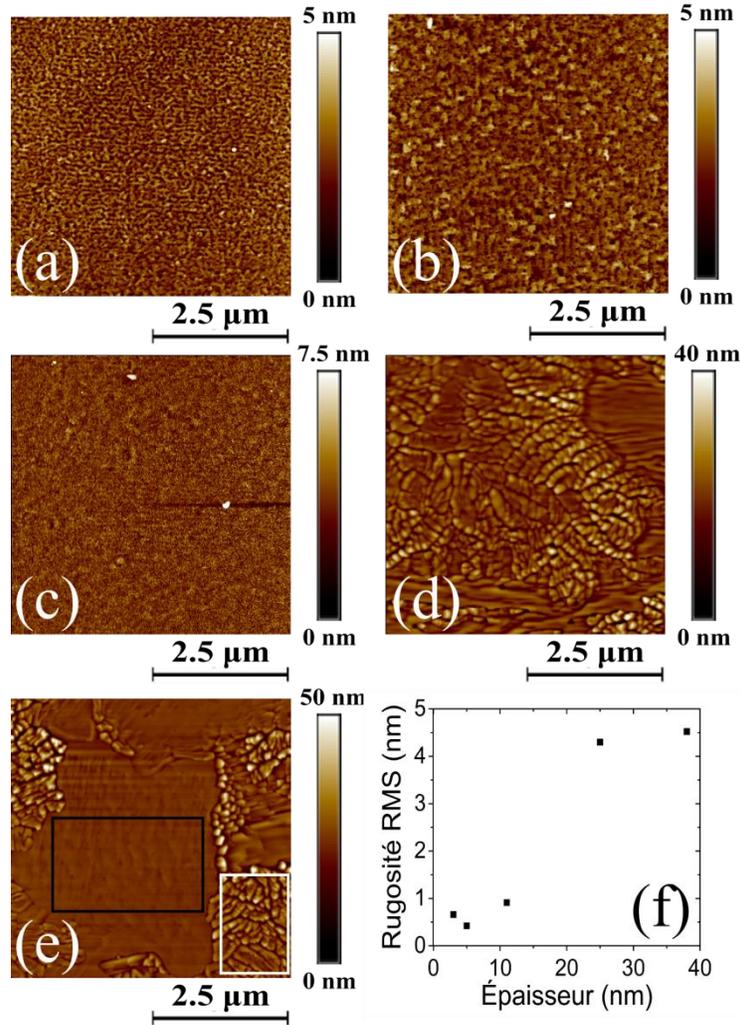


Figure VII-4 : Images AFM des couches minces de VO<sub>2</sub>/LAO(100) d'épaisseur de : (a) 3; (b) 5; (c) 11; (d) 25; (e) 38 nm (Les rectangles blanc et noir en (e) représentent les régions « rugueuse » et « lisse », qui possèdent respectivement une rugosité de surface RMS élevée et comparable à celle des couches minces de VO<sub>2</sub> de plus faible épaisseur); (f) Rugosité de surface RMS en fonction de l'épaisseur des couches minces de VO<sub>2</sub>

avec l'épaisseur. En particulier, il est observé que celle-ci varie rapidement entre  $\approx 0.7$  et  $\approx 4.5$  nm lorsque l'épaisseur augmente de 11 à 25 nm. De plus, la surface des

échantillons de 25 et 38 nm (Fig. VII-4 (d-e)) présente deux types de régions distinctes, caractérisées par des morphologies différentes. En particulier, il est observé pour l'échantillon de 38 nm (Fig. VII-4 (e)) que la rugosité de surface est de 0.81 nm pour les régions « lisses » (rectangle noir), ce qui est similaire aux valeurs de rugosité rapportées pour les échantillons de faibles épaisseurs, et de 6.94 nm pour les régions « rugueuses » (rectangle blanc). La combinaison des résultats des analyses DRX et AFM suggère donc fortement que les régions « rugueuses » sont composées de nanocristallites de VO<sub>2</sub> (M), pour lesquels la croissance s'effectue au dépend de celle du VO<sub>2</sub> (B).

La résistivité électrique des échantillons de différentes épaisseurs a également été mesurée en fonction de la température. Pour la couche mince de 3 nm, la mesure n'a pas pu être effectuée puisque la résistivité de celle-ci était supérieure à la limite de

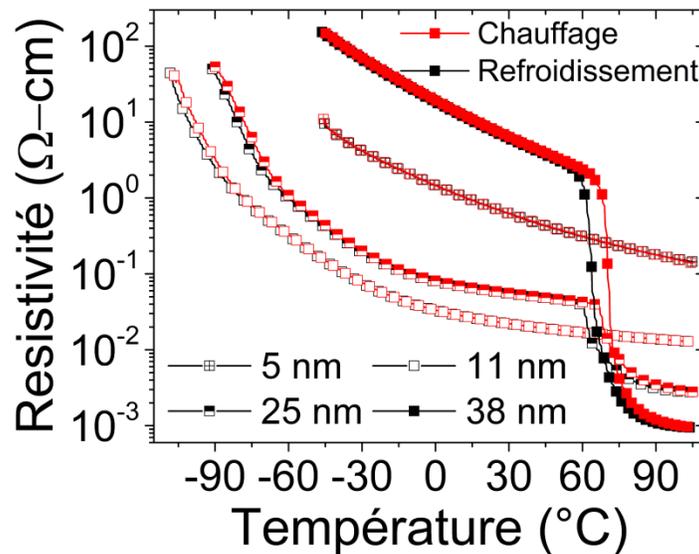


Figure VII-5 : Résistivité en fonction de la température des couches minces de VO<sub>2</sub>/LAO(100) d'épaisseur de 5, 11, 25 et 38 nm pour le chauffage (courbes rouges) et le refroidissement (courbes noires) telle que mesurée selon la géométrie de van der Pauw

détection de la résistance (10 MΩ) du système de mesure sur la plage de température considérée. D'après la Fig. VII-5, la résistivité des échantillons les plus minces (5 et 11 nm) décroît de façon monotone en fonction de la température et il y a présence

d'une très faible hystérésis à basse température, en accord avec le comportement typique de couches minces de VO<sub>2</sub> (B). [279] Par contre, pour l'échantillon de 38 nm, le comportement de la résistivité en fonction de la température correspond à celui de la phase VO<sub>2</sub> (M), alors que la résistivité décroît de 9.14 Ω cm à basse température (T = 20 °C) dans l'état isolant à 0.96 mΩ cm à haute température (T = 105 °C) dans l'état métallique. Dans ce cas, il y a clairement présence de la transition d'isolant à métal typique de la phase VO<sub>2</sub> (M) avec des températures de transition respectives de 70.6 °C et 63.8 °C pour les cycles de chauffage et de refroidissement, telles qu'elles sont calculées à partir des courbes de  $d(\log(\rho)/dT)$ . La température de transition est donc  $T_{\text{IMT}} = 67.2$  °C, valeur qui est similaire à celle rapportée pour ce matériau ( $T_{\text{IMT}} \approx 68$  °C), et la largeur de l'hystérésis est de 6.8 °C. Enfin, pour l'échantillon dont l'épaisseur est de 25 nm, une décroissance monotone de la résistivité en fonction de la température est observée lorsque la température augmente de -90 °C à 55 °C, en accord avec le comportement typique de couches minces de VO<sub>2</sub> (B). Toutefois, cet échantillon présente également une réduction abrupte de sa résistivité électrique (de 40 à 6 mΩ cm) à  $T \approx 65$  °C, tel qu'observé pour la phase VO<sub>2</sub> (M). [13]

L'évolution des phases en fonction de l'épaisseur pour les couches minces de VO<sub>2</sub> déposées sur substrat de LAO(100) met en évidence l'existence d'une épaisseur critique à laquelle une rupture survient. Cette épaisseur critique correspond au point à partir duquel la croissance exclusive de couches minces fortement orientées de la phase monoclinique métastable VO<sub>2</sub> (B) n'est plus possible. Au-delà de  $t_c$ , l'émergence de la phase VO<sub>2</sub> (M) est observée et les couches minces sont alors composées d'un mélange des polymorphes VO<sub>2</sub> (B) et VO<sub>2</sub> (M). L'émergence de la phase VO<sub>2</sub> (M) influence de manière importante la transition de phase des couches minces de VO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub>. En effet, la décroissance monotone de la résistivité qui caractérise les couches minces de VO<sub>2</sub> (B) de faibles épaisseurs est accompagnée d'une réduction abrupte de la résistivité pour la couche mince de VO<sub>2</sub> de 25 nm. Puis, pour la couche mince de 38 nm, cette même décroissance est par la suite remplacée par la transition de phase typique du VO<sub>2</sub> (M), et ce, malgré que cette couche mince soit composée d'un mélange des phases VO<sub>2</sub> (B) et VO<sub>2</sub> (M). Il apparaît donc que le phénomène de

transition est dominé par la phase VO<sub>2</sub> (M) alors que celle-ci croît au détriment de la phase VO<sub>2</sub> (B) avec l'augmentation de l'épaisseur.

L'adoption de la structure monoclinique métastable VO<sub>2</sub> (B) pour les couches les plus minces (3, 5 et 11 nm) est rendue possible par la bonne correspondance entre les paramètres de maille du VO<sub>2</sub> (B) et ceux du substrat de LAO(100) et aux contraintes induites par ce dernier qui permettent une croissance cohérente du VO<sub>2</sub> (B). La relaxation de ces contraintes pour les échantillons d'épaisseurs supérieures à 11 nm, via la formation de défauts et de dislocations, modifie fortement la morphologie de la surface des couches minces, et ce, de manière locale et aléatoire. Par le fait même, cela limite la croissance du polymorphe VO<sub>2</sub> (B) et promeut celle du VO<sub>2</sub> (M), amenant ainsi la coexistence de ces deux phases dans les couches minces d'épaisseur  $t > t_c$ . Ces résultats suggèrent donc que les propriétés de surface de la couche mince de VO<sub>2</sub> (B) représentent un paramètre clé dans l'avènement de la rupture observée. Elles devraient, en conséquence, être sérieusement prises en considération dans l'éventualité où un contrôle précis de la position et de la taille des régions où la croissance des polymorphes du VO<sub>2</sub> survient est désiré. Les propriétés de surface des couches minces de VO<sub>2</sub> (B) de faibles épaisseurs, qui sont très lisses, pourraient donc être modifiées localement, ce qui permettrait de promouvoir la croissance de la phase VO<sub>2</sub> (M) à des endroits spécifiques.

### **VII.2.2 Croissance induite de la phase VO<sub>2</sub> (M) sur la phase VO<sub>2</sub> (B)**

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, un échantillon de VO<sub>2</sub>/LAO(100) de 5 nm d'épaisseur, pour lequel il y a présence exclusive de la phase VO<sub>2</sub> (B), a été exposée à un plasma d'argon pour modifier ses propriétés de surface. L'expérience a consisté à soumettre la moitié de la surface de cet échantillon pendant 30 secondes à un flux d'ions dont l'énergie est de 135 V tel que fourni par un plasma d'argon de 10 mTorr. Ce traitement a été effectué à T = 20 °C dans un réacteur plasma cylindrique de type couplage inductif (ICP) d'Oxford Instruments (Plasmalab 100, model ICP 380), dans lequel le plasma est généré à partir d'un signal RF de 2 MHz appliqué sur la bobine d'induction avec une puissance de 1 kW. L'énergie cinétique des ions pendant

l'exposition a été contrôlée par l'application d'un signal RF de 13.56 MHz au niveau du substrat. L'autre moitié de la surface de l'échantillon a été recouverte pendant cette exposition au plasma en utilisant un substrat de LAO(100). Suite à l'exposition, une autre couche de 5 nm de VO<sub>2</sub> a été déposée sur toute la surface de cette couche mince de VO<sub>2</sub>. Les propriétés structurales et morphologiques de chaque moitié de cet échantillon ont été caractérisées avant et après le traitement de surface de même qu'après le second dépôt de VO<sub>2</sub>.

En utilisant l'AFM (Fig. VII-6) et la DRX (Fig. VII-7), la morphologie de surface et les propriétés structurales de chaque moitié de l'échantillon de VO<sub>2</sub> ont été analysées, c'est-à-dire pour l'échantillon non traité (5 nm NT), pour l'échantillon traité (5 nm T), pour la couche mince déposée sur la surface non traitée (10 nm NT) et celle déposée sur la surface exposée au plasma (10 nm T). Il est observé que l'exposition au plasma à l'argon ne modifie pas la morphologie de surface et la rugosité de surface RMS de

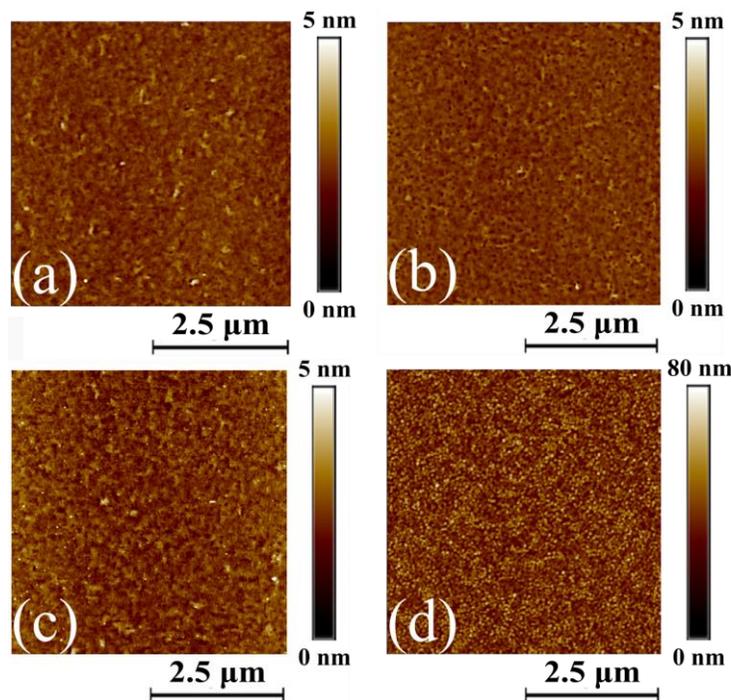


Figure VII-6 : Images AFM des parties : (a) non traitée; (b) traitée de la couche mince de 5 nm de VO<sub>2</sub>/LAO, de la couche mince de 5 nm de VO<sub>2</sub> déposée sur la partie; (c) non traitée; (d) traitée de cette couche mince de 5 nm de VO<sub>2</sub>

l'échantillon (Fig. VII-6(b)). En effet, les échantillons 5 nm NT et 5 nm T montrent tous deux une surface lisse et uniforme avec une faible valeur de rugosité RMS, qui est respectivement de 0.32 nm et de 0.29 nm. Les propriétés structurales demeurent également inchangées alors que les diffractogrammes de ces échantillons (5 nm NT et 5 nm T) montrent tous deux la présence des pics correspondant aux plans (00l) de la phase VO<sub>2</sub> (B) (Fig. VII-7).

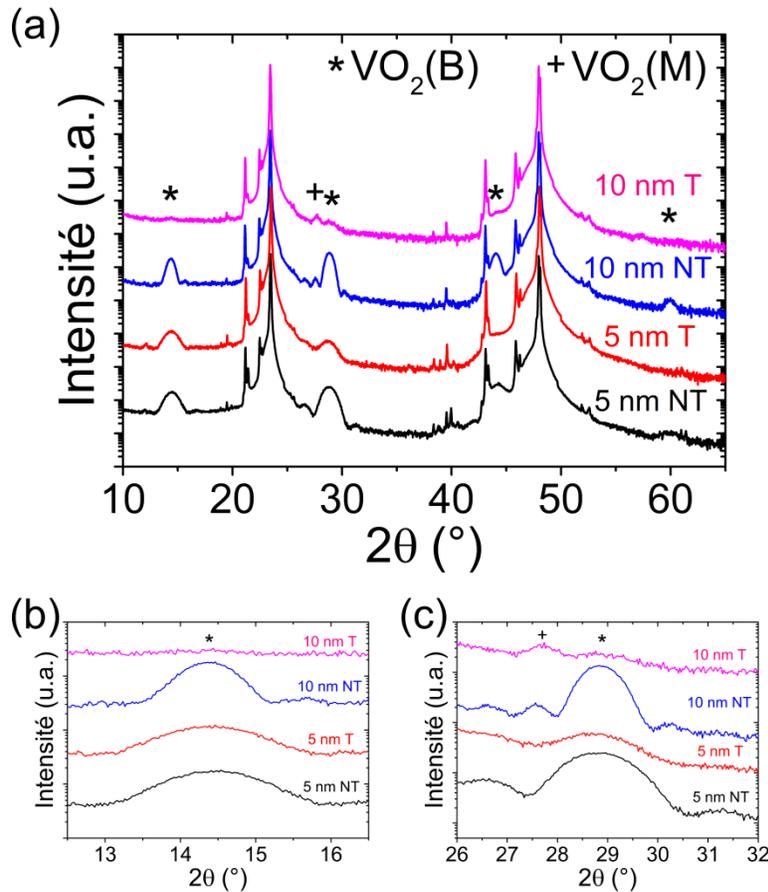


Figure VII-7 : (a) Diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  des parties : non traitée (5 nm NT); traitée (5 nm T) de la couche mince de 5 nm de VO<sub>2</sub>/LAO(100), de la couche mince de 5 nm de VO<sub>2</sub> déposée sur la partie; non traitée (10 nm NT); traitée (10 nm T) de cette couche mince de 5 nm de VO<sub>2</sub>. Agrandissements des régions d'intérêt qui mettent en évidence (b) la réduction de l'intensité du pic VO<sub>2</sub> (B) (001); (c) la réduction de l'intensité du pic VO<sub>2</sub> (B) (002) et l'émergence du pic VO<sub>2</sub> (M) (011) pour la couche mince de 5 nm de VO<sub>2</sub> déposée sur la partie traitée (10 nm T) de la couche mince de 5 nm de VO<sub>2</sub>/LAO(100).

Par ailleurs, alors que la morphologie de surface de l'échantillon 10 nm NT demeure similaire à celle des échantillons 5 nm NT et 5 nm T, avec une rugosité de surface RMS légèrement supérieure de 0.42 nm (Fig. VII-6(c)), celle de l'échantillon 10 nm T (Fig. VII-6(d)) est significativement différente. La surface de cet échantillon est en effet recouverte de nanograins et la valeur de sa rugosité de surface RMS est beaucoup plus élevée (9.86 nm). De façon similaire, les propriétés structurales de l'échantillon 10 nm NT demeurent également inchangées alors que celles de l'échantillon 10 nm T sont considérablement différentes. Tel qu'observé à la Fig. VII-7, l'intensité des pics des plans (00l) de la phase VO<sub>2</sub> (B) pour l'échantillon 10 nm T est réduite par rapport aux trois autres échantillons et il y a émergence des pics qui caractérisent la phase VO<sub>2</sub> (M). Ce changement structural est similaire à celui observé précédemment lorsque l'épaisseur des couches minces de VO<sub>2</sub> a été augmentée de 11 à 38 nm, de façon à dépasser l'épaisseur critique du système VO<sub>2</sub> (B)/LAO(100).

### VII.3 Discussion

Une étude de la composition des différentes couches minces de VO<sub>2</sub> a été effectuée par XPS afin d'identifier l'origine de la rupture de la croissance exclusive du VO<sub>2</sub> (B) induite par l'exposition à un plasma d'argon. L'énergie de liaison du niveau V2p<sub>3/2</sub> a été utilisée pour caractériser l'état d'oxydation du cation de vanadium [280]. Ainsi, la proportion des états de valence du vanadium des différentes parties de l'échantillon a été déterminée via la déconvolution du pic V2p<sub>3/2</sub> en une combinaison de fonctions gaussiennes/lorentziennes qui correspondent aux états de valence V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup> et V<sup>2+</sup> (Figure VII-8). La position de ces pics a été fixée respectivement à 517.4 eV, 516.1 eV, 514.1 eV et 512.9 eV [237] et les spectres ont été ajustés à partir du logiciel CasaXPS®, pour l'intervalle d'énergie allant de 511 eV à 520 eV, en employant une fonction de type « Shirley » comme ligne de base. La proportion des états de valence de l'échantillon de VO<sub>2</sub> a, par la suite, été calculée à partir du ratio des aires intégrées des quatre fonctions V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup> et V<sup>2+</sup> (Fig. VII-9).

Pour l'échantillon 5 nm NT, les contributions viennent principalement des états de valence V<sup>5+</sup> (39.4 %) et V<sup>4+</sup> (57.7 %), avec une contribution négligeable de l'état de

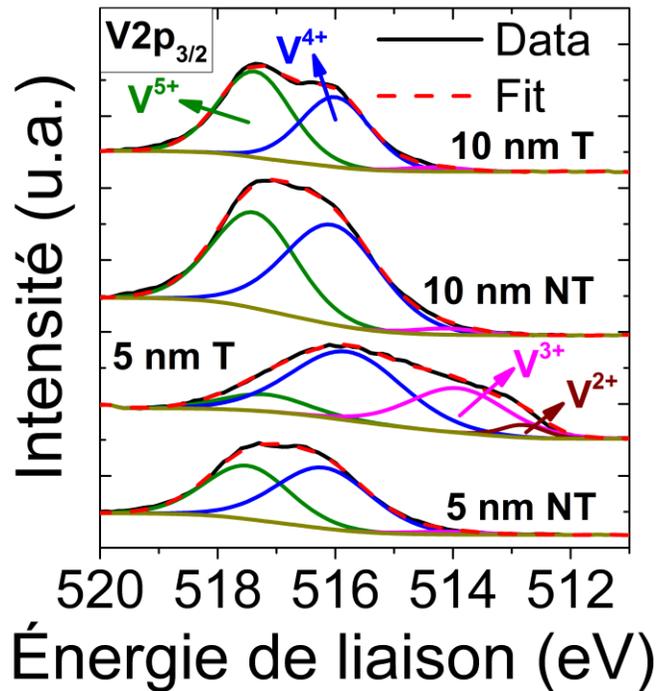


Figure VII-8 : Spectres XPS du pic  $V2p_{3/2}$  déconvolué en pics correspondant aux états de valence  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  et  $V^{2+}$  des parties : non traitée (5 nm NT); traitée (5 nm T) de la couche mince de 5 nm de  $VO_2/LAO(100)$ , de la couche mince de 5 nm de  $VO_2$  déposée sur la partie; non traitée (10 nm NT); traitée (10 nm T) de cette couche mince de 5 nm de  $VO_2$

valence  $V^{3+}$  (2.9 %) et l'absence de contribution de l'état de valence  $V^{2+}$ . Cette composition est similaire à celle observée pour l'échantillon 10 nm NT, mais diffère fortement de celle de l'échantillon 5 nm T. En effet, le spectre XPS de ce dernier est beaucoup plus large et est décalé vers des énergies de liaison plus faibles. Ceci cause une réduction significative de la contribution de l'état de valence  $V^{5+}$  à 11.1 %, une augmentation de la contribution de l'état de valence  $V^{3+}$  à 32.4 % et l'apparition d'une contribution de l'état de valence  $V^{2+}$  (2.5 %). Finalement, pour l'échantillon 10 nm T, le spectre est redécalé vers les énergies plus élevées et sa largeur est réduite par rapport à celui de l'échantillon 5 nm T. Ce dernier spectre est donc similaire à ceux des échantillons 5 nm NT et 10 nm NT. Ainsi, les contributions principales pour cet échantillon proviennent des états de valence  $V^{5+}$  (54.6 %) et  $V^{4+}$  (43.1 %), alors que la contribution de l'état de valence  $V^{3+}$  est réduite à 2.9 % et celle de l'état de valence  $V^{2+}$  redevient nulle.

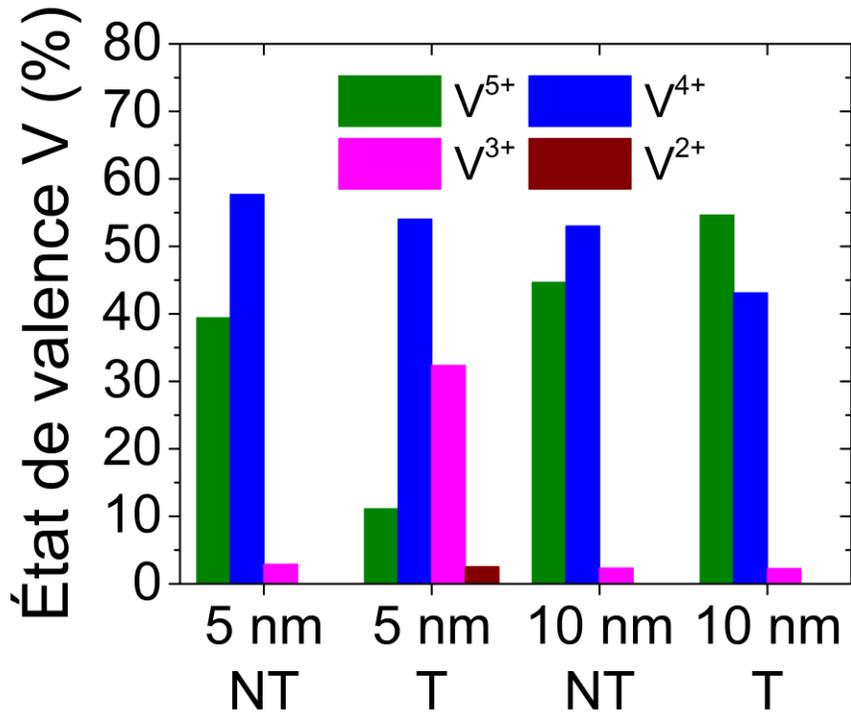


Figure VII-9 : Proportion des états de valence du vanadium des parties : non traitée (5 nm NT); traitée (5 nm T) de la couche mince de 5 nm de VO<sub>2</sub>/LAO(100), de la couche mince de 5 nm de VO<sub>2</sub> déposée sur la partie; non traitée (10 nm NT); traitée (10 nm T) de cette couche mince de 5 nm de VO<sub>2</sub>

L'exposition au plasma d'argon modifie donc fortement la composition chimique en surface des échantillons de VO<sub>2</sub> (B), avec comme conséquence une réduction de la contribution de l'état de valence supérieur au V<sup>4+</sup> (V<sup>5+</sup>) et l'augmentation de celle des états de valence inférieurs au V<sup>4+</sup> (V<sup>3+</sup> et V<sup>2+</sup>). Cette tendance indique qu'il y a une quantité plus importante de vacances d'oxygène en surface. [281] [282] [283] La présence de ces vacances d'oxygène est donc à l'origine de la rupture induite de la croissance exclusive de la phase contrainte VO<sub>2</sub> (B) et de la croissance subséquente de la phase VO<sub>2</sub> (M). Ces résultats démontrent également que, même si la stœchiométrie et la composition chimique des couches minces de VO<sub>2</sub> (B) sont modifiées de façon significative en surface par le traitement au plasma d'argon, la stœchiométrie de la couche mince de VO<sub>2</sub> (M), qui est, par la suite, déposée sur cette surface modifiée, est, pour sa part, préservée.

Suite à l'exposition du VO<sub>2</sub> à un plasma d'argon, la croissance bidimensionnelle d'une couche mince de la phase métastable du polymorphe VO<sub>2</sub> (B), qui possède une topographie de surface très lisse et uniforme, se transforme en une croissance tridimensionnelle de nanocristallites de la phase stable VO<sub>2</sub> (M), qui est caractérisée par la formation d'îlots et par une surface très rugueuse. Cela cause donc la présence d'une structure composite de VO<sub>2</sub> (M) sur le VO<sub>2</sub> (B). Les effets de la rupture induite sur la croissance du VO<sub>2</sub> (B) sont similaires à ceux précédemment observés pour la rupture naturelle, alors que l'épaisseur des couches minces de VO<sub>2</sub> (B) augmente de 3 à 38 nm et dépasse l'épaisseur critique. La rupture induite présente toutefois un avantage majeur par rapport à la rupture naturelle puisque, contrairement au caractère aléatoire dans la distribution spatiale des régions où l'émergence de la phase VO<sub>2</sub> (M) se produit pour cette dernière, la rupture induite pourrait être précisément localisée à des endroits spécifiques en utilisant la lithographie. Ainsi, l'émergence de la phase VO<sub>2</sub> (M) pourrait être contrôlée spatialement via une modification des propriétés de surface des couches minces de VO<sub>2</sub> (B), ce qui permet d'entrevoir la synthèse de diverses hétérostructures complexes de VO<sub>2</sub> (B)/VO<sub>2</sub> (M).

En conclusion, l'étude des propriétés morphologiques, structurales et électriques des couches minces de VO<sub>2</sub> d'épaisseur variant de 3 à 38 nm, déposées sur substrat de LAO(100), a permis de mettre en évidence une rupture naturelle de la croissance pseudomorphique exclusive de la phase métastable VO<sub>2</sub> (B) monocliniquement distordue à une épaisseur critique se situant entre 11 et 25 nm. Cette rupture, qui est entraînée par la relaxation des contraintes entre la couche mince et le substrat, est accompagnée d'une augmentation de la rugosité de surface et de l'émergence de la phase stable VO<sub>2</sub> (M) pour des couches minces d'épaisseur supérieure à l'épaisseur critique. Ces couches minces possèdent alors une structure multiphase complexe composée des polymorphes VO<sub>2</sub> (B) et VO<sub>2</sub> (M) et elles subissent la transition de phase d'isolant à métal typique de la phase VO<sub>2</sub> (M) à T<sub>IMT</sub> ≈ 68 °C.

À partir d'une modification appropriée des propriétés de surface des couches minces de VO<sub>2</sub> (B) via une exposition à un plasma d'argon, la possibilité d'induire cette transformation de phase naturelle a également été démontrée. L'origine de cette

transformation est reliée à la modification importante de l'état de valence des atomes de vanadium à la surface des couches minces de VO<sub>2</sub> (B) et est attribuée à la création de vacances d'oxygène à la surface. Les ruptures naturelle et induite sont particulièrement intéressantes pour l'étude de la nature compétitive des divers polymorphes de la phase VO<sub>2</sub>, qui est l'objet de recherches fondamentales intensives. De plus, elles démontrent un potentiel élevé pour la fabrication d'hétérostructures de VO<sub>2</sub> (B)/VO<sub>2</sub> (M) de taille nanométrique pour diverses applications dans les domaines de l'électronique avancée et de l'énergie, où des nanostructures de matériaux électroniques avec des propriétés modulables sont requises, de même que pour la conception de métamatériaux pour des applications optoélectroniques.



## Conclusion générale

L'objectif principal de ce projet de doctorat fut d'étudier les propriétés électriques et optiques (IR et THz) de couches minces de  $\text{VO}_2$  et de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ . Plus spécifiquement, la synthèse de couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  sur différents types de substrats a permis d'examiner de façon exhaustive l'effet de la qualité cristalline sur ces propriétés. Premièrement, les effets du dopage et de la qualité cristalline des couches minces de  $\text{VO}_2$  sur leurs propriétés morphologiques et structurales de même que sur leurs propriétés électriques et optiques (IR) de part et d'autre de l'IMT ont été examinés. Pour ce faire, des couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ , épitaxiées sur substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ , polycristallines fortement texturées sur substrat de  $\text{LaAlO}_3(100)$  et polycristallines sur substrat de  $\text{SiO}_2$ , ont donc été synthétisées avec différentes proportions de dopants ( $0 \leq x \leq 0.033$ ).

Ce travail a permis de démontrer que le dopage au tungstène cause une réduction de  $T_{\text{IMT}}$ , une décroissance de  $\Delta R$  et  $\Delta A$  (IR), une diminution de la largeur de l'hystérésis et une augmentation de la plage de température à laquelle la transition se produit. Pour sa part, l'augmentation de la qualité cristalline a pour principal effet d'augmenter  $\Delta R$  et  $\Delta A$ . Cette analyse a également révélé l'existence d'un phénomène de double transition pour les couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$  épitaxiées. Ce phénomène, pour lequel il est observé que la différence de  $T_{\text{IMT}}$  entre les deux transitions s'accroît avec l'augmentation de la concentration en tungstène, est possiblement dû au fait que ces couches minces présentent deux orientations distinctes hors plan. Cette étude a, par la suite, été mise à profit afin de démontrer le potentiel d'intégration des couches minces de  $\text{VO}_2$  et de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  dans des détecteurs IR de faibles dimensions et de haute performance opérant à température ambiante. Pour ce faire, une structure multicouche à base de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{LAO}(100)$  avec différents contenus en tungstène a été réalisée. Cette structure possède d'excellentes propriétés électriques, telles qu'un coefficient thermique de résistance élevé et constant à température ambiante, une faible résistivité

de même qu'une faible hystérésis, en vertu de quoi elle affiche un fort potentiel pour le développement de microbolomètres non-refroidis.

En second lieu, les propriétés optiques (THz) de couches minces de  $\text{VO}_2$  ont été examinées afin de déterminer l'effet de la variation de la microstructure et de la composition du  $\text{VO}_2$  sur ces propriétés. Ces variations, qui ont été générées via une réduction de la pression d'oxygène ( $P_{\text{O}_2}$ ) dans le réacteur, causent une augmentation du contenu en  $\text{V}^{3+}$  et une réduction du contenu en  $\text{V}^{5+}$ , qui agissent respectivement comme des dopants de type donneur et accepteur, et mènent, en conséquence, à une diminution de la résistivité et à une augmentation de la variation de la transmission THz de part et d'autre de l'IMT. Elles modifient également fortement la plage de température à laquelle se produit la transition de phase de même que la symétrie et la largeur de l'hystérésis. D'un point de vue pratique, ce travail fournit une indication claire que le développement de commutateurs et de détecteurs THz requiert la synthèse de couches minces de  $\text{VO}_2$  à faible  $P_{\text{O}_2}$  (faible hystérésis et large variation de la transmission THz) alors que pour des applications de type mémoire THz, la synthèse de couches minces de  $\text{VO}_2$  à  $P_{\text{O}_2}$  élevée (large hystérésis) est recommandée.

Par la suite, la spectroscopie THz dans le domaine temporel et la technique pompe optique-sonde THz ont été utilisées pour étudier respectivement la transition de phase des couches minces épitaxiées de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  et la dynamique ultrarapide de la transition de phase photo-induite de ces couches.

La technique THz-TDS a d'abord permis de mesurer et de modéliser la conductivité complexe THz de ces couches minces nanogranulaires et de mettre en évidence le phénomène de nucléation graduelle et de percolation des nanograins métalliques dans une matrice isolante qu'implique la transition de phase pour celles-ci. Cette transition, qui cause une variation de la réponse électronique du matériau de capacitive à inductive, est caractérisée par la présence d'un milieu effectif métal-isolant ayant le caractère d'un métamatériau désordonné pour des températures avoisinant la température de transition. Ces mesures mettent également en évidence que l'évolution de la transition de phase est modifiée de façon significative par le dopage au tungstène.

En effet, ce dernier cause une réduction de la température seuil de la transition et une augmentation de la plage de température à laquelle l'émergence des domaines métalliques survient. La variation de la réponse électronique observée pour les couches minces nanogranulaires de  $W_xV_{1-x}O_2$  près de la température ambiante pourrait donc être exploitée afin de simplifier significativement la conception de métamatériaux modulables.

La caractérisation à partir de la technique OPTP a ensuite mis en évidence que la composante rapide de l'IMT photo-induite, reliée à la formation de domaines métalliques photo-induits, n'est pas affectée par le dopage au tungstène, alors que la composante lente de cette transition de phase, causée par la croissance et la coalescence de ces domaines métalliques, est ralentie de manière importante par le dopage au tungstène. De plus, le dopage réduit la fluence seuil nécessaire pour photo-induire la transition de phase et cause une augmentation de la variation de la transmission THz de part et d'autre de l'IMT pour une fluence d'excitation similaire. Ces résultats indiquent que le dopage au tungstène est une stratégie prometteuse pour améliorer les propriétés des couches minces de  $VO_2$  telles que requises pour des applications de type commutation et modulation ultrarapide dans le domaine THz.

Finalement, la synthèse des différentes phases polymorphiques du  $VO_2$  sur substrat de  $LaAlO_3(100)$ , à savoir le  $VO_2$  (B) et le  $VO_2$  (M), a été étudiée. Dans un premier temps, les propriétés structurales, morphologiques et électriques de couches minces de  $VO_2$  de différentes épaisseurs ( $t$ ) ont été examinées. Ceci a permis de mettre en évidence que la croissance pseudomorphique exclusive de la phase  $VO_2$  (B) est progressivement remplacée par la croissance de la phase  $VO_2$  (M) lorsque  $t > 11$  nm. Pour les couches minces dont l'épaisseur est supérieure à 11 nm, il y a une augmentation significative de la rugosité et une réduction du paramètre  $c$  du  $VO_2$  (B) vers la valeur du matériau massif. Cette dernière confirme que le changement de phase est causé par la relaxation des contraintes induites par le substrat. Ces couches minces sont donc composées d'un mélange complexe des phases  $VO_2$  (B) et  $VO_2$  (M) et elles présentent l'IMT typique de la phase  $VO_2$  (M). En second lieu, la possibilité d'induire ce changement de phase de  $VO_2$  (B) à  $VO_2$  (M) et de promouvoir la croissance du  $VO_2$  (M) en exposant la surface

d'une couche mince de VO<sub>2</sub> (B) à un plasma d'argon a été démontrée. L'étude de ces changements naturels et induits fournit non seulement des informations cruciales concernant la nature complexe de la croissance des phases polymorphiques du VO<sub>2</sub>, mais peut également être mise à profit pour synthétiser des hétérostructures VO<sub>2</sub> (B)/VO<sub>2</sub> (M) de dimensions micro/nanométriques pour diverses applications dans les domaines de l'électronique et de l'énergie.

## Perspectives

L'ensemble des travaux inclus dans cette thèse constitue une très grande avancée vers une meilleure compréhension de l'effet du dopage et de la qualité cristalline sur les propriétés morphologiques, structurales, électriques et optiques (IR et THz) des couches minces de VO<sub>2</sub> et vers une exploitation pleine et entière du potentiel énorme de celles-ci non seulement pour le développement de dispositifs de détection et de modulation de haute performance dans les domaines spectraux IR et THz, mais également pour la conception de métamatériaux et pour la fabrication de micro/nanostructures aux propriétés modulables pour des applications dans les domaines de l'électronique avancée et de l'énergie. Le VO<sub>2</sub> est un matériau qui a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux au cours des dernières décennies et ses propriétés sont encore aujourd'hui étudiées de façon intensive. L'origine de sa transition de phase d'isolant à métal continue de générer de nombreuses questions scientifiques et l'exploitation pleine et entière de ses propriétés demeure inachevée. Cette section est donc dédiée à la description de différentes perspectives de recherche qui pourraient, dans certains cas, contribuer à résoudre en partie certaines de ces questions scientifiques et, dans d'autres cas, mener à une exploitation plus optimale des propriétés de ce matériau.

(i) Le tungstène a été utilisé comme dopant dans le cadre de cette thèse puisqu'il est actuellement l'élément qui, une fois substitué au vanadium, permet de maximiser la réduction de T<sub>IMT</sub> du VO<sub>2</sub>. Des études théoriques récentes ont toutefois suggéré que le dopage à partir d'éléments plus légers, tels que le béryllium et le bore, peut permettre de réduire T<sub>IMT</sub> de façon beaucoup plus significative. Les résultats des simulations *ab initio* obtenus à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) indiquent en effet des réductions de T<sub>IMT</sub> de  $\approx 80$  °C/at. % et de  $\approx 60$  °C/at. % respectivement pour le dopage au B et au Be. Ainsi, un très faible dopage au bore (0.5 at. %) permettrait d'obtenir une T<sub>IMT</sub> voisine de la température ambiante tout en minimisant potentiellement les impacts négatifs que le dopage à partir d'éléments plus lourds engendre, à savoir une diminution significative de  $\Delta R$  et  $\Delta A$ . Une confirmation expérimentale de cette étude théorique est toutefois nécessaire. Pour ce faire, des couches minces de VO<sub>2</sub> et de

$B_xV_{1-x}O_2$  pourraient être synthétisées et caractérisées afin d'étudier l'effet du dopage au bore sur les propriétés de l'IMT du  $VO_2$ . De plus, il serait intéressant de caractériser ces échantillons à l'aide de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie d'absorption des rayons-X pour déterminer la structure du matériau dopé, vérifier à quel endroit dans la maille du  $VO_2$  les atomes de bore sont situés et confirmer la nature du dopage, à savoir s'il est de type interstitiel ou substitutionnel.

(ii) La compréhension des propriétés de transport des systèmes électroniques fortement corrélés comme le  $VO_2$  présente un intérêt significatif, autant d'un point de vue théorique que technologique, puisque celles-ci varient de façon abrupte lorsqu'un stimulus externe est appliqué. Dans cette thèse, des stimuli de nature thermique et optique ont été employés pour induire l'IMT du  $VO_2$ . L'étude du changement des propriétés du  $VO_2$  lorsque la transition est causée par l'application d'un champ électrique (E-IMT) représente donc une suite logique à ces travaux.

La possibilité d'induire l'IMT via l'application d'une tension dans le  $VO_2$  a déjà été démontrée. Toutefois, malgré toutes les recherches qui ont été effectuées pour comprendre l'origine de l'E-IMT, il n'existe jusqu'à maintenant aucune confirmation que celle-ci est causée purement par le champ électrique ou si des mécanismes thermiques (effet Joule, claquage électrique, rupture d'avalanches) peuvent en être la cause. Il est d'un grand intérêt de pouvoir confirmer/infirmer la possibilité d'induire l'E-IMT puisqu'une telle transition permettrait de faire des avancées significatives en ce qui concerne l'exploitation des propriétés de l'IMT du  $VO_2$  pour la fabrication de dispositifs électroniques et optiques de haute performance fiables et requérant peu de puissance, comme des transistors à effet de champ (FET), des memristors, des modulateurs spatiaux de lumière et des dispositifs d'orientation de faisceaux.

Pour ce faire, la fabrication de dispositifs de type FET avec le  $VO_2$  comme couche de canal est actuellement l'approche privilégiée puisqu'un tel dispositif permet de s'affranchir du phénomène connu de formation de chemins de conduction à travers la couche de  $VO_2$  pendant l'E-IMT, phénomène qui empêche de pouvoir induire l'E-IMT dans l'entièreté de la couche mince. La fabrication de dispositifs de type FET s'avère

toutefois complexe et ceux qui ont été fabriqués jusqu'à présent ne permettent pas l'accumulation d'une quantité de charges suffisante pour induire l'E-IMT dans toute la couche de VO<sub>2</sub>. Une méthode prometteuse pour résoudre ce problème est l'utilisation de matériaux diélectriques ayant une permittivité relative élevée et pouvant être employés comme électrode, comme le TiO<sub>2</sub> dopé au niobium (Nb:TiO<sub>2</sub>), pour agir comme grille diélectrique (GD) dans le FET. Il serait ainsi possible d'accroître le champ électrique à l'interface VO<sub>2</sub>/GD et de stabiliser la phase métallique dans l'entière de la couche de VO<sub>2</sub>, ce qui permettrait de vérifier la possibilité d'induire l'E-IMT du VO<sub>2</sub> en s'affranchissant des effets thermiques liés à cette transition.

(iii) La synthèse de couches minces de VO<sub>2</sub> de haute qualité par ablation laser pulsée requiert actuellement une température de substrat élevée ( $T_s \approx 500$  °C). Il serait intéressant de tenter de réduire cette température afin de pouvoir déposer le VO<sub>2</sub> sur des substrats de type polymère, qui ne peuvent supporter une telle température, et ainsi augmenter le potentiel d'intégration des couches minces de VO<sub>2</sub>. Une réduction de la température du substrat pourrait être rendue possible par l'utilisation d'impulsions laser ultracourtes (ps à fs) lors du processus d'ablation laser puisque celles-ci contribuent à augmenter le bombardement ionique du substrat pendant le dépôt. En effet, les impulsions laser ultracourtes possèdent une intensité laser supérieure aux impulsions ns et génèrent des plasmas de plus haute température. Cela favorise une plus grande ionisation de la matière de même qu'une augmentation du flux d'ions et de leur énergie, entraînant alors une meilleure mobilité de surface pour les atomes déposés sur le substrat et une meilleure qualité cristalline des dépôts à plus basse température. Ainsi, une étude de l'effet de la modification de la durée des impulsions laser sur les propriétés des couches minces de VO<sub>2</sub> ainsi que sur la possible réduction de la température de substrat requise pour le dépôt d'une couche mince de VO<sub>2</sub> de bonne qualité cristalline pourrait être effectuée afin de valider cette hypothèse.

(iv) L'uniformité des dépôts de VO<sub>2</sub> (< 5 %) n'est actuellement assurée que sur une surface d'environ 5 cm X 5 cm. Les coûts de production associés au dépôt de couches minces de VO<sub>2</sub> pourraient donc être considérablement réduits en augmentant la surface sur laquelle ces dépôts sont uniformes. Pour ce faire, des techniques de dépôt autres

que l'ablation laser pulsée, comme la pulvérisation magnétron ou encore des techniques basées sur l'utilisation de plasmas à haute fréquence, qui permettent un contrôle indépendant du flux d'ions et de leur énergie, pourraient être employées. Les plasmas multi-dipolaires générés dans le régime des micro-ondes peuvent par exemple produire des décharges uniformes sur des surfaces de 20 cm de diamètre et permettent de déposer des couches minces dont l'épaisseur, la structure et la composition sont identiques sur de très grandes surfaces. Il serait donc intéressant d'envisager l'utilisation de ces techniques de dépôt pour synthétiser des couches minces de  $\text{VO}_2$  uniformes sur de grandes surfaces.

(v) Les travaux présentés dans le chapitre V mettent en évidence un phénomène de génération de domaines métalliques dans une matrice isolante à  $T \sim T_{\text{IMT}}$  dans les couches minces de  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ . L'exploitation de ce phénomène pour la création de métasurfaces modulables dans le domaine THz est actuellement limitée par l'absence de contrôle quant à la taille et la position de ces domaines métalliques. Il serait toutefois possible d'envisager de contrôler spatialement la concentration en tungstène dans les couches minces de  $\text{VO}_2$ , via l'utilisation de la lithographie, ce qui permettrait par exemple de positionner de manière ordonnée des domaines de  $\text{W}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$  dans une matrice de  $\text{VO}_2$ . La réponse d'une telle structure serait donc non seulement préalablement déterminée en fonction de la taille et de la géométrie des domaines de  $\text{W}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$ , mais serait également modulable autour de la température ambiante.

(vi) Finalement, à un niveau plus fondamental, il est important de souligner que l'origine de l'IMT du  $\text{VO}_2$  est encore aujourd'hui sujette à débat dû à la difficulté de départager les contributions structurale et électronique. Il est toutefois possible d'obtenir de l'information sur l'origine de celle-ci et de mieux comprendre les particularités de la contribution des phases isolante et métallique à l'IMT en étudiant le changement des propriétés structurales et électroniques du  $\text{VO}_2$  à une échelle ultrarapide (sous-picoseconde). La compréhension de cette IMT permettrait de contrôler les propriétés du  $\text{VO}_2$  et, ainsi, d'envisager son utilisation pour diverses applications comme la commutation ultrarapide ou la modulation spatiale de la lumière. Une telle étude de

l'IMT du VO<sub>2</sub> à une échelle ultrarapide est possible en employant une combinaison de techniques avancées comme la diffraction électronique ultrarapide et la spectroscopie, tel que cela a été démontré récemment par les équipes du Prof. Siwick et du Prof. Chaker. [52] Il serait donc intéressant de poursuivre les travaux entamés concernant la compréhension de l'IMT du VO<sub>2</sub> polycristallin pour ensuite étendre cette étude au VO<sub>2</sub> dopé et au VO<sub>2</sub> épitaxié afin de mieux comprendre l'effet du dopage et de la qualité cristalline de ce matériau sur la dynamique ultrarapide de l'IMT.



## Références

- [1] Z. Sommerfeld, *Zur elektronen theorie der metalle auf grund der fermishen statistik*, Physik **47**, 1 (1928)
- [2] A. H. Wilson, *The theory of electronic semi-conductors*, Proc. R. Soc. Lond. A **133**, 458 (1931)
- [3] N. F. Mott, R. Peierls, *Discussion of the paper by De Boer and Verwey*, Proc. Phys. Soc. **49**, 72 (1937)
- [4] J. H. D. Boer, E. J. W. Verwey, *Semi-conductors with partially and completely filled 3d-lattice bands*, Proc. Phys. Soc. **49**, 59 (1937)
- [5] N. F. Mott, *The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals*, P. Phys. Soc. Lond. A **62**, 416 (1949)
- [6] N. F. Mott, *On the transition to metallic conduction in semiconductors*, Can. J. Phys. **34**, 1356 (1956)
- [7] N. F. Mott, *Metal-insulator transition*, Rev. Mod. Phys. **40**, 677 (1968)
- [8] J. Hubbard, *Electron correlations in narrow energy bands*, Proc. R. Soc. Lond. A **276**, 238 (1963)
- [9] J. Hubbard, *Electron correlations in narrow energy bands II. The degenerate band case*, Proc. R. Soc. Lond. A **277**, 237 (1964)
- [10] J. Hubbard, *Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution*, Proc. R. Soc. Lond. A **281**, 401 (1964)
- [11] G. Grüner, *The dynamics of charge-density waves*, Rev. Mod. Phys. **60**, 1129 (1988)
- [12] P. W. Anderson, *Absence of diffusion in certain random lattices*, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958)
- [13] F. J. Morin, *Oxides which shows a metal-to-insulator transition at the Neel temperature*, Phys. Rev. Lett. **3**, 34 (1959)
- [14] H.-T. Kim, B.-G. Chae, D.-H. Youn, S.-L. Maeng, G. Kim, K.-Y. Kang, Y.-S. Lim, *Mechanism and observation of Mott transition in VO<sub>2</sub>-based two- and three-terminal devices*, New. J. Phys. **6**, 52 (2004)
- [15] D. Ruzmetov, G. Gopalakrishnan, J. D. Deng, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, *Electrical triggering of metal-insulator transition in nanoscale vanadium oxide junctions*, J. Appl. Phys. **106**, 083702 (2009)

- [16] M. F. Becker, A. B. Buckman, R. M. Walser, T. Lépine, P. Georges, A. Brun, *Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO<sub>2</sub>*, Appl. Phys. Lett. **65**, 1507 (1994)
- [17] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J.-C. Kieffer, R. W. Schoenlein, *Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO<sub>2</sub>: A view from the ultrafast timescale*, Phys. Rev. B **70**, 161102 (2004)
- [18] J. Cao, Y. Gu, W. Fan, L. Q. Chen, D. F. Ogletree, K. Chen, N. Tamura, M. Kunz, C. Barrett, J. Seidel, J. Wu, *Extended mapping and exploration of the vanadium dioxide stress-temperature phase diagram*, Nano Lett. **10**, 2667 (2010)
- [19] A. Zylbersztein, N. F. Mott, *Metal-insulator transition in vanadium dioxide*, Phys. Rev. B **11**, 4383 (1975)
- [20] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, P. B. Allen, *VO<sub>2</sub>: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3389 (1994)
- [21] V. Eyert, *The metal-insulator transitions of VO<sub>2</sub>: A band theoretical approach*, Ann. Phys. **11**, 650 (2002)
- [22] C. Weber, D. D. O'Regan, N. D. M. Hine, M. C. Payne, G. Kotliar, P. B. Littlewood, *Vanadium dioxide: A Peierls-Mott insulator stable against disorder*, Phys. Rev. Lett. **108**, 256402 (2012)
- [23] C. Batista, R. M. Ribeiro, V. Teixeira, *Synthesis and characterization of VO<sub>2</sub>-based thermochromic thin films for energy-efficient windows*, Nanoscale Res. Lett. **6**, 301 (2011)
- [24] M. Benkahoul, M. Chaker, J. Margot, E. Haddad, R. Kruzelecky, B. Wong, W. Jamroz, P. Poinas, *Thermochromic VO<sub>2</sub> film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **95**, 3504 (2011)
- [25] B.-J. Kim, Y. W. Lee, B.-G. Chae, S. J. Yun, S.-Y. Oh, H.-T. Kim, *Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in VO<sub>2</sub> and programmable critical temperature sensor*, Appl. Phys. Lett. **90**, 023515 (2007)
- [26] E. Strelcov, Y. Lilach, A. Kolmakov, *Gas sensor based on metal-insulator transition in VO<sub>2</sub> nanowire thermistor*, Nano Lett. **9**, 2322 (2009)
- [27] T. Driscoll, H.-T. Kim, B.-G. Chae, B.-J. Kim, Y.-W. Lee, N. M. Jokerst, S. Palit, D. R. Smith, M. Di Ventra, D. N. Basov, *Memory Metamaterials*, Science **325**, 1518 (2009)
- [28] M. Soltani, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, J. Margot, M. Chaker, *Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. **85**, 1958 (2004)
- [29] C. H. Ahn, J. M. Triscone, J. Mannhart, *Electric field effect in correlated oxide systems*, Nature **424**, 1015 (2003)

- [30] J. Sakai, M. Kurisu, *Effect of pressure on the electric-field-induced resistance switching of VO<sub>2</sub> planar-type junctions*, Phys. Rev. B **78**, 033106 (2008)
- [31] F. Cilento, C. Giannetti, G. Ferrini, S. D. Conte, T. Sala, G. Coslovich, M. Rini, A. Cavalleri, F. Parmigiani, *Ultrafast insulator-to-metal phase transition as a switch to measure the spectrogram of a supercontinuum light pulse*, Appl. Phys. Lett. **96**, 021102 (2010)
- [32] I. Balberg, S. Trokman, *High-contrast optical storage in VO<sub>2</sub> films*, J. Appl. Phys. **46**, 2111 (1975)
- [33] L. A. Gea, L. A. Boatner, *Optical switching of coherent VO<sub>2</sub> precipitates formed in sapphire by ion implantation and annealing*, Appl. Phys. Lett. **68**, 3081 (1996)
- [34] Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan, *Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions*, Annu. Rev. Mater. Res. **41**, 337 (2011)
- [35] D. Adler, *Mechanisms for metal-nonmetal transitions in transition-metal oxides and sulfides*, Rev. Mod. Phys. **40**, 714 (1968)
- [36] C. N. Berglund, H. J. Guggenheim, *Electronic properties of VO<sub>2</sub> near the semiconductor-metal transition*, Phys. Rev. **185**, 1022 (1969)
- [37] J. B. Goodenough, *The two components of the crystallographic transition in VO<sub>2</sub>*, J. Sol. State Chem. **3**, 490 (1971)
- [38] M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, P. D. Dernier, *Structural aspects of the metal-insulator transitions in Cr-doped VO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B **5**, 2541 (1972)
- [39] S. Biermann, A. Poteryaev, A. Lichtenstein, A. Georges, *Dynamical singlets and correlation-assisted Peierls transition in VO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett. **94**, 026404 (2005)
- [40] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, *Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B **41**, 4993 (1990)
- [41] T. C. Koethe, Z. Hu, M. W. Haverkort, C. Schüßler-Langeheine, F. Venturini, N. B. Brookes, O. Tjernberg, W. Reichelt, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, L. H. Tjeng, *Transfer of spectral weight and symmetry across the metal-insulator transition in VO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett. **97**, 116402 (2006)
- [42] M. W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, W. Reichelt, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, D. I. Khomskii, L. H. Tjeng, *Orbital-assisted metal-insulator transition in VO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett. **95**, 196404 (2005)
- [43] M. M. Qazilbash, M. Brehm, B.-G. Chae, P.-C. Ho, G. O. Andreev, B.-J. Kim, S. J. Yun, A. V. Balatsky, M. B. Maple, F. Keilmann, H.-T. Kim, D. N. Basov, *Mott transition in VO<sub>2</sub> revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging*, Science **318**, 1750 (2007)

- [44] M. M. Qazilbash, A. Tripathi, A. A. Schafgans, B.-J. Kim, H.-T. Kim, Z. Cai, M. V. Holt, J. M. Maser, F. Keilmann, O. G. Shpyrko, D. N. Basov, *Nanoscale imaging of the electronic and structural transitions in vanadium dioxide*, Phys. Rev. B **83**, 165108 (2011)
- [45] J. Nag, R. F. Haglund, Jr., E. A. Payzant, K. L. More, *Non-congruence of thermally driven structural and electronic transitions in VO<sub>2</sub>*, J. Appl. Phys. **112**, 103532 (2012)
- [46] B.-J. Kim, Y. W. Lee, S. Choi, J.-W. Lim, S. J. Yun, H.-T. Kim, *Micrometer x-ray diffraction study of VO<sub>2</sub> films: Separation between metal-insulator transition and structural phase transition*, Phys. Rev. B **77**, 235401 (2008)
- [47] A. Cavalleri, Cs. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, J.-C. Kieffer, *Femtosecond structural dynamics in VO<sub>2</sub> during an ultrafast solid-solid phase transition*, Phys. Rev. Lett. **87**, 237401 (2001)
- [48] C. Kübler, H. Ehrke, R. Huber, R. Lopez, A. Halabica, R. F. Haglund, Jr., A. Leitenstorfer, *Coherent structural dynamics and electronic correlations during an ultrafast insulator-to-metal phase transition in VO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett. **99**, 116401 (2007)
- [49] D. J. Hilton, R. P. Prasankumar, S. Fourmaux, A. Cavalleri, D. Brassard, M. A. El Khakani, J.-C. Kieffer, A. J. Taylor, R. D. Averitt, *Enhanced photosusceptibility near T<sub>c</sub> for the light-induced insulator-to-metal phase transition in vanadium dioxide*, Phys. Rev. Lett. **99**, 226401 (2007)
- [50] T. L. Cocker, L. V. Titova, S. Fourmaux, G. Holloway, H.-C. Bandulet, D. Brassard, J.-C. Kieffer, M. A. El Khakani, F. A. Hegmann, *Phase diagram of the ultrafast photoinduced insulator-metal transition in vanadium dioxide*, Phys. Rev. B **85**, 155120 (2012)
- [51] P. Baum, D.-S. Yang, A. H. Zewail, *4D visualization of transitional structures in phase transformations by electron diffraction*, Science **318**, 788 (2007)
- [52] V. R. Morrison, R. P. Chatelain, K. L. Tiwari, A. Hendaoui, A. Bruhács, M. Chaker, B. J. Siwick, *A photoinduced metal-like phase of monoclinic VO<sub>2</sub> revealed by ultrafast electron diffraction*, Science **346**, 445 (2014)
- [53] L. A. Ladd, W. Paul, *Optical and transport properties of high quality crystals of V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> near the metallic transition temperature*, Solid State Commun. **7**, 425 (1969)
- [54] E. N. Fuls, D. H. Hensler, A. R. Ross, *Reactively sputtered vanadium dioxide thin films*, Appl. Phys. Lett. **10**, 199 (1967)
- [55] M. Borek, F. Qian, V. Nagabushnam, R. K. Singh, *Pulsed laser deposition of oriented VO<sub>2</sub> thin films on R-cut sapphire substrates*, Appl. Phys. Lett. **63**, 3288 (1993)
- [56] R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner, L. C. Feldman, R. F. Haglund, Jr., *Size effects in the structural phase transition of VO<sub>2</sub> nanoparticles*, Phys. Rev. B **65**, 224113 (2002)
- [57] B. S. Guiton, Q. Gu, A. L. Prieto, M. S. Gudixsen, H. Park, *Single-crystalline vanadium dioxide nanowires with rectangular cross sections*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 498 (2005)

- [58] J. I. Sohn, H. J. Joo, A. E. Porter, C.-J. Choi, K. Kim, D. J. Kang, M. E. Welland, *Direct observation of the structural component of the metal-insulator phase transition and growth habits of epitaxially grown VO<sub>2</sub> nanowires*, Nano Lett. **7**, 1570 (2007)
- [59] J. Wu, Q. Gu, B. S. Guiton, N. P. de Leon, L. Ouyang, H. Park, *Strain-induced self organization of metal-insulator domains in single-crystalline VO<sub>2</sub> nanobeams*, Nano Lett. **6**, 2313 (2006)
- [60] D. H. Kim, H. S. Kwok, *Pulsed laser deposition of VO<sub>2</sub> thin films*, Appl. Phys. Lett. **65**, 3188 (1994)
- [61] C. H. Griffiths, H. K. Eastwood, *Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide*, Appl. Phys. Lett. **45**, 2201 (1974)
- [62] T. Maruyama, Y. Ikuta, *Vanadium dioxide thin films prepared by chemical vapour deposition from vanadium(III) acetylacetonate*, J. Mat. Sci. **28**, 5073 (1993)
- [63] H. Zhang, H. L. M. Chang, J. Guo, T. J. Zhang, *Microstructure of epitaxial VO<sub>2</sub> thin films deposited on (11-20) sapphire by MOCVD*, J. Mater. Res. **9**, 2264 (1994)
- [64] B.-G. Chae, H.-T. Kim, S.-J. Yun, B.-J. Kim, Y.-W. Lee, D.-H. Youn, K.-Y. Kang, *Highly oriented VO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel deposition*, Electrochem. Solid State Lett. **9**, C12 (2006)
- [65] P. J. Hood, J. F. De Natale, *Millimeterwave dielectric properties of epitaxial vanadium dioxide thin films*, J. Appl. Phys. **70**, 376 (1991)
- [66] K. G. West, J. Lu, L. He, D. Kirkwood, W. Chen, T. P. Adl, M. S. Osofsky, S. B. Qadri, R. Hull, S. A. Wolf, *Ferromagnetism in rutile structure Cr doped VO<sub>2</sub> thin films prepared by reactive-bias target ion beam deposition*, J. Supercond. Novel Magn. **21**, 87 (2008)
- [67] P. Nagur, A. U. Mane, S. A. Shivashankar, *Thin films of VO<sub>2</sub> on glass by atomic layer deposition: Microstructure and electrical properties*, J. Cryst. Growth **275**, e1223 (2005)
- [68] N. Bahlawane, D. Lenoble, *Vanadium oxide compounds: Structure, properties, and growth from the gas phase*, Chem. Vap. Deposition **20**, 299 (2014)
- [69] S. Kachi, K. Kosuge, H. Okinaka, *Metal-insulator transition in V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>*, J. Solid State Chem. **6**, 258 (1973)
- [70] H. Katzke, P. Tolédano, W. Depmeier, *Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides*, Phys. Rev. B **68**, 024109 (2003)
- [71] A. Gupta, J. Narayan, T. Dutta, *Near bulk semiconductor to metal transition in epitaxial VO<sub>2</sub> thin films*, Appl. Phys. Lett. **97**, 151912 (2010)
- [72] B. Chen, D. Yang, P. A. Charpentier, M. Zeman, *Al<sup>3+</sup>-doped vanadium dioxide thin films deposited by PLD*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **93**, 1550 (2009)

- [73] J. Nag, E. A. Payzant, K. L. More, R. F. Haglund, Jr., *Enhanced performance of room-temperature-grown epitaxial thin films of vanadium dioxide*, Appl. Phys. Lett. **98**, 251916 (2011)
- [74] D. Ruzmetov, K. T. Zawilski, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, *Structure-functional property relationships in rf-sputtered vanadium dioxide thin films*, J. Appl. Phys. **102**, 113715 (2007)
- [75] C. Chen, Y. Zhao, X. Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan, *Influence of defects on structural and electrical properties of VO<sub>2</sub> thin films*, J. Appl. Phys. **110**, 023707 (2011)
- [76] J. Narayan, B. C. Larson, *Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth*, J. Appl. Phys. **93**, 278 (2003)
- [77] H. Homma, K.-Y. Yang, I. K. Schuller, *Role of lattice matching in epitaxy: Novel Ce phase and new fcc-bcc epitaxial relationship*, Phys. Rev. B **36**, 9435 (1987)
- [78] J. H. van der Merwe, *Crystal interfaces. Part II. Finite overgrowths*, J. Appl. Phys. **34**, 123 (1963)
- [79] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers, I. Misfit dislocations*, J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974)
- [80] R. Bruinsma, A. Zangwill, *Structural transitions in epitaxial overlayers*, J. Phys. (Paris) **47**, 2055 (1986)
- [81] J. Narayan, V. M. Bhosle, *Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide*, J. Appl. Phys. **100**, 103524 (2006)
- [82] Y. Muraoka, Z. Hiroi, *Metal-insulator transition of VO<sub>2</sub> thin films grown on TiO<sub>2</sub> (001) and (110) substrates*, Appl. Phys. Lett. **80**, 583 (2002)
- [83] T.-H. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R. J. Narayan, J. Narayan, *Semiconductor-metal transition characteristics of VO<sub>2</sub> thin films grown on c- and r-sapphire substrates*, J. Appl. Phys. **107**, 053514 (2010)
- [84] Y. Zhao, J. H. Lee, Y. Zhu, M. Nazari, C. Chen, H. Wang, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan, *Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO<sub>2</sub> thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates*, J. Appl. Phys. **111**, 053533 (2012)
- [85] J. Jian, A. Chen, W. Zhang, H. Wang, *Sharp semiconductor-to-metal transition of VO<sub>2</sub> thin films on glass substrates*, J. Appl. Phys. **114**, 244301 (2013)
- [86] A. Chen, Z. Bi, W. Zhang, J. Jian, Q. Jia, H. Wang, *Textured VO<sub>2</sub> (B) thin films on SrTiO<sub>3</sub> substrates with enhanced conductivity*, Appl. Phys. Lett. **104**, 071909 (2014)
- [87] K. Shibuya, J. Tsutsumi, T. Hasegawa, A. Sawa, *Fabrication and Raman scattering study of epitaxial VO<sub>2</sub> films on MgF<sub>2</sub>(001) substrates*, Appl. Phys. Lett. **103**, 021604 (2013)

- [88] F. J. Wong, Y. Zhou, S. Ramanathan, *Epitaxial variants of VO<sub>2</sub> thin films on complex oxide single crystal substrates with 3m surface symmetry*, J. Cryst. Growth **364**, 74 (2013)
- [89] Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan, *Metal-insulator transition characteristics of VO<sub>2</sub> thin films grown on Ge(100) single crystals*, J. Appl. Phys. **108**, 073708 (2010)
- [90] G. Beydaghyan, V. Basque, P. V. Ashrit, *High contrast thermochromic switching in vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) thin films deposited on indium tin oxide substrates*, Thin Solid Films **522**, 204 (2012)
- [91] Y. Zhou, S. Ramanathan, *Heteroepitaxial VO<sub>2</sub> thin films on GaN: Structure and metal-insulator transition characteristics*, J. Appl. Phys. **112**, 074114 (2012)
- [92] R. Molaei, M. R. Bayati, J. Narayan, *Thin film epitaxy and near bulk semiconductor to metal transition in VO<sub>2</sub>/NiO/YSZ/Si(100) heterostructures*, J. Mater. Res. **27**, 3103 (2012)
- [93] R. Bayati, R. Molaei, F. Wu, J. Narayan, S. Yarmolenko, *Dependence of semiconductor to metal transition of VO<sub>2</sub>(011)/NiO{100}/MgO{100}/TiN{100}/Si{100} heterostructures on thin film epitaxy and nature of strain*, J. Am. Ceram. Soc. **98**, 1201 (2015)
- [94] F. Béteille, J. Livage, *Optical switching in VO<sub>2</sub> thin films*, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 915 (1998)
- [95] C. Tang, P. Georgopoulos, M. E. Fine, J. B. Cohen, M. Nygren, G. S. Knapp, A. Aldred, *Local atomic and electronic arrangements in W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B **31**, 1000 (1985)
- [96] C. J. Patridge, L. Whittaker, B. Ravel, S. Banerjee, *Elucidating the influence of local structure perturbations on the metal-insulator transitions of V<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanowires: Mechanistic insights from an x-ray absorption spectroscopy study*, J. Phys. Chem. C **116**, 3728 (2012)
- [97] P. Jin, S. Nakao, S. Tanemura, *Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing*, Thin Solid Films **324**, 151 (1998)
- [98] K. Shibuya, M. Kawasaki, Y. Tokura, *Metal-insulator transition in epitaxial V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.33) thin films*, Appl. Phys. Lett. **96**, 022102 (2010)
- [99] C. Piccirillo, R. Binions, I. P. Parkin, *Nb-doped VO<sub>2</sub> thin films prepared by aerosol-assisted chemical vapour deposition*, Eur. J. Inorg. Chem. 4050 (2007)
- [100] Z. P. Wu, A. Miyashita, S. Yamamoto, H. Abe, I. Nashiyama, K. Narumi, H. Naramoto, *Molybdenum substitutional doping and its effect on phase transition properties in single crystalline vanadium dioxide thin film*, J. Appl. Phys. **86**, 53111 (1999)
- [101] M. Ghedira, H. Vincent, M. Marezio, J. C. Launay, *Structural aspects of the metal-insulator transitions in V<sub>0.985</sub>Al<sub>0.015</sub>O<sub>2</sub>*, J. Solid State Chem. **22**, 423 (1977)
- [102] W. Brückner, U. Gerlach, W. Moldenhauer, H.-P. Brückner, B. Thuss, H. Oppermann, E. Wolf, I. Storbeck, *Metal-nonmetal transition in Fe- and Al-doped VO<sub>2</sub>*, J. Phys. Colloques **37**, C4-63 (1976)

- [103] K. A. Khan, C. G. Granqvist, *Thermochromic sputter-deposited vanadium dioxide oxyfluoride coatings with low luminous absorptance*, Appl. Phys. Lett. **55**, 4 (1989)
- [104] W. Zhang, K. Wang, L. Fan, L. Liu, P. Guo, C. Zou, J. Wang, H. Qian, K. Ibrahim, W. Yan, F. Xu, Z. Wu, *Hole carriers doping effect on the metal-insulator transition of N-incorporated vanadium dioxide thin films*, J. Phys. Chem. C **118**, 12837 (2014)
- [105] J. Wei, H. Ji, W. Guo, A. H. Nevidomskyy, D. Natelson, *Hydrogen stabilization of metallic vanadium dioxide in single-crystal nanobeams*, Nat. Nanotechnol. **7**, 357 (2012)
- [106] J. J. Zhang, H. Y. He, Y. Xie, B. C. Pan, *Boron-tuning transition temperature of vanadium dioxide from rutile to monoclinic phase*, J. Chem. Phys. **141**, 194707 (2014)
- [107] J. J. Zhang, H. Y. He, Y. Xie, B. C. Pan, *Giant reduction of the phase transition temperature for beryllium doped VO<sub>2</sub>*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 4687 (2013)
- [108] J. M. Reyes, M. Sayer, R. Chen, *Transport properties of tungsten-doped VO<sub>2</sub>*, Can. J. Phys. **54**, 408 (1976)
- [109] J. Shi, S. Zhou, B. You, L. Wu, *Preparation and thermochromic properties of tungsten-doped vanadium dioxide particles*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **91**, 1856 (2007)
- [110] T.-L. Wu, L. Whittaker, S. Banerjee, G. Sambandamurthy, *Temperature and voltage driven tunable metal-insulator transition in individual W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> nanowires*, Phys. Rev. B **83**, 073101 (2011)
- [111] L. Whittaker, T.-L. Wu, C. J. Patridge, G. Sambandamurthy, S. Banerjee, *Distinctive finite size effects on the phase diagram and metal-insulator transitions of tungsten-doped vanadium(IV) oxide*, J. Mater. Chem. **21**, 5580 (2011)
- [112] X. He, Y. Zeng, X. Xu, C. Gu, F. Chen, B. Wu, C. Wang, H. Xing, X. Chen, J. Chu, *Orbital change manipulation metal-insulator transition temperature in W-doped VO<sub>2</sub>*, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 11638 (2015)
- [113] J. M. Booth, P. S. Casey, *Anisotropic structure deformation in the VO<sub>2</sub> metal-insulator transition*, Phys. Rev. Lett. **103**, 086402 (2009)
- [114] Y. Wu, L. Fan, W. Huang, S. Chen, S. Chen, F. Chen, C. Zou, Z. Wu, *Depressed transition temperature of W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: Mechanistic insights from the x-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 17705 (2014)
- [115] Y. Wu, L. Fan, Q. Liu, S. Chen, W. Huang, F. Chen, G. Liao, C. Zou, Z. Wu, *Decoupling the lattice distortion and charge doping effects on the phase transition behavior of VO<sub>2</sub> by titanium (Ti<sup>4+</sup>) doping*, Sci. Rep. **5**, 9328 (2015)
- [116] X. Li, A. Gloter, A. Zobelli, H. Gou, X. Cao, P. Jin, C. Colliex, *Direct evidence of tungsten clustering in W<sub>0.02</sub>V<sub>0.98</sub>O<sub>2</sub> thin films and its effect on the metal-to-insulator transition*, Acta Mater. **80**, 16 (2014)

- [117] H. Asayesh-Ardakani, A. Nie, P. M. Marley, Y. Zhu, P. J. Phillips, S. Singh, F. Mashayek, G. Sambandamurthy, K. Low, R. F. Klie, S. Banerjee, G. M. Odegard, R. Shahbazian-Yassar, *Atomic origins of monoclinic-tetragonal (rutile) phase transition in doped VO<sub>2</sub> nanowires*, Nano Lett. **15**, 7179 (2015)
- [118] H. M. Smith, A. F. Turner, *Vacuum deposited thin films using a ruby laser*, Appl. Opt. **4**, 147 (1965)
- [119] C. K. N. Patel, *Interpretation of CO<sub>2</sub> optical maser experiments*, Phys. Rev. Lett. **12**, 588 (1964)
- [120] J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert, *Laser oscillations in Nb-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets*, Appl. Phys. Lett. **4**, 182 (1964)
- [121] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M. Croft, *Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T<sub>c</sub> bulk material*, Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987)
- [122] I. Takeuchi, H. Chang, C. Gao, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, R. P. Sharma, M. J. Downes, T. Venkatesan, *Combinatorial synthesis and evaluation of epitaxial ferroelectric device libraries*, Appl. Phys. Lett. **73**, 894 (1998)
- [123] R. Nechache, C. Harnagea, A. Pigolet, F. Normandin, T. Veres, L.-P. Carignan, D. Ménard, *Growth, structure, and properties of epitaxial thin films of first-principles predicted multiferroic Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub>*, Appl. Phys. Lett. **89**, 102902 (2006)
- [124] D. P. Norton, *Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials*, Mater. Sci. Eng. R **43**, 139 (2004)
- [125] R. K. Singh, J. Narayan, *Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model*, Phys. Rev. B **41**, 8843 (1990)
- [126] M. von Allmen, A. Blatter, *Laser-Beam Interactions with Materials* (Springer, 1998)
- [127] S. Amoruso, *Modeling of UV pulsed-laser ablation of metallic targets*, Appl. Phys. A **69**, 323 (1999)
- [128] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (Springer, 2014)
- [129] F. C. Tompkins, *Chemisorption of Gases on Metals* (Academic Press, 1978)
- [130] F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *One-dimensional dislocations. I. Static theory*, Proc. R. Soc. Lond. A **198**, 205 (1949)
- [131] M. Volmer, A. Weber, *Keimbildung in übersättigten gebilden*, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **119**, 277 (1926)

- [132] I. N. Stranski, L. Krastanov, *Zur theorie der orientierten ausscheidung von ionenkristallen aufeinander*, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien **146**, 797 (1938)
- [133] D. H. A. Blank, G. J. H. M. Rijnders, G. Koster, H. Rogalla, *A new approach in layer-by-layer growth of oxide materials by pulsed laser deposition*, J. Electroceram. **4**, 311 (2000)
- [134] K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, K. Endo, *Relationship between composition and surface morphology in YBCO films deposited by large-area PLD*, Physica C **412**, 1286 (2004)
- [135] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (Wiley, 2007)
- [136] E. Irissou, F. Laplante, S. Garbarino, M. Chaker, D. Guay, *Structural and electrochemical characterization of metastable PtAu bulk and surface alloys prepared by crossed-beam pulsed laser deposition*, J. Phys. Chem. C **114**, 2192 (2010)
- [137] V. Craciun, D. Craciun, J. Perriere, I. W. Boyd, *Droplet formation during extended time pulsed laser deposition of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  thin layers*, J. Appl. Phys. **85**, 3310 (1999)
- [138] E. V. Pechen, A. V. Varlashkin, S. I. Krasnosvobodtsev, B. Brunner, K. F. Renk, *Pulsed-laser deposition of smooth high- $T_c$  superconducting films using a synchronous velocity filter*, Appl. Phys. Lett. **66**, 2292 (1995)
- [139] B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer, G. Saemann-Ischenko, *Off-axis laser deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  thin films*, Appl. Phys. Lett. **61**, 3178 (1992)
- [140] S. V. Gaponov, A. A. Gudkov, A. A. Fraerman, *Processes occurring in an erosion plasma during laser vacuum deposition of films. III. Condensation in gas flows during laser vaporization of materials*, Sov. Phys. Tech. Phys. **27**, 1130 (1982)
- [141] R. García, R. Pérez, *Dynamic atomic force microscopy methods*, Surf. Sci. Rep. **47**, 197 (2002)
- [142] F. M. Smits, *Measurement of sheet resistivities with the four-point probe*, Bell Syst. Tech. J. **37**, 711 (1958)
- [143] R. H. French, *Electronic band structure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , with comparison to AlON and AlN*, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 477 (1990)
- [144] M. Lucht, M. Lerche, H.-C. Wille, Yu. V. Shvyd'ko, H. D. Rüter, E. Gerdau, P. Becker, *Precise measurement of the lattice parameters of sapphire in the temperature range 4.5 K – 250 K using the Mössbauer wavelength standard*, J. Appl. Cryst. **36**, 1075 (2003)
- [145] S. Geller, V. B. Bala, *Crystallographic studies of perovskite-like compounds. II. Rare earth aluminates*, Acta Cryst. **9**, 1019 (1956)
- [146] S. Bueble, K. Knorr, E. Brecht, W. W. Schmahl, *Influence of the ferroelastic twin domain structure on the  $\{100\}$  surface morphology of  $\text{LaAlO}_3$  HTSC substrates*, Surf. Sci. **400**, 345 (1998)

- [147] J. Krupka, R. J. Geyer, M. Kuhn, J. H. Hinken, *Dielectric properties of single crystals of  $Al_2O_3$ ,  $LaAlO_3$ ,  $NdGaO_3$ ,  $SrTiO_3$ , and  $MgO$  at cryogenic temperatures*, IEEE Trans. Microw. Theory Techn. **42**, 1886 (1994)
- [148] T. Busani, R. A. B. Devine, *Molecular volume and electronic and vibrational polarizabilities for amorphous  $LaAlO_3$* , J. Appl. Phys. **96**, 6642 (2004)
- [149] M. Schall, M. Walther, P. Uhd Jepsen, *Fundamental and second-order phonon processes in  $CdTe$  and  $ZnTe$* , Phys. Rev. B **64**, 094301 (2001)
- [150] R. A. Kaindl, M. A. Carnahan, D. Hägele, R. Lövenich, D. S. Chemla, *Ultrafast terahertz probes of transient conducting and insulating phases in an electron-hole gas*, Nature **423**, 734 (2003)
- [151] B. E. Cole, J. B. Williams, B. T. King, M. S. Sherwin, C. R. Stanley, *Coherent manipulation of semiconductor quantum bits with terahertz radiation*, Nature **401**, 60 (2001)
- [152] R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, A. Leitenstorfer, *How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an electron-hole plasma*, Nature **414**, 286 (2001)
- [153] D. G. Cooke, A. N. MacDonald, A. Hryciw, J. Wang, Q. Li, A. Meldrum, F. A. Hegmann, *Transient terahertz conductivity in photoexcited silicon nanocrystal films*, Phys. Rev. B **73**, 193311 (2006)
- [154] M. van Exter, D. Grischkowsky, *Optical and electronic properties of doped silicon from 0.1 to 2 THz*, Appl. Phys. Lett. **56**, 1694 (1990)
- [155] D. H. Auston, K. P. Cheung, P. R. Smith, *Picosecond photoconducting Hertzian dipoles*, Appl. Phys. Lett. **45**, 284 (1984)
- [156] M. B. Ketchen, D. Grischkowsky, T. C. Chen, C.-C. Chi, I. N. Duling, III, N. J. Halas, J.-M. Halbout, J. A. Kash, G. P. Li, *Generation of subpicosecond electrical pulses on coplanar transmission lines*, Appl. Phys. Lett. **48**, 751 (1986)
- [157] D. H. Auston, *Subpicosecond electro-optic shock waves*, Appl. Phys. Lett. **43**, 713 (1983)
- [158] M. Birnbaum, T. Stocker, *Giant pulse laser operation with semiconductor mirrors*, IEEE J. Quantum Elect. **2**, 184 (1966)
- [159] Q. Wu, X.-C. Zhang, *Ultrafast electro-optic field sensors*, Appl. Phys. Lett. **68**, 1604 (1996)
- [160] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3<sup>rd</sup> edition (Wiley, 2007)
- [161] P. U. Jepsen, R. H. Jacobsen, S. R. Keiding, *Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas*, J. Opt. Soc. Am. B **13**, 2424 (1996)

- [162] B. Ferguson, X.-C. Zhang, *Materials for terahertz science and technology*, Nat. Mater. **1**, 26 (2002)
- [163] F. Miyamura, Y. Saito, K. Yamamoto, T. Furuya, S. Nishizawa, M. Tani, *Dependence of emission of terahertz radiation on geometrical parameters of dipole photoconductive antennas*, Appl. Phys. Lett. **96**, 211104 (2010)
- [164] P. R. Smith, D. H. Auston, M. C. Nuss, *Subpicosecond photoconducting dipole antennas*, IEEE J. Quantum Elect. **24**, 255 (1988)
- [165] P. Gu, M. Tani, *Terahertz Optoelectronics*, K. Sakai, (Ed.), *Topics in Applied Physics* **97**, 63 (Springer, 2005)
- [166] T. Löffler, T. Hahn, M. Thomson, F. Jacob, H. Roskos, *Large-area electro-optic ZnTe terahertz emitters*, Opt. Exp. **13**, 5353 (2005)
- [167] A. Rice, Y. Jin, X. F. Ma, X. C. Zhang, D. Bliss, J. Larkin, M. Alexander, *Terahertz optical rectification from <110> zinc-blende crystals*, Appl. Phys. Lett. **64**, 1324 (1994)
- [168] S. Kono, M. Tani, K. Sakai, *Ultrabroadband photoconductive detection: Comparison with free-space electro-optic sampling*, Appl. Phys. Lett. **79**, 898 (2001)
- [169] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics* (Wiley, 1974)
- [170] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films* (Dover, 1991)
- [171] F. Gao, G. L. Carr, C. D. Porter, D. B. Tanner, G. P. Williams, C. J. Hirschmugl, B. Dutta, X. D. Wu, S. Etemad, *Far-infrared transmittance and reflectance studies of oriented  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  thin films*, Phys. Rev. B **54**, 700 (1996)
- [172] M. Dressel, G. Grüner, *Electrodynamics of Solids* (Cambridge, 2002)
- [173] R. Glover, M. Tinkham, *Conductivity of superconducting films for photon energies between 0.3 and 40  $kT_c$* , Phys. Rev. **108**, 243 (1957)
- [174] M. Tinkham, *Energy gap interpretation of experiments on infrared transmission through superconducting films*, Phys. Rev. **104**, 845 (1956)
- [175] J. Lloyd-Hughes, T.-I. Jeon, *A review of the terahertz conductivity of bulk and nano-materials*, J. Infrared Milli. Terahz. Waves **33**, 871 (2012)
- [176] J. F. O'Hara, W. Withayachumnankul, I. Al-Naib, *A review on thin-film sensing with terahertz waves*, J. Infrared Milli. Terahz. Waves **33**, 245 (2012)
- [177] P. F. Henning, C. C. Homes, S. Maslov, G. L. Carr, D. N. Basov, B. Nikolic, M. Strongin, *Infrared studies of the onset of conductivity in ultrathin Pb films*, Phys. Rev. Lett. **83**, 4880 (1999)

- [178] M. Walther, D. G. Cooke, C. Sherstan, M. Hajar, M. R. Freeman, F. A. Hegmann, *Terahertz conductivity of thin gold films at the metal-insulator percolation transition*, Phys. Rev. B **76**, 125408 (2007)
- [179] P. U. Jepsen, B. M. Fischer, A. Thoman, H. Helm, J. Y. Suh, R. Lopez, R. F. Haglund, Jr., *Metal-insulator phase transition in VO<sub>2</sub> thin film observed with terahertz spectroscopy*, Phys. Rev. B **74**, 205103 (2006)
- [180] P. Mandal, A. Speck, C. Ko, S. Ramanathan, *Terahertz spectroscopy studies on epitaxial vanadium dioxide thin films across the metal-insulator transition*, Opt. Lett. **36**, 1927 (2011)
- [181] J. Lourembam, A. Srivastava, C. La-o-vorakiat, H. Rotella, T. Venkatesan, E. E. M. Chia, *New insights into the diverse electronic phases of a novel vanadium dioxide polymorph: A terahertz spectroscopy study*, Sci. Rep. **5**, 9182 (2015)
- [182] T.-I. Jeon, D. Grischkowsky, *Nature of conduction in doped silicon*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1106 (1997)
- [183] M. C. Beard, G. M. Turner, C. A. Schmuttenmaer, *Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy*, Phys. Rev. B **62**, 15764 (2000)
- [184] T. L. Cocker, L. V. Titova, S. Fourmaux, H.-C. Bandulet, D. Brassard, J.-C. Kieffer, M. A. El Khakani, F. A. Hegmann, *Terahertz conductivity of the metal-insulator transition in a nanogranular VO<sub>2</sub> film*, Appl. Phys. Lett. **97**, 221905 (2010)
- [185] H. Ahn, Y.-P. Ku, Y.-C. Wang, C.-H. Chuang, S. Gwo, C.-L. Pan, *Terahertz spectroscopic study of vertically aligned InN nanorods*, Appl. Phys. Lett. **91**, 163105 (2007)
- [186] A. Thoman, A. Kern, H. Helm, M. Walther, *Nanostructured gold films as broadband terahertz antireflection coatings*, Phys. Rev. B **77**, 195405 (2008)
- [187] N. Smith, *Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity*, Phys. Rev. B **64**, 155106 (2001)
- [188] D. Mayou, *Generalized Drude formula for the optical conductivity of quasicrystals*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1290 (2000)
- [189] H. Němec, P. Kužel, V. Sundström, *Far-infrared response of free charge carriers localized in semiconductor nanoparticles*, Phys. Rev. B **79**, 115309 (2009)
- [190] M. C. Nuss, D. H. Auston, F. Capasso, *Direct subpicosecond measurement of carrier mobility of photoexcited electrons in gallium arsenide*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2355 (1987)
- [191] C. A. Schmuttenmaer, *Exploring dynamics in the far-infrared with terahertz spectroscopy*, Chem. Rev. **104**, 1759 (2004)
- [192] R. A. Kaindl, M. A. Carnahan, D. S. Chemla, S. Oh, J. N. Eckstein, *Dynamics of Cooper pair formation in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>*, Phys. Rev. B **72**, 060510 (2005)

- [193] J. Shan, F. Wang, E. Knoesel, M. Bonn, T. F. Heinz, *Measurement of the frequency-dependent conductivity in sapphire*, Phys. Rev. Lett. **90**, 247401 (2003)
- [194] M. C. Beard, G. M. Turner, C. A. Schmuttenmaer, *Size-dependent photoconductivity in CdSe nanoparticles as measured by time-resolved terahertz spectroscopy*, Nano Lett. **2**, 983 (2002)
- [195] G. M. Turner, M. C. Beard, C. A. Schmuttenmaer, *Carrier localization and cooling in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide*, J. Phys. Chem. B **106**, 11716 (2002)
- [196] M. C. Beard, G. M. Turner, J. E. Murphy, O. I. Micic, M. C. Hanna, A. J. Nozik, C. A. Schmuttenmaer, *Electronic coupling in InP nanoparticle arrays*, Nano Lett. **3**, 1695 (2003)
- [197] R. P. Prasankumar, A. Scopatz, D. J. Hilton, A. J. Taylor, R. D. Averitt, J. M. Zide, A. C. Gossard, *Carrier dynamics in self-assembled ErAs nanoislands embedded in GaAs measured by optical-pump terahertz-probe spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **86**, 201107 (2005)
- [198] T. I. Jeon, K. J. Kim, C. Kang, I. H. Maeng, J. H. Son, K. H. An, J. Y. Lee, Y. H. Lee, *Optical and electrical properties of preferentially anisotropic single-walled carbon-nanotube films in terahertz region*, J. Appl. Phys. **95**, 5736 (2004)
- [199] G. L. Dakovski, B. Kubera, S. Lan, J. Shan, *Finite pump-beam-size effects in optical pump-terahertz probe spectroscopy*, J. Opt. Soc. Am. B **23**, 139 (2006)
- [200] D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques, J.-C. Kieffer, M. A. El Khakani, *Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO<sub>2</sub> thin films*, Appl. Phys. Lett. **87**, 051910 (2005)
- [201] X. Tan, T. Yao, R. Long, Z. Sun, Y. Feng, H. Cheng, X. Yuan, W. Zhang, Q. Liu, C. Wu, Y. Xie, S. Wei, *Unraveling metal-insulator transition mechanism of VO<sub>2</sub> triggered by tungsten doping*, Sci. Rep. **2**, 466 (2012)
- [202] V. Melnik, I. Khatsevych, V. Kladko, A. Kuchuk, V. Nikirin, B. Romanyuk, *Low-temperature method for thermochromic high ordered VO<sub>2</sub> phase formation*, Mater. Lett. **68**, 215 (2012)
- [203] Z. Wu, E. López, S. V. Buldyrev, L. A. Braunstein, S. Havlin, H. E. Stanley, *Current flow in random resistor networks: The role of percolation in weak and strong disorder*, Phys. Rev. E **71**, 045101 (2005)
- [204] A. K. Sarychev, V. M. Shalaev, *Electromagnetic field fluctuations and optical nonlinearities in metal-dielectric composites*, Phys. Rep. **335**, 275 (2000)
- [205] J. Y. Suh, R. Lopez, L. C. Feldman, R. F. Haglund, Jr., *Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO<sub>2</sub> nanoparticles and thin films*, J. Appl. Phys. **96**, 1209 (2004)
- [206] J. L. Tissot, *Infrared detection with uncooled sensors*. Infrared Phys. & Technol. **46**, 147 (2004)

- [207] R. Ciupa, A. Rogalski, *Performance limitations of photon and thermal infrared detectors*, Opto-Electr. Rev. **5**, 257 (1997)
- [208] N. Fieldhouse, S. M. Pursel, M. W. Horn, S. S. N. Bharadwaja, *Electrical properties of vanadium oxide thin films for bolometer applications: Processed by pulse dc sputtering*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 055408 (2009)
- [209] A. Rogalski, *History of infrared detectors*, Opto-Electr. Rev. **20**, 279 (2012)
- [210] B. Wang, J. Lai, H. Li, H. Hu, S. Chen, *Nanostructured vanadium oxide thin film with high TCR at room temperature for microbolometer*, Infrared Phys. & Technol. **57**, 8 (2013)
- [211] M. Kohin, N. Butler, *Performance limits of uncooled VO<sub>x</sub> microbolometer focal plane arrays*, Proc. of SPIE **5406**, 447 (2004)
- [212] F. Niklaus, C. Vieider, H. Jakobsen, *MEMS-based uncooled infrared bolometer arrays – A review*, Proc. of SPIE **6836**, D-1 (2007)
- [213] Y. H. Han, K. T. Kim, H. J. Shin, S. Moon, I. H. Choi, *Enhanced characteristics of an uncooled microbolometer using vanadium-tungsten oxide as a thermochromic material*, Appl. Phys. Lett. **86**, 254101 (2005)
- [214] B. D. Gauntt, E. C. Dickey, M. W. Horn, *Stoichiometry and microstructural effects on electrical conduction in pulsed dc sputtered vanadium oxide thin films*, J. Mater. Res. **24**, 1590 (2009)
- [215] J. Li, B. D. Gauntt, E.C. Dickey, *Microtwinning in highly nonstoichiometric VO<sub>x</sub> thin films*, Acta Mater. **58**, 5009 (2010)
- [216] R. T. Rajendra Kumar, B. Karunagaran, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, P. Manoravi, M. Joseph, V. Gopal, *Study of a pulsed laser deposited vanadium oxide based microbolometer array*, Smart Mater. Struct. **12**, 188 (2003)
- [217] R. H. Chen, Y. L. Jiang, B. Z. Li, *Influence of post-annealing on resistivity of VO<sub>x</sub> thin film*, IEEE Electron Device Lett. **35**, 780 (2014)
- [218] Y. Lv, M. Hu, M. Wu, Z. Liu, *Preparation of vanadium oxide thin films with high temperature coefficient of resistance by facing targets d.c. reactive sputtering and annealing process*, Surf. Coat. Technol. **201**, 4969 (2007)
- [219] N. J. Podraza, B. D. Gauntt, M. A. Motyka, E. C. Dickey, M. W. Horn, *Electrical and optical properties of sputtered amorphous vanadium oxide thin films*, J. Appl. Phys. **111**, 073522 (2012)
- [220] E. M. Smith, J. C. Ginn, A. P. Warren, C. J. Long, D. Panjwani, R. E. Peale, D. J. Shelton, *Linear bolometer array using high TCR VO<sub>x</sub>-Au film*, Proc. SPIE **9070**, 90701Z (2014)
- [221] P. W. Nugent, J. A. Shaw, N. J. Pust, *Correcting for focal-plane-array temperature dependence in microbolometer infrared cameras lacking thermal stabilization*, Opt. Eng. **52**(6), 061304 (2013)

- [222] P. Jin, K. Yoshimura, S. Tanemura, *Dependence of microstructure and thermochromism on substrate temperature for sputter-deposited VO<sub>2</sub> epitaxial films*, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1113 (1997)
- [223] R. Lopez, L. C. Feldman, R. F. Haglund, Jr., *Size-dependent optical properties of VO<sub>2</sub> nanoparticle arrays*, Phys. Rev. Lett. **93**, 177403 (2004)
- [224] A. A. Bugayev, M. C. Gupta, *Femtosecond holographic interferometry for studies of semiconductor ablation using vanadium dioxide films*, Opt. Lett. **28**, 1463 (2003)
- [225] C. Petit, J. M. Frigerio, M. Goldmann, *Hysteresis of the metal-insulator transition of VO<sub>2</sub>; Evidence of the influence of microscopic texturation*, J. Phys. Condens. Matter **11**, 3259 (1999)
- [226] F. Cardillo Case, *Modifications in the phase transition properties of predeposited VO<sub>2</sub> films*, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 1509 (1984)
- [227] E. Kusano, J. A. Theil, *Effects of microstructure and nonstoichiometry on electrical properties of vanadium dioxide thin films*, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1314 (1989)
- [228] M. B. Sahana, G. N. Subbanna, S. A. Shivashankar, *Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO<sub>2</sub> deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **92**, 6495 (2002)
- [229] B. Viswanath, C. Ko, Z. Yang, S. Ramanathan, *Geometric confinement effects on the metal-insulator transition temperature and stress relaxation in VO<sub>2</sub> thin films grown on silicon*, J. Appl. Phys. **109**, 063512 (2011)
- [230] Y. Zhao, C. Chen, X. Pan, Y. Zhu, M. Holtz, A. Bernussi, Z. Fan, *Tuning the properties of VO<sub>2</sub> thin films through growth temperature for infrared and terahertz modulation applications*, J. Appl. Phys. **114**, 113509 (2013)
- [231] S. Lysenko, V. Vikhnin, A. Rua, F. Fernandez, H. Liu, *Critical behavior and size effects in light-induced transition of nanostructured VO<sub>2</sub> films*, Phys. Rev. B **82**, 205425 (2010)
- [232] W. Fan, J. Cao, J. Seidel, Y. Gu, J. W. Yim, C. Barrett, K. M. Yu, J. Ji, R. Ramesh, L. Q. Chen, J. Wu, *Large kinetic asymmetry in the metal-insulator transition nucleated at localized and extended defects*, Phys. Rev. B **83**, 235102 (2011)
- [233] M. Tonouchi, *Cutting-edge terahertz technology*, Nat. Photonics **1**, 97 (2007)
- [234] N. I. Zheludev, Y. S. Kivshar, *From metamaterials to metadevices*, Nat. Mater. **11**, 917 (2012)
- [235] L. L. Fan, Y. F. Wu, C. Si, C. W. Zou, Z. M. Qi, L. B. Li, G. Q. Pan, Z. Y. Wu, *Oxygen pressure dependent VO<sub>2</sub> crystal film preparation and the interfacial epitaxial growth study*, Thin Solid Films **520**, 6124 (2012)

- [236] B. N. Masina, S. Lafane, L. Wu, A. A. Akande, B. Mwakikunga, S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, A. Forbes, *Phase-selective vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) nanostructured thin films by pulsed laser deposition*, J. Appl. Phys. **118**, 165308 (2015)
- [237] E. Hryha, E. Rutqvist, L. Nyborg, *Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS*, Surf. Interface. Anal. **44**, 1022 (2012)
- [238] J. A. Thornton, *High rate thick film growth*, Annu. Rev. Mater. Sci. **7**, 239 (1977)
- [239] R. Eguchi, T. Yokoya, T. Kiss, Y. Ueda, S. Shin, *Angle-resolved photoemission study of the mixed valence oxide V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>: Quasi-one-dimensional electronic structure and its change across the metal-insulator transition*, Phys. Rev. B **65**, 205124 (2002)
- [240] K. Appavoo, D. Y. Lei, Y. Sonnefraud, B. Wang, S. T. Pantelides, S. A. Maier, R. F. Haglund Jr., *Role of defects in the phase transition of VO<sub>2</sub> nanoparticles probed by plasmon resonance spectroscopy*, Nano Lett. **12**, 780 (2012)
- [241] G. Karaoglan-Bebek, M. N. F. Hoque, M. Holtz, Z. Fan, A. A. Bernussi, *Continuous tuning of W-doped VO<sub>2</sub> optical properties for terahertz analog applications*, Appl. Phys. Lett. **105**, 201902 (2014)
- [242] D. R. Smith, J. B. Pendry, M. C. K. Wiltshire, *Metamaterials and negative refractive index*, Science **305**, 788 (2004)
- [243] S. Zhang, W. Fan, N. C. Panoiu, K. J. Malloy, R. M. Osgood, S. R. J. Brueck, *Experimental demonstration of near-infrared negative-index metamaterials*, Phys. Rev. Lett. **95**, 137404 (2005)
- [244] R. A. Shelby, D. R. Smith, S. Schultz, *Experimental verification of a negative index of refraction*, Science **292**, 77 (2001)
- [245] J. B. Pendry, D. Schurig, D. R. Smith, *Controlling electromagnetic fields*, Science **312**, 1780 (2006)
- [246] Z. Liu, H. Lee, Y. Xiong, C. Sun, X. Zhang, *Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects*, Science **315**, 1686 (2007)
- [247] H.-T. Chen, W. J. Padilla, M. J. Cich, A. K. Azad, R. D. Averitt, A. J. Taylor, *A metamaterial solid-state terahertz phase modulator*, Nat. Phot. **3**, (2009) 148
- [248] Y. H. Fu, A. Q. Liu, W. M. Zhu, X. M. Zhang, D. P. Tsai, J. B. Zhang, T. Mei, J. F. Tao, H. C. Guo, X. H. Zhang, J. H. Teng, N. I. Zheludev, G. Q. Lo, D. L. Kwong, *A micromachined reconfigurable metamaterial via reconfiguration of asymmetric split-ring resonators*, Adv. Funct. Mater. **21**, 3589 (2011)
- [249] K. Fuchi, A. R. Diaz, E. J. Rothwell, R. O. Ouedraogo, J. Tang, *An origami tunable metamaterial*, J. Appl. Phys. **111**, 084905 (2012)

- [250] K. Takano, F. Miyamaru, K. Akiyama, H. Miyazaki, M. W. Takeda, Y. Abe, Y. Tokuda, H. Ito, M. Hangyo, *Crossover from capacitive to inductive electromagnetic responses in near self-complementary metallic checkerboard patterns*, *Opt. Express* **22**, 24787 (2014)
- [251] M. A. Kats, R. Blanchard, S. Zhang, P. Genevet, C. Ko, S. Ramanathan, F. Capasso, *Vanadium dioxide as a natural disordered metamaterial: Perfect thermal emission and large broadband negative differential thermal emittance*, *Phys. Rev. X* **3**, 041004 (2013)
- [252] H. W. Liu, L. M. Wong, S. J. Wang, S. H. Tang, X. H. Zhang, *Effect of oxygen stoichiometry on the insulator-metal phase transition in vanadium oxide thin films studied using optical pump-terahertz probe spectroscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 151908 (2013)
- [253] A. Pashkin, C. Kübler, H. Ehrke, R. Lopez, A. Halabica, R. F. Haglund, Jr., R. Huber, A. Leitenstorfer, *Ultrafast insulator-metal phase transition in VO<sub>2</sub> studied by multiterahertz spectroscopy*, *Phys. Rev. B* **83**, 195120 (2011)
- [254] M. Mao, W.-X. Huang, Y.-X. Zhang, J.-Z. Yan, Y. Luo, Q.-W. Shi, J.-H. Cai, *Study on phase transition property of tungsten-doped vanadium dioxide thin film at terahertz range*, *J. Inorg. Mater.* **27**, 891 (2012)
- [255] Y. Zhu, Y. Zhao, M. Holtz, Z. Fan, A. A. Bernussi, *Effect of substrate orientation on terahertz optical transmission through VO<sub>2</sub> thin films and application to functional antireflection coatings*, *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, 2373 (2012)
- [256] D. Ruzmetov, D. Heiman, B. Clafin, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, *Hall carrier density and magnetoresistance measurements in thin-film vanadium dioxide across the metal-insulator transition*, *Phys. Rev. B* **79**, 153107 (2009)
- [257] H. S. Choi, J. S. Ahn, J. H. Jung, T. W. Noh, D. H. Kim, *Mid-infrared properties of a VO<sub>2</sub> film near the metal-insulator transition*, *Phys. Rev. B* **54**, 4621 (1996)
- [258] J. B. Pendry, A. J. Holden, W. J. Stewart, I. Youngs, *Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures*, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4773 (1996)
- [259] B. G. Chae, H. T. Kim, *Effects of W doping on the metal-insulator transition in vanadium dioxide film*, *Physica B* **405**, 663 (2010)
- [260] F. Fan, Y. Hou, Z. W. Jiang, X. H. Wang, S. J. Chang, *Terahertz modulator based on insulator-metal transition in photonic crystal waveguide*, *Appl. Opt.* **51**, 4589 (2012)
- [261] H. W. Liu, L. M. Wong, S. J. Wang, S. H. Tang, X. H. Zhang, *Ultrafast insulator-metal phase transition in vanadium dioxide studied using optical pump-terahertz probe spectroscopy*, *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 415604 (2012)
- [262] M. Nakajima, N. Takubo, Z. Hiroi, Y. Ueda, T. Suemoto, *Photoinduced metallic state in VO<sub>2</sub> probed by the terahertz pump-probe spectroscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011907 (2008)
- [263] Y. Xiao, Z. H. Zhai, Q. W. Shi, L. G. Zhu, J. Li, W. X. Huang, F. Yue, Y. Y. Hu, Q. X. Peng, Z. R. Li, *Ultrafast terahertz modulation characteristics of tungsten doped vanadium dioxide*

*nanogranular film revealed by time-resolved terahertz spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **107**, 031906 (2015)

[264] J. Hebling, *Derivation of the pulse front tilt caused by angular dispersion*, Opt. Quant. Electron. **28**, 1759 (1996)

[265] X. Xue, M. Jiang, G. Li, X. Lin, G. Ma, P. Jin, *Photoinduced insulator-metal phase transition and the metallic phase propagation in VO<sub>2</sub> films investigated by time-resolved terahertz spectroscopy*, J. Appl. Phys. **114**, 193506 (2013)

[266] H. A. Wheeler, *Formulas for the skin effect*, Proc. IRE **30**, 412 (1942)

[267] A. Srivastava, H. Rotella, S. Saha, B. Pal, G. Kalon, S. Mathew, M. Motapothula, M. Dykas, P. Yang, E. Okunishi, D. D. Sarma, T. Venkatesan, *Selective growth of single phase VO<sub>2</sub>(A, B, and M) polymorph thin films*, APL Mater. **3**, 026101 (2015)

[268] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Metal-insulator transitions*, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998)

[269] D. Basov, N. Averitt, R. D. van der Marel, M. Dressel, K. Haule, *Electrodynamics of correlated electron materials*, Rev. Mod. Phys. **83**, 471 (2011)

[270] C. Wu, H. Wei, B. Ning, Y. Xie, *New vanadium oxide nanostructures: Controlled synthesis and their smart electrical switching properties*, Adv. Mater. **22**, 1972 (2010)

[271] L. Mai, Q. Wei, Q. An, X. Tian, Y. Zhao, X. Xu, L. Xu, L. Chang, Q. Zhang, *Nanoscroll buffered hybrid nanostructural VO<sub>2</sub> (B) cathodes for high-rate and long-life lithium storage*, Adv. Mater. **25**, 2969 (2013)

[272] K. Appavoo, B. Wang, N. F. Brady, M. Seo, J. Nag, R. P. Prasankumar, D. J. Hilton, S. T. Pantelides, R. F. Haglund, Jr., *Ultrafast phase transition via catastrophic phonon collapse driven by plasmonic hot-electron injection*, Nano Lett. **14**, 1127 (2014)

[273] D. Ruzmetov, G. Gopalakrishnan, C. Ko, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, *Three-terminal field effect devices utilizing thin film vanadium oxide as the channel layer*, J. Appl. Phys. **107**, 114516 (2010)

[274] N. Émond, A. Hendaoui, M. Chaker, *Low resistivity W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications*, Appl. Phys. Lett. **107**, 143507 (2015)

[275] J. Zhou, Y. Gao, Z. Zhang, H. Luo, C. Cao, Z. Chen, L. Dai, X. Liu, *VO<sub>2</sub> thermochromic smart window for energy savings and generation*, Sci. Rep. **3**, 3029 (2013)

[276] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, Y. Ueda, A. Hayashi, *Phase transition and V<sup>4+</sup>-V<sup>4+</sup> pairing in VO<sub>2</sub>(B)*, J. Solid State Chem. **105**, 271 (1993)

[277] S. K. Sinha, *X-ray diffuse scattering as a probe for thin film and interface structure*, J. Phys. III France **4**, 1543 (1994)

- [278] Y. Lu, J. Klein, C. Höfener, B. Wiedenhorst, J. B. Philipp, F. Herbstritt, A. Marx, L. Alff, R. Gross, *Magnetoresistance of coherently strained  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices*, Phys. Rev. B **62**, 15806 (2000)
- [279] S. A. Corr, M. Grossman, Y. Shi, K. R. Heier, G. D. Stucky, R. Seshadri,  *$\text{VO}_2(\text{B})$  nanorods: Solvothermal preparation, electrical properties, and conversion to rutile  $\text{VO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_3$* , J. Mater. Chem. **19**, 4362 (2009)
- [280] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Martin, R. D. Gryse, *Determination of the  $\text{V}2p$  XPS binding energies for different vanadium oxidation states ( $\text{V}^{6+}$  to  $\text{V}^{0+}$ )*, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **135**, 167 (2004)
- [281] H. Y. Xu, Y. H. Huang, S. Liu, K. W. Xu, F. Ma, P. K. Chu, *Effects of annealing ambient on oxygen vacancies and phase transition temperature of  $\text{VO}_2$  thin films*, RSC Adv. **6**, 79383 (2016)
- [282] J. Zhang, Z. Zhao, J. Li, H. Jin, F. Rehman, P. Chen, Y. Jiang, C. Chen, M. Cao, Y. Zhao, *Evolution of structural and electrical properties of oxygen-deficient  $\text{VO}_2$  under low temperature heating process*, ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 27135 (2017)
- [283] J. Jeong, N. Aetukuri, T. Graf, T. D. Schladt, M. G. Samant, S. S. P. Parkin, *Suppression of metal-insulator transition in  $\text{VO}_2$  by electric field-induced oxygen vacancy formation*, Science **339**, 1402 (2013)

## Annexe I

**Low resistivity  $W_xV_{1-x}O_2$ -based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications**

Nicolas Émond, Ali Hendaoui, and Mohamed Chaker

Citation: Applied Physics Letters 107, 143507 (2015); doi: 10.1063/1.4932954

## Low resistivity $W_xV_{1-x}O_2$ -based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications

Nicolas Émond, Ali Hendaoui,<sup>a)</sup> and Mohamed Chaker<sup>b)</sup>

INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec J3X 1S2, Canada

(Received 4 July 2015; accepted 29 September 2015; published online 7 October 2015)

Materials that exhibit semiconductor-to-metal phase transition (SMT) are commonly used as sensing layers for the fabrication of uncooled microbolometers. The development of highly responsive microbolometers would benefit from using a sensing material that possesses a large thermal coefficient of resistance (TCR) close to room temperature and a resistivity low enough to compromise between noise reduction and high TCR, while it should also satisfies the requirements of current CMOS technology. Moreover, a TCR that remains constant when the IR camera surrounding temperature varies would contribute to achieve reliable temperature measurements without additional corrections steps for TCR temperature dependence. In this paper, the characteristics of the SMT occurring in undoped and tungsten-doped vanadium dioxide thin films deposited on  $LaAlO_3$  (100) substrates are investigated. They are further exploited to fabricate a  $W_xV_{1-x}O_2$  ( $0 \leq x \leq 2.5$ ) multilayer structure exhibiting a bottom-up gradient of tungsten content. This MLS displays a combination of properties that is promising for application to uncooled microbolometer, such as a large TCR of  $-10.4\%/^{\circ}C$  and low resistivity values ranging from 0.012 to 0.10  $\Omega$ -cm over the temperature range  $22^{\circ}C$ - $42^{\circ}C$ .  
 © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4932954>]

The development of microbolometer focal plane array (FPA) detectors allowed for the emergence of small, light-weight, low-cost, and energy-efficient thermal cameras.<sup>1,2</sup> Such infrared detectors do not require any cooling to liquid nitrogen temperature (77 K), in contrast to the conventional IR photon detectors, since they operate using a sensing material of which the resistance changes when heated by IR radiation. This resistance variation is characterized by the so-called Thermal Coefficient of Resistance (TCR),<sup>3</sup> calculated via  $TCR = d(\ln(R))/dT$ , where R is the resistivity of the material. In order to increase the responsivity ( $R_v$ ) of the detector, determined as the output voltage signal per unit input infrared power, the TCR of the sensing material should be maximized.<sup>4,5</sup> Furthermore, large TCR values allow to reduce the contribution of both the flicker noise and the Johnson noise to the Noise Equivalent Temperature Difference (NETD) of the bolometer,<sup>6</sup> defined as the required change in temperature of a blackbody to increase by unity the signal-to-noise ratio at the output of the system,<sup>7</sup> thus increasing its sensitivity. Vanadium oxides are the most commonly used sensing materials for the fabrication of commercial uncooled microbolometers.<sup>1</sup> In particular, mixed-valence vanadium oxides ( $VO_x$ ), with  $x \sim 1.8$ , and doped-vanadium oxides thin films are of interest because they exhibit acceptable TCR values ranging from  $\sim 2\%/^{\circ}C$  to  $7\%/^{\circ}C$ .<sup>2,5,8-15</sup> As the resistance-dependent Johnson noise increases with the bolometer resistance, the sensing material should also display low resistivity. Indeed, noise reduction ensures that the fluctuations of the output signal that are not caused by the image source are decreased.<sup>7,8</sup>

For example, the resistivity of  $VO_x$  and doped vanadium oxides sensing layers ranges from 0.01  $\Omega$ -cm to 10  $\Omega$ -cm, which thus satisfies the requirements of the current read-out circuitry for microbolometer arrays. Finally, the TCR should remain constant over the full operating range of temperatures of the microbolometer, which is ideally close to room temperature, for easy signal readout from the bolometer.<sup>16,17</sup>

Thermochromic vanadium dioxide ( $VO_2$ ) thin films offer a great potential for IR sensing applications as they present dramatic changes of their electrical properties in response to temperature variations because of their reversible first order semiconductor-to-metal phase transition (SMT).<sup>18-20</sup> This SMT occurs at a transition temperature ( $T_{SMT}$ ) of about  $68^{\circ}C$ , but it can be tailored by doping the  $VO_2$  thin films with an appropriate concentration of donors and/or acceptors.<sup>21-23</sup> For example, doping  $VO_2$  with a donor like W lowers the transition temperature, widens the temperature range over which the transition occurs ( $\Delta T$ ), and reduces the hysteresis width ( $\Delta H$ ) between heating and cooling cycles. Nonetheless, W doping of  $VO_2$  reduces the resistivity change between semiconducting and metallic states ( $\Delta R$ ).<sup>15</sup> On the other hand, it is possible to tailor the SMT properties of  $VO_2$  thin films by a proper choice of the substrate and deposition conditions.<sup>24</sup> More specifically,  $VO_2$  thin films with higher crystalline quality yield SMT properties closer to those of the bulk material, namely, a large  $\Delta R$  and a small  $\Delta H$ .<sup>25</sup>

Yet, despite the high potential of  $VO_2$  thin films as a sensing material, there are still many challenges to be addressed for their efficient use in microbolometers. First, it is crucial to achieve large TCR as closest as possible to room temperature by shifting down the  $VO_2$  SMT temperature. Second, the TCR should remain constant over the widest as possible range of temperatures. Third, the resistivity of the  $VO_2$ -based sensing layer should be kept very low. Finally,

<sup>a)</sup>Present address: Department of Physics, College of Science and General Studies, Alfaisal University, Riyadh, Kingdom of Saudi Arabia

<sup>b)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: [chaker@emt.inrs.ca](mailto:chaker@emt.inrs.ca). Phone: +1 514 228 6926. Fax: +1 450 929 8102.

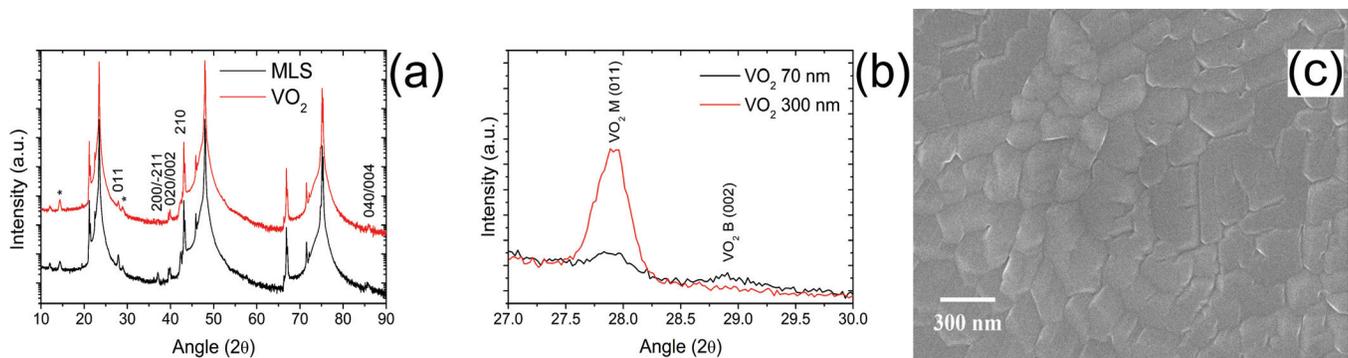


FIG. 1. (a) XRD  $\theta$ - $2\theta$  patterns of the 150 nm  $\text{VO}_2$  thin film and of the MLS. (b) XRD  $\theta$ - $2\theta$  patterns of 70 nm and 300 nm  $\text{VO}_2$  thin films showing the thickness-dependent intensity variations of  $\text{VO}_2$  (M) (011) and  $\text{VO}_2$  (B) (002) peaks. (c) SEM image showing the surface morphology of the MLS.

the hysteresis cycle of the resistivity between heating and cooling segments should be reduced or even suppressed.

In this work, we propose a multilayer structure (MLS) made of three textured  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  layers (with  $x=0$ ,  $x=0.013$ , and  $x=0.025$ , respectively) deposited on LAO (100) substrates. The characteristics of this MLS are investigated. It is shown that it provides a large TCR value constant over a wide range of temperature close to room temperature with low resistivity and narrow hysteresis, which offers a high potential for its integration as a sensing material in uncooled microbolometer.

$\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  thin films were grown on LAO substrates by Pulsed-Laser Deposition (PLD) using a KrF laser ( $\lambda=248$  nm) at a repetition rate of 10 Hz. The undoped and tungsten doped vanadium metal targets were ablated with a laser fluence of  $2 \text{ J/cm}^2$ . Prior to deposition, the chamber was pumped down to  $10^{-6}$  Torr. During deposition, an oxygen pressure of 21 mTorr was used with a constant oxygen flow of 5 sccm. The target-to-substrate distance was set at 6.5 cm and the substrate temperature was kept at  $550^\circ\text{C}$ . The laser beam was moved over the target surface by means of a focusing lens that was continuously translated. In addition, the substrate was rotated during deposition in order to achieve good film homogeneity. The stoichiometry of the W-doped  $\text{VO}_2$  films, determined from Rutherford backscattering spectrometry (RBS) measurements, was  $\text{V}_{0.987}\text{W}_{0.013}\text{O}_2$  and  $\text{V}_{0.975}\text{W}_{0.025}\text{O}_2$ . The same deposition conditions were used for the MLS, composed of three 50 nm-thick layers of  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  with  $x=0$ ,  $x=0.013$ , and  $x=0.025$  from bottom to top. The structural properties and crystallinity of the films were examined by X-ray diffraction (XRD) in the  $\theta$ - $2\theta$  configuration between  $10^\circ$  and  $90^\circ$ . Film thickness and surface morphology were determined by scanning electron (SEM). A standard four-point probe method was used to investigate the temperature dependent resistivity of the films between  $-20^\circ\text{C}$  and  $95^\circ$ .

Figure 1(a) shows the XRD data of a 150 nm-thick  $\text{VO}_2$  thin film and of the fabricated multilayer structure. Detailed analysis reveals that the peaks located at  $27.9^\circ$ ,  $37.1^\circ$ ,  $39.8^\circ$ ,  $42.4^\circ$ , and  $85.9^\circ$  correspond to orientations (011), (200/-211), (020/002), (210) and (040/004) of  $\text{VO}_2$  (M) monoclinic structure, respectively. The peaks identified by (\*) located at  $14.4^\circ$  and  $28.9^\circ$  are attributed to the (001) and (002) reflection planes of the monoclinic  $\text{VO}_2$  (B) metastable phase, while those at  $12.0^\circ$ ,  $23.4^\circ$ ,  $48.0^\circ$ , and  $75.2^\circ$  coincide with reflections planes from the LAO substrate. Figure 1(b) presents the intensity of

the  $\text{VO}_2$  (M) (011) and  $\text{VO}_2$  (B) (002) peaks for  $\text{VO}_2$  thin films of 70 nm and 300 nm, respectively. The intensity of the  $\text{VO}_2$  (M) (011) peak is seen to increase significantly with thickness while that of the  $\text{VO}_2$  (B) (002) peak decreases. This suggests that the  $\text{VO}_2$  (B) phase is mainly present at the interface between the  $\text{VO}_2$  film and the LAO substrate.

The growth of  $\text{VO}_2$  (B) textured thin films by pulsed-laser deposition on STO (001) substrate with specific (001) orientation has been reported.<sup>26</sup> The stabilization of the  $\text{VO}_2$  (B) phase on STO is believed to result from the good matching between the in-plane  $\text{VO}_2$  (B) lattice parameters ( $a_B=12.03 \text{ \AA}$ ,  $b_B=3.693 \text{ \AA}$ ) and the substrate lattice parameter ( $a_{\text{STO}}=3.905 \text{ \AA}$ ). Similarly, the lattice matching between  $\text{VO}_2$  (B) domains and LAO (100) substrate ( $a_{\text{LAO}}=3.791 \text{ \AA}$ ) is likely to be responsible for the stabilization of the  $\text{VO}_2$  (B) phase during the initial stages of the growth of  $\text{VO}_2$  thin films on LAO, as  $a_B=3.17 a_{\text{LAO}}$  and  $b_B=0.97 a_{\text{LAO}}$ . The surface morphology of the film presented in the SEM image Fig. 1(c) reveals the presence of large, compact, and closely connected grains. The observed microstructure is likely to result from the presence of a thin c-axis highly textured  $\text{VO}_2$  (B) layer at the substrate/film interface that acts as a buffer layer and promotes the growth of large  $\text{VO}_2$  (M) grains when the film gets thicker, similarly to the work reported in Ref. 26.

Figure 2 shows the variation of the electrical resistivity of  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  films deposited on LAO as a function of temperature for both heating and cooling cycles. The transition

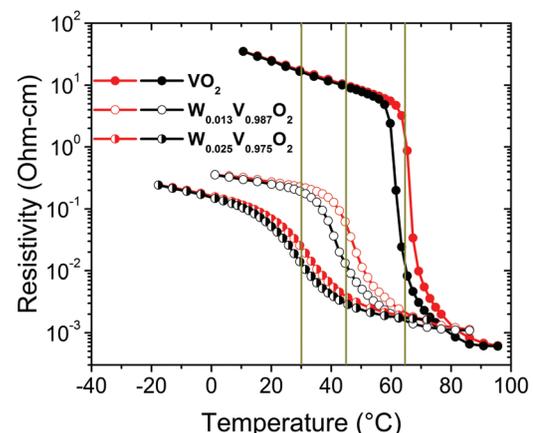


FIG. 2. W doping dependent electrical properties of  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  thin films on LAO substrate.

from the low temperature semiconducting phase to the high temperature metallic phase is observed for all samples. The SMT characteristics, summarized in Table I, are described using four typical parameters. The first one, the resistivity ratio ( $\Delta R = R(S)/R(M)$ ) is defined as the ratio between resistivity in the semiconducting ( $R(S)$ ) and metallic states ( $R(M)$ ). In addition, the derivative of resistivity with respect to temperature can be fitted with a Gaussian for both heating and cooling cycles. The transition temperature ( $T_{SMT}$ ) is defined as the average temperature between the positions of the peaks of each Gaussian curve. The hysteresis width ( $\Delta H$ ) is defined as the difference between the respective position of the peaks of the aforementioned Gaussian fits for heating and cooling sequences. Finally, the sharpness of the SMT ( $\Delta T$ ), which is equal for heating and cooling segments of the resistivity, is given by the FWHM of the derivative curves.

Interestingly, the SMT characteristics of polycrystalline undoped  $\text{VO}_2/\text{LAO}$  thin films reported in this work are similar to those reported for high quality epitaxial  $\text{VO}_2$  films that are associated with large  $\Delta R$ , low  $\Delta T$ , and small  $\Delta H$ .<sup>22,23,27</sup> Such features are probably due to the high crystallinity of the films. Actually, as suggested by the XRD results shown in Fig. 1(a), only a few orientations are present in  $\text{VO}_2/\text{LAO}$  films, which indicates that the films are significantly texturized. Moreover, the surface morphology of the films reveals the presence of large, compact and closely connected grains as observed in the SEM image presented in Fig. 1(c). Such microstructure exhibits its low density of grain boundaries, which results in low defects levels in the band gap and reduces the scattering of electrons at grain boundaries. This in turn contributes to increase the resistivity in the semiconducting state and to lower the resistivity in the metallic state, thus leading to a sharp SMT with large resistivity change with the temperature and small hysteresis.<sup>28</sup> A quasi-linear decrease of the transition temperature from 64.1 °C to 30.2 °C is observed with increasing the W content from 0 up to 2.5 at. %. This corresponds to about  $-13.6$  °C per at. % W doping, which is similar to the value reported in Ref. 29. The hysteresis width decreases from 4.5 °C for  $\text{VO}_2$  thin films to 3.8 °C for  $\text{W}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$  thin films while the resistivity ratio decreases from 40 500 to 109.

The  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  multilayer structure synthesized on a LAO substrate is made of three 50 nm layers of  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  with  $x = 0$ ,  $x = 0.013$ , and  $x = 0.025$  from bottom to top. Its electrical resistivity ( $R(T)_{\text{MLS}}$ ) is shown in Fig. 3(a). The synthesized MLS exhibits a resistivity ratio of 184, a hysteresis width of 2.8 °C together with a phase transition that is spread over temperatures ranging from 20 °C to 70 °C and a switching temperature close to room temperature. The resistivity values are also varying from 0.0016 to 0.10  $\Omega\text{-cm}$  within this temperature range. The multilayer structure can

TABLE I. Comparison of SMT characteristics of  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  thin films on LAO substrate.

Sample	$\Delta R$	$T_{\text{Cooling}}$ (°C)	$T_{\text{Heating}}$ (°C)	$T_{\text{SMT}}$ (°C)	$\Delta H$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
$\text{VO}_2$	40500	61.8	66.4	64.1	4.5	5.1
$\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$	288	41.4	47.7	44.6	4.9	12.3
$\text{W}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$	109	28.2	32.2	30.2	3.8	21.8

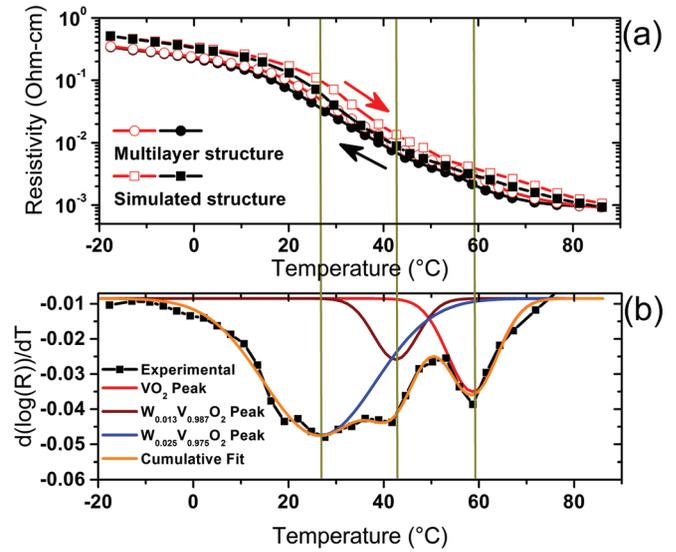


FIG. 3. (a) Electrical resistivity of the fabricated MLS for heating (open circles) and cooling cycles (closed circles) as compared to that calculated according to Eq. (1) (open squares for heating cycle and closed squares for cooling cycle). (b) Derivative plot of the temperature-dependent resistivity (i.e.,  $d[\log(R)]/dT$ ) for the cooling cycle of the fabricated MLS, which can be fitted with three Gaussian functions, attributed to the three constitutive layers of the MLS.

be modeled as a series of three resistances placed in parallel so that the overall electrical resistivity is given by

$$R(T)_{\text{MLS}} = \frac{1}{\left(\frac{1}{R(T)_0}\right) + \left(\frac{1}{R(T)_{1.3}}\right) + \left(\frac{1}{R(T)_{2.5}}\right)}, \quad (1)$$

where  $R(T)_0$ ,  $R(T)_{1.3}$ , and  $R(T)_{2.5}$  are the electrical resistivity of each 50 nm thick  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  films, where  $x = 0$ ,  $x = 0.013$ , and  $x = 0.025$ , respectively. The values of  $R(T)_0$ ,  $R(T)_{1.3}$ , and  $R(T)_{2.5}$  are obtained from Fig. 2. As can be seen in Fig. 3(a), there is an excellent agreement between the calculated resistivity of the whole MLS and the measured resistivity.

To further understand the behavior of the MLS resistivity, Fig. 3(a) was divided in 5 zones corresponding to the temperature range in which the SMT occurs for each  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  films (see Fig. 2). In zone 1 ( $T < 10$  °C), each layer is in its semiconducting state, and their respective resistivity is slowly decreasing as the temperature grows, so does the MLS resistivity. In zones 2 to 4 ( $10$  °C  $< T < 35$  °C,  $35$  °C  $< T < 55$  °C, and  $55$  °C  $< T < 75$  °C), each  $\text{W}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$ ,  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$ , and  $\text{VO}_2$  layer successively undergoes SMT. While in their semiconducting state, the resistivity of each layer first decreases slowly and then drops abruptly at the SMT to finally become almost constant in the metallic state. The successive SMTs of each  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  layer lead to a significant and almost linear decrease of  $\log(R(T)_{\text{MLS}})$ . Finally, in zone 5 ( $T > 75$  °C), all three layers are in their metallic state, and the MLS resistivity becomes nearly constant. Therefore, the wide range of temperature spanned by the phase transition, the strong linear decrease of  $\log(R(T)_{\text{MLS}})$  with increasing temperature, and the overall low MLS resistivity are the consequence of the successive SMTs of the three  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  layers.

The derivative of the temperature-dependent MLS resistivity with respect to temperature is plotted in Fig. 3(b) for

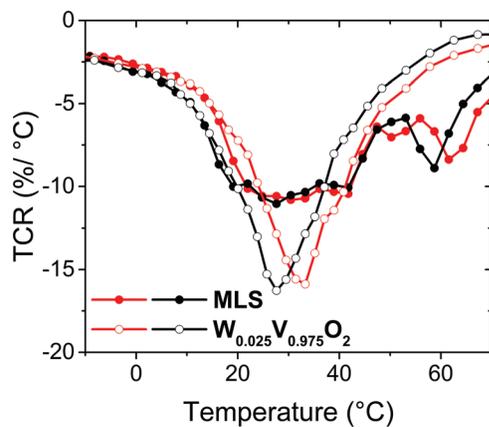


FIG. 4. TCR value as a function of temperature for the fabricated MLS (closed circles) as compared to that of the  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  thin film (open circles) for heating and cooling cycles.

the cooling cycle. It has been fitted using three Gaussian functions, each peaking at a temperature of 58.7 °C, 42.5 °C, and 26.5 °C, respectively. The position of these peaks are close to the SMT temperature of each  $W_xV_{1-x}O_2$  layer, i.e., 61.8 °C, 41.4 °C, and 28.2 °C for  $x=0$ ,  $x=0.013$ , and  $x=0.025$ , respectively. This confirms that the resistivity is determined by the individual contribution of the  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ ,  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ , and  $VO_2$  layers that successively undergo the semiconductor-to-metal transition in zones (2), (3), and (4), respectively. The area of each Gaussian function provides the SMT amplitude for each  $W_xV_{1-x}O_2$  layer and illustrates how they individually contribute to the overall MLS resistivity. The areas of the peaks corresponding to  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ ,  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ , and  $VO_2$  layers are 1.15 decades, 0.20 decades, and 0.35 decades, respectively. The higher area value obtained for the  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  contribution is ascribed to the lower value of  $R(T)_{2.5}$  over a wide temperature range. Indeed, according to Eq. (1), the resistivity of the MLS is mainly determined by the layer of lowest resistivity, here  $R(T)_{2.5}$ . On the other hand, the larger area for the peak assigned to  $VO_2$  as compared to that associated to  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  is attributed to their different  $\Delta R$  ratio which is more than two orders of magnitude smaller for  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$ .

The combination of the relative contribution of the three layers and their respective transition temperature results in an almost constant value of  $d(\log(R))/dT$  between 22 °C and 42 °C. The calculated TCR of the MLS is plotted in Fig. 4 along with the TCR of the 150 nm-thick  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  thin film. The MLS exhibits a constant TCR value of  $-10.4\%/^{\circ}C$  between 22 °C and 42 °C for both heating and cooling cycles. On the other hand, the  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  film displays a monotonously varying TCR value that differs for heating and cooling cycles over the same temperature range, clearly demonstrating the benefits of the MLS to produce a large constant TCR over a wide temperature range.

In conclusion, a multilayer structure made of 50 nm-thick layers of  $VO_2$ ,  $W_{0.013}V_{0.987}O_2$  and  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  was developed to be used as sensing assembly for uncooled bolometers. It was demonstrated that  $VO_2$  films grown by PLD on LAO (100) substrates display excellent semiconductor-to-metal transition characteristics including large amplitude

resistivity change and narrow hysteresis width. Through W-doping of  $VO_2$  films grown on LAO substrates, the  $T_{SMT}$  was decreased by 13.6 °C per at. % W doping. It was also demonstrated that the fabricated  $W_xV_{1-x}O_2$  MLS exhibits a high TCR of  $-10.4\%/^{\circ}C$  that remains constant over a range of temperatures as large as 22 °C–42 °C. In addition, the MLS presents a low resistivity ranging from 0.012 to 0.10  $\Omega$ -cm within this temperature range as well as a small hysteresis width of 2.8 °C between heating and cooling cycles. The characteristics of the MLS resistivity can be modeled by considering the structure as made of three resistances placed in parallel, each of them corresponding to the resistance of an individual layer. By a proper choice of W doping content in  $W_xV_{1-x}O_2$  MLS or by increasing the number of layers, the range of temperature over which large and constant TCR is achievable could be widened, which makes this MLS very promising as a sensing assembly for uncooled microbolometer.

The authors are grateful to the Canada Research Chair program and to the “Fonds de recherche du Québec—Nature et technologies (FRQNT)” for their financial support.

- <sup>1</sup>J. L. Tissot, *Infrared Phys. Technol.* **46**, 147 (2004).
- <sup>2</sup>R. Ciupa and A. Rogalski, *Opto-Electr. Rev.* **5**, 257 (1997).
- <sup>3</sup>N. Fieldhouse, S. M. Pursel, M. W. Horn, and S. S. N. Bharadwaja, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 055408 (2009).
- <sup>4</sup>A. Rogalski, *Opto-Electr. Rev.* **20**, 279 (2012).
- <sup>5</sup>B. Wang, J. Lai, H. Li, H. Hu, and S. Chen, *Infrared Phys. Technol.* **57**, 8 (2013).
- <sup>6</sup>M. Kohin and N. Butler, *Proc. SPIE* **5406**, 447 (2004).
- <sup>7</sup>F. Niklaus, C. Vieider, and H. Jakobsen, *Proc. SPIE* **6836**, D-1 (2007).
- <sup>8</sup>Y. H. Han, K. T. Kim, H. J. Shin, S. Moon, and I. H. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 254101 (2005).
- <sup>9</sup>B. D. Gauntt, E. C. Dickey, and M. W. Horn, *J. Mater. Res.* **24**, 1590 (2009).
- <sup>10</sup>J. Li, B. D. Gauntt, and E. C. Dickey, *Acta Mater.* **58**, 5009 (2010).
- <sup>11</sup>R. T. Rajendra Kumar, B. Karunakaran, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, P. Manoravi, M. Joseph, and V. Gopal, *Smart Mater. Struct.* **12**, 188 (2003).
- <sup>12</sup>R. H. Chen, Y. L. Jiang, and B. Z. Li, *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 780 (2014).
- <sup>13</sup>Y. Lv, M. Hu, M. Wu, and Z. Liu, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 4969 (2007).
- <sup>14</sup>N. J. Podraza, B. D. Gauntt, M. A. Motyka, E. C. Dickey, and M. W. Horn, *J. Appl. Phys.* **111**, 073522 (2012).
- <sup>15</sup>M. Soltani, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, J. Margot, and M. Chaker, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1958 (2004).
- <sup>16</sup>E. M. Smith, J. C. Ginn, A. P. Warren, C. J. Long, D. Panjwani, R. E. Peale, and D. J. Shelton, *Proc. SPIE* **9070**, 90701Z (2014).
- <sup>17</sup>P. W. Nugent, J. A. Shaw, and N. J. Pust, *Opt. Eng.* **52**(6), 061304 (2013).
- <sup>18</sup>F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
- <sup>19</sup>A. Zylbersztein and N. F. Mott, *Phys. Rev. B* **11**, 4383 (1975).
- <sup>20</sup>H. W. Verleur, A. S. Barker, and C. N. Berglund, *Phys. Rev.* **172**, 788 (1968).
- <sup>21</sup>Z. P. Wu, A. Miyashita, S. Yamamoto, H. Abe, I. Nashiyama, K. Narumi, and H. Naramoto, *J. Appl. Phys.* **86**, 5311 (1999).
- <sup>22</sup>K. Shibuya, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 022102 (2010).
- <sup>23</sup>B. G. Chae and H. T. Kim, *Physica B* **405**, 663 (2010).
- <sup>24</sup>C. Chen, Y. Zhao, X. Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, and Z. Fan, *J. Appl. Phys.* **110**, 023707 (2011).
- <sup>25</sup>D. H. Kim and H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3188 (1994).
- <sup>26</sup>A. Chen, Z. Bi, W. Zhang, J. Jian, Q. Jia, and H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 071909 (2014).
- <sup>27</sup>Y. Zhao, J. H. Lee, Y. Zhu, M. Nazari, C. Chen, H. Wang, A. Bernussi, M. Holtz, and Z. Fan, *J. Appl. Phys.* **111**, 053533 (2012).
- <sup>28</sup>D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques, J. C. Kieffer, and M. A. El Khakani, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 051910 (2005).
- <sup>29</sup>A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, and E. Haddad, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **117**, 494 (2013).



## **Annexe II**

### **Transmission of reactive pulsed laser deposited VO<sub>2</sub> films in the THz domain**

Nicolas Émond, Ali Hendaoui, Akram Ibrahim, Ibraheem Al-Naib, Tsuneyuki Ozaki and Mohamed Chaker

Citation: Applied Surface Science 379, 377 (2016);  
doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.018



# Transmission of reactive pulsed laser deposited VO<sub>2</sub> films in the THz domain

Nicolas Émond, Ali Hendaoui<sup>1</sup>, Akram Ibrahim, Ibraheem Al-Naib<sup>2</sup>, Tsuneyuki Ozaki, Mohamed Chaker\*

INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec J3X 1S2, Canada

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 29 September 2015  
Received in revised form 14 March 2016  
Accepted 4 April 2016  
Available online 7 April 2016

### Keywords:

Thermochromic VO<sub>2</sub>  
Grain growth  
Metal-to-insulator transition  
Reactive pulsed laser deposition  
Terahertz technology

## ABSTRACT

This work reports on the characteristics of the insulator-to-metal transition (IMT) of reactive pulsed laser deposited vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) films in the terahertz (THz) frequency range, namely the transition temperature  $T_{\text{IMT}}$ , the amplitude contrast of the THz transmission over the IMT  $\Delta A$ , the transition sharpness  $\Delta T$  and the hysteresis width  $\Delta H$ . XRD analysis shows the sole formation of VO<sub>2</sub> monoclinic structure with an enhancement of (011) preferential orientation when varying the O<sub>2</sub> pressure ( $P_{\text{O}_2}$ ) during the deposition process from 2 to 25 mTorr. THz transmission measurements as a function of temperature reveal that VO<sub>2</sub> films obtained at low  $P_{\text{O}_2}$  exhibit low  $T_{\text{IMT}}$ , large  $\Delta A$ , and narrow  $\Delta H$ . Increasing  $P_{\text{O}_2}$  results in VO<sub>2</sub> films with higher  $T_{\text{IMT}}$ , smaller  $\Delta A$ , broader  $\Delta H$  and asymmetric hysteresis loop. The good control of the VO<sub>2</sub> IMT features in the THz domain could be further exploited for the development of advanced smart devices, such as ultrafast switches, modulators, memories and sensors.

© 2016 Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) is a particularly interesting “smart” material because of its first-order reversible insulator-to-metal transition (IMT) [1] that occurs at a critical temperature of  $T_{\text{IMT}} \approx 68^\circ\text{C}$ . This IMT is associated with the structural transition from a low-temperature (insulator) monoclinic phase to a high-temperature (metallic) tetragonal phase and is characterized by sharp changes in both electrical resistivity and infrared reflectivity [2]. The IMT can be triggered electrically [3,4], optically [5–8], or thermally [9–14]. Furthermore, it is possible to shift the VO<sub>2</sub> IMT temperature, reduce the hysteresis width  $\Delta H$  and/or tailor the transition over a wide range of temperature through doping with an appropriate concentration of donors and/or acceptors [12–17]. Therefore, VO<sub>2</sub> is an excellent candidate for electronic and optical switching devices. More recently, important progress in terahertz (THz) science has attracted considerable interest to use the IMT of VO<sub>2</sub> films for THz applications [18,19]. Hence, full exploitation of this material in the THz domain through tailoring its IMT proper-

ties would tremendously benefit from a thorough understanding of this phenomenon, including the connection between the material microstructure and the THz IMT features, such as the transition temperature  $T_{\text{IMT}}$ , the amplitude contrast of the THz transmission  $\Delta A$ , the transition sharpness  $\Delta T$  and the hysteresis width. For example, sensor-type device applications require a sharp IMT associated with large changes of electrical and optical properties to achieve high sensitivity and efficiency, and small hysteresis for an optimum temperature response between the heating and cooling cycles of the VO<sub>2</sub> sensing layer [20–22]. On the other hand, optical memories require large hysteresis width to operate reliably [23–27].

In addition to doping VO<sub>2</sub> with donors and/or acceptors, it is well known that the IMT features of polycrystalline VO<sub>2</sub> thin films are influenced by several factors including crystal orientation, grain size, presence of texture and stress [20–34]. It has also been reported that the defect content and the nature of grain boundaries have a major influence on the IMT characteristics [20]. These studies were mainly focused on the IMT features probed with resistivity and/or infrared measurements. However, such studies need to be extended to the THz frequencies.

Given that potential studies and/or applications of IMT in VO<sub>2</sub> involve thin films, a number of techniques were developed to synthesize VO<sub>2</sub> thin films [3,5,9,10,12,21,35–38]. Among them, reactive pulsed laser deposition (RPLD), in which PLD is performed under reactive background gas, is widely used to produce

\* Corresponding author.

E-mail address: [chaker@emt.inrs.ca](mailto:chaker@emt.inrs.ca) (M. Chaker).

<sup>1</sup> Present address: Department of Physics, College of Science and General Studies, Alfaisal University, Riyadh, Kingdom of Saudi Arabia.

<sup>2</sup> Present address: Biomedical Engineering Department, College of Engineering, University of Dammam, Dammam, Kingdom of Saudi Arabia.

high-quality VO<sub>2</sub> thin films for different applications [3,5,9,10,12]. Although the ambient atmosphere during PLD is known to significantly influence the IMT features of VO<sub>2</sub> thin films [39,40], its effects in the THz range is still missing. Systematically investigating such effects would enable an efficient control of the THz-IMT features of polycrystalline VO<sub>2</sub> thin films, which would in turn favor the realization of VO<sub>2</sub>-based devices for specific THz applications. In this paper, we investigate the influence of varying the oxygen pressure ( $P_{O_2}$ ) from 2 to 25 mTorr range on the composition, structure, electrical properties as well as on the IMT features of RPLD-grown VO<sub>2</sub> thin films in the THz frequency band.

## 2. Experimental details

VO<sub>2</sub> films were deposited on fused quartz substrates by means of RPLD from a vanadium target (99.95% purity, KJ Lesker) using a KrF excimer laser ( $\lambda = 248$  nm, fluence  $\approx 2$  J/cm<sup>2</sup>, repetition rate of 10 Hz). The temperature of the substrate was kept at 500 °C and the substrate-to-target distance at 65 mm. The base pressure of the PLD chamber was  $\sim 10^{-6}$  Torr. The films were deposited under various  $P_{O_2}$  (2, 10, 20 and 25 mTorr). The deposition time was chosen to achieve the desired VO<sub>2</sub> film thickness, which was determined by surface profilometry measurements to be  $210 \pm 20$  nm.

The crystalline structure of the films was analyzed by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD,  $\omega = 1^\circ$ ) in a PANalytical's X'Pert PRO Materials Research Diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation operated at 45 kV and 40 mA. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were made using a VG Escalab 220I-XL system with Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) radiation. Argon ion etching was performed before measurements for 3 min at an energy of 3 keV in order to remove the surface over-oxidized layer as well as possible contaminants. The etching time was established by monitoring the decrease in the C1s photoemission line intensity. The surface morphology of the samples was analyzed using a JEOL JSM-6300F scanning electron microscope (SEM). A standard four-point probe method was used to investigate the temperature dependent resistivity of the films between 20 °C and 95 °C. THz time-domain spectroscopy (THz-TDS) was used to investigate the IMT in VO<sub>2</sub> samples by measuring the temperature dependence of THz transmission at normal incidence in the 0.2–1.6 THz range. To this end, we used a customized THz-TDS setup employing a laser beam of 40 fs, 800 nm at 80 MHz from a Ti:sapphire oscillator (KMLabs Inc.), which is split into two arms. One arm is used to generate the THz pulse by exciting a biased photoconductive antenna, while the other one is used as gate for the photoconductive detector. Both photoconductive emitter and detector are based on low-temperature (LT) GaAs substrate. The generated THz pulse is focused at the sample position by a polymethylpentene (TPX) lens (focal length  $f = 5$  cm). The transmitted THz radiation is then focused onto the photoconductive detector by another TPX lens of same focal length. In order to minimize the THz absorption by the air humidity, all THz measurements are carried out under purged conditions using dry nitrogen.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural and morphological analysis

Fig. 1 shows the XRD patterns of RPLD-grown VO<sub>2</sub> films on fused quartz substrates at different  $P_{O_2}$  (from 2 to 25 mTorr). Only monoclinic VO<sub>2</sub> (M) phase (JCPDS Card No. 44-0252) is formed and no other vanadium oxides peaks are observed. The sharp peak present at  $\sim 28^\circ$  indicates that the VO<sub>2</sub> films have a preferred orientation along the (011) plane. As  $P_{O_2}$  increases, the intensity of the (011) peak increases as compared to the other peaks, demonstrating an improvement of the preferential crystal growth along the (011)

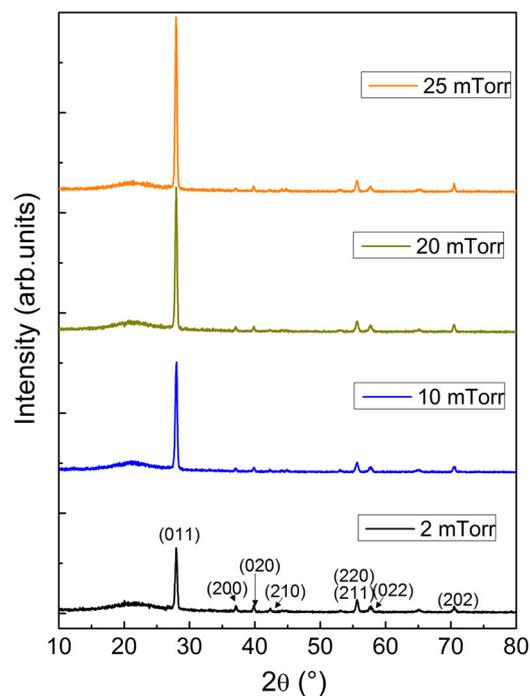


Fig. 1. XRD patterns of RPLD-grown VO<sub>2</sub> films on quartz substrates at different oxygen pressures.

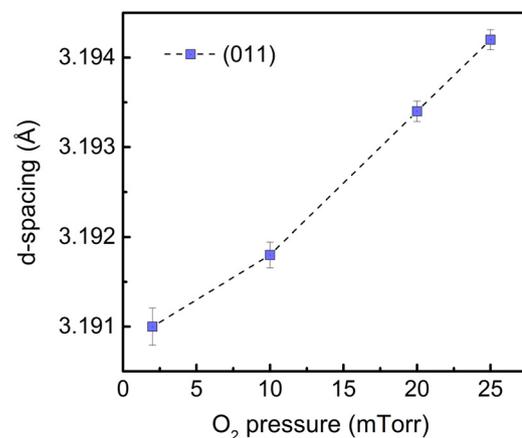
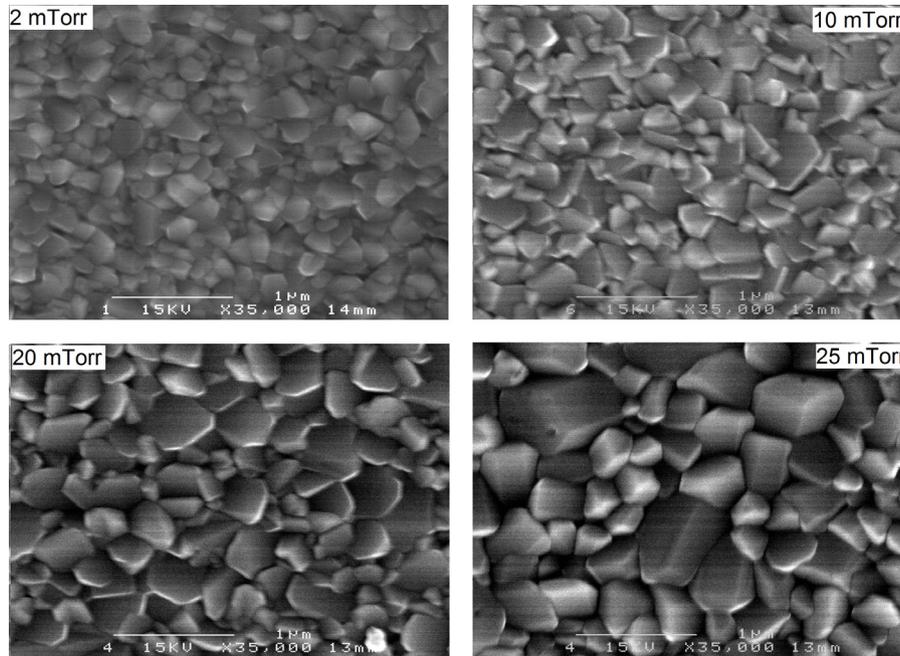


Fig. 2. Evolution of the  $d$ -spacing along the (011) plane as a function of the oxygen pressure.

plane. The evolution of the  $d$ -spacing along the (011) plane with  $P_{O_2}$  is plotted in Fig. 2. Clearly,  $d$  (011) increases with  $P_{O_2}$  to approach the value of bulk VO<sub>2</sub> (3.2 Å). Fig. 3 presents the top-view SEM images of VO<sub>2</sub> films deposited at different  $P_{O_2}$ . We observe a transition from a relatively small-grained structure with low discrepancy in the lateral grain size distribution at low  $P_{O_2}$  (2 mTorr), to a large-grained structure presenting a large discrepancy in the lateral grain size at high  $P_{O_2}$  (25 mTorr).

### 3.2. XPS analysis

XPS measurements were performed to investigate the valence state content of vanadium. The binding energy of the V2p<sub>3/2</sub> core level depends on the oxidation state of the V cation. The V2p<sub>3/2</sub> peak was thus used to determine the valence state content of vanadium in the VO<sub>2</sub> films in the energy range from 511 eV to 520 eV using the CasaXPS software and a Shirley function to remove the background. The V2p<sub>3/2</sub> peak was deconvoluted into a combination of



**Fig. 3.** Top-view SEM images of VO<sub>2</sub> films deposited on fused quartz substrates at different oxygen pressures.

a V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup> and V<sup>3+</sup> Gaussian/Lorentzian peaks, fixed at 517.2 eV, 515.9 eV and 515.5 eV respectively [41], as depicted in Fig. 4(a). The vanadium valence state content of the VO<sub>2</sub> films was calculated from the ratio of the integrated areas of the V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup> and V<sup>3+</sup> peaks and the results are shown in Fig. 4(b). The main valence state of the films is V<sup>4+</sup>, which is the characteristic state of VO<sub>2</sub>. The V<sup>5+</sup> valence state content, which characterizes the presence of vanadium vacancies, keeps increasing with P<sub>O<sub>2</sub></sub>. A small amount of V<sup>3+</sup> is observed in the films and it tends to decrease with increasing P<sub>O<sub>2</sub></sub> up to 20 mTorr. The increase of the V<sup>3+</sup> content observed at 25 mTorr is likely to be due to some over-etching of the top of the large VO<sub>2</sub> grains, which creates some oxygen vacancies that favors the creation of V<sup>3+</sup> valence state [41].

The observed evolution of the structure and morphology of VO<sub>2</sub> films with increasing P<sub>O<sub>2</sub></sub> is explained by correlating XRD, SEM and XPS results with Movchan-Demchishin structural zone model for film growth [42]. According to this model, the dominant film growth mechanism for VO<sub>2</sub> is surface diffusion. However, the samples deposited at higher P<sub>O<sub>2</sub></sub> display more V<sup>5+</sup> state content than samples deposited at lower P<sub>O<sub>2</sub></sub>, which suggests the presence of small amounts of V<sub>2n</sub>O<sub>5n-2</sub> Wadsley phases in these films [43]. Due to their lower melting temperature as compared to that of VO<sub>2</sub>, the dominant growth mechanism for Wadsley phases is bulk diffusion [44]. As a result, the selective orientation during the coalescence step becomes more pronounced and is driven by a decrease in the total grain boundaries area as well as by the minimization of surface and interface energies. Therefore, as depicted in Fig. 1, the films deposited at higher P<sub>O<sub>2</sub></sub> show an improvement of the preferential crystal growth along the (011) plane as it displays the lowest surface energy (*i.e.* the energetically favored orientation) [45]. In addition, large grains with low surface and interface energies grow at the expense of both smaller and unfavorably oriented grains, which explains the observed larger grain size for samples deposited at higher P<sub>O<sub>2</sub></sub>. However, due to the low content in V<sup>5+</sup> valence state phases, orientation selection during coarsening remains incomplete and crystallites are not fully textured, so a wide distribution of grain sizes with important grain boundary misorientation is observed.

### 3.3. Electrical characterization

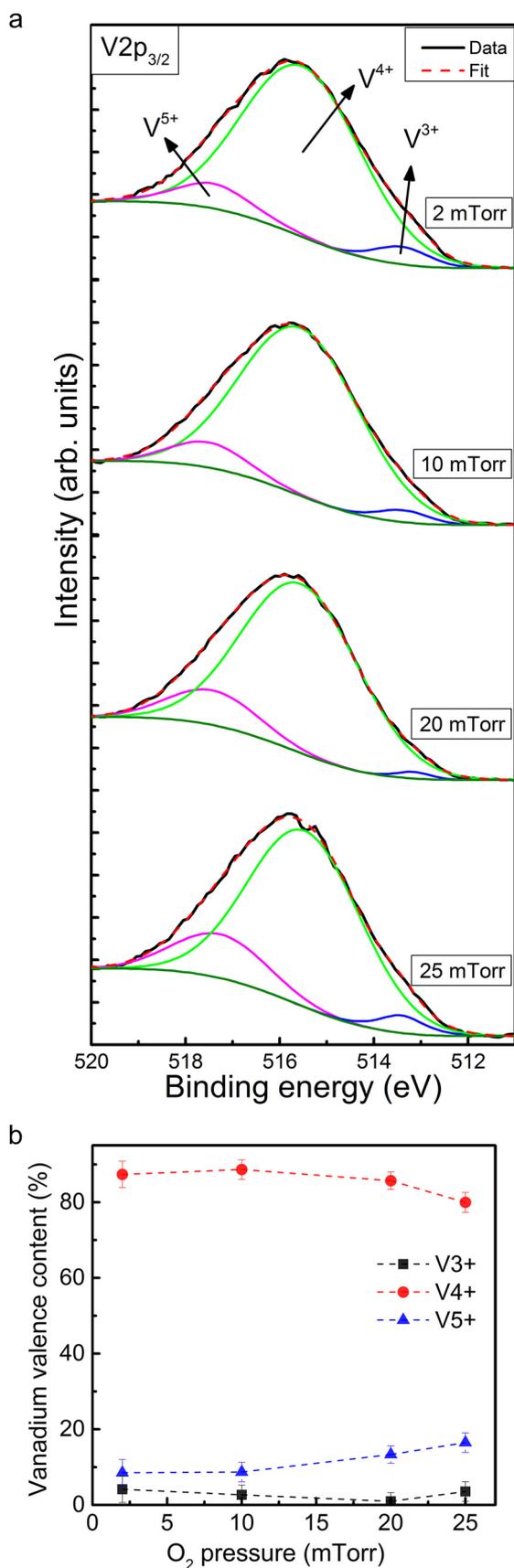
Fig. 5 shows the variation of the DC resistivity with the temperature of the VO<sub>2</sub> samples deposited at P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2, 10 and 20 mTorr for both heating and cooling segments. The resistivity of the film deposited at 25 mTorr could not be measured because it was beyond the upper detection limit of the system. A well-defined IMT is observed for samples deposited at 2 and 10 mTorr. In contrast, the IMT vanishes in the case of the sample deposited at 20 mTorr. Moreover, using lower P<sub>O<sub>2</sub></sub> during deposition reduces the overall resistivity of the sample. This could be explained by the fact that the insertion of V<sup>3+</sup> or V<sup>5+</sup> states acts like electron (*i.e.* donor) or hole (*i.e.* acceptor) dopants, respectively [28]. As P<sub>O<sub>2</sub></sub> increases from 2 to 20 mTorr, the V<sup>3+</sup> content decreases while the V<sup>5+</sup> content increases. Therefore, the respective pressure dependences of V<sup>3+</sup> and V<sup>5+</sup> concur to enhance the resistivity as P<sub>O<sub>2</sub></sub> increases.

### 3.4. IMT properties in the THz range

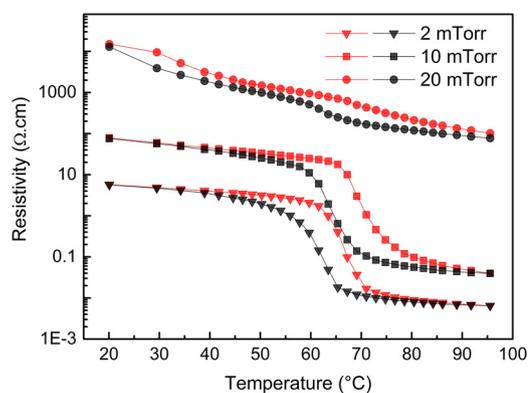
The optical properties of the VO<sub>2</sub> films in the THz frequency range were investigated in the temperature range from 30 °C to 95 °C. The THz signal transmitted through the VO<sub>2</sub>/quartz samples was normalized to that transmitted through the bare quartz substrate. Fig. 6 shows the transmission observed in the 0.2–1.6 THz range for the samples deposited at P<sub>O<sub>2</sub></sub> equal to 2, 10, 20 and 25 mTorr and heated at 30 °C (insulating state) and 95 °C (metallic state). At 30 °C, the transmission is almost independent of the THz frequency and it remains similar for any deposition pressure. At 95 °C, the transmission decreases with increasing THz frequency, its value being smaller than at 30 °C due to the IMT and decreasing as P<sub>O<sub>2</sub></sub> is reduced. Such a behavior can be explained by the skin depth effect that depends on the resistivity as:

$$\delta = \sqrt{\rho/\pi f \mu}, \quad (1)$$

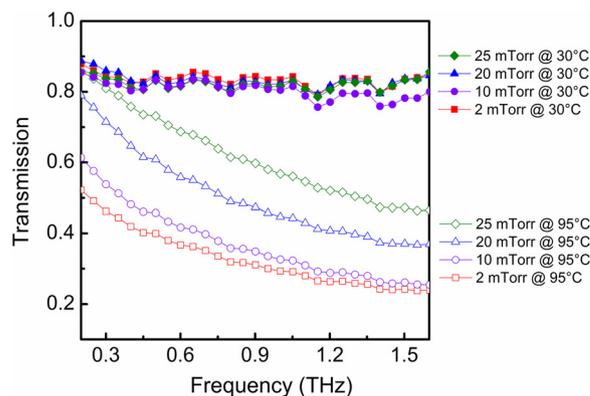
where  $\rho$  is the resistivity of the material at the frequency  $f$  and  $\mu$  is the magnetic permeability. According to Eq. (1), lower resistivity and higher frequency results in smaller skin depth so that the penetration of the radiation in the film is shorter. In other words, the more metallic are the VO<sub>2</sub> samples at  $T > T_{\text{IMT}}$  and the higher is the



**Fig. 4.** (a) XPS spectra of the V<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> peak deconvoluted into V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup> and V<sup>3+</sup> peaks and (b) Vanadium valence content of the RPLD-grown VO<sub>2</sub> films at different oxygen pressures.



**Fig. 5.** Resistivity of the RPLD-grown VO<sub>2</sub> films as a function of temperature for different oxygen pressures.

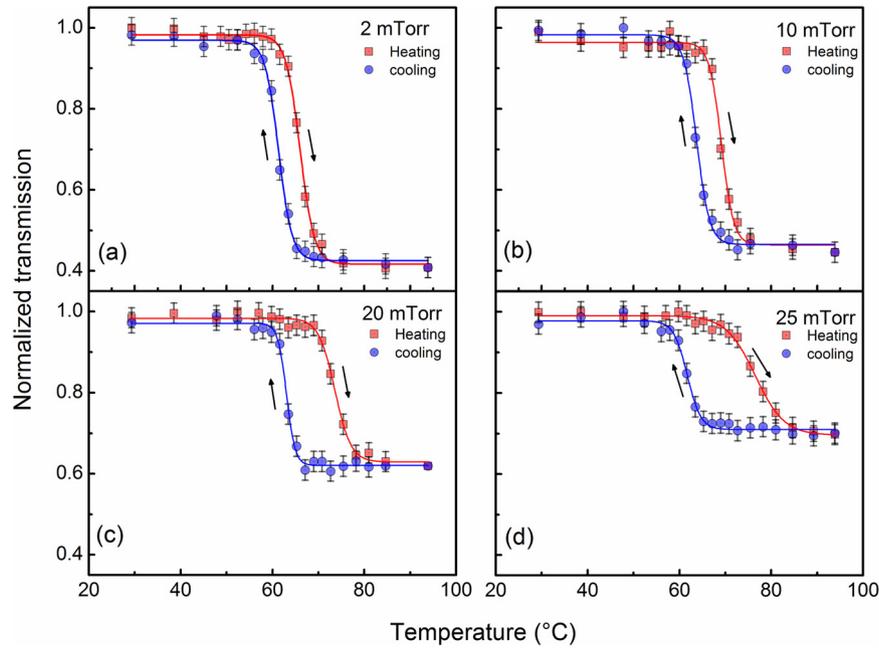


**Fig. 6.** Transmission of the samples at 30 °C (insulating state) and 95 °C (metallic state) in the 0.2–1.6 THz frequency range for different oxygen pressures.

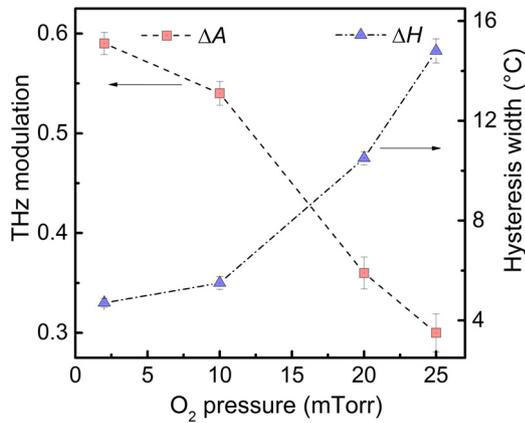
THz frequency, the shorter is the THz field penetration, so that the transmitted intensity decreases more significantly.

Fig. 7 displays the hysteresis loop of the normalized transmission ( $T_r$ ) of the VO<sub>2</sub> films at a selected frequency of 0.8 THz. The characteristics of the IMT were extracted from the temperature dependence of transmission. The relative transition amplitude,  $\Delta A$ , is defined as  $\Delta A = (T_{r(\text{Ins})} - T_{r(\text{Met})}) / T_{r(\text{Ins})}$ , where  $T_{r(\text{Ins})}$  and  $T_{r(\text{Met})}$  are the THz transmission of insulator and metallic states, respectively. To determine the IMT temperature ( $T_{\text{IMT}}$ ) and the hysteresis width ( $\Delta H$ ), we have fitted the derivative of the transmission curve versus temperature with a Gaussian function. The IMT temperature ( $T_{\text{IMT}}$ ) for each cycle corresponds to the maximum of the Gaussian and the IMT temperature is taken as the average between the values obtained for heating and cooling cycles while the hysteresis width ( $\Delta H$ ) is given by the difference between the two IMT temperatures. Finally, the transition sharpness ( $\Delta T$ ) is defined as the FWHM of the Gaussian curve. It is found that  $\Delta A$  decreases from 0.59 to 0.30 and that  $\Delta H$  increases from 4.7 °C to 14.8 °C when  $P_{\text{O}_2}$  increases from 2 to 25 mTorr (cf. Fig. 8). Our results also show that  $T_{\text{IMT}}$  monotonously increases from 63.7 °C to 69.1 °C with  $P_{\text{O}_2}$  and that the hysteresis loop, which is symmetric at low  $P_{\text{O}_2}$  (2–10 mTorr), becomes asymmetric at high  $P_{\text{O}_2}$  (20–25 mTorr). Indeed, similar  $\Delta T$  values during heating and cooling cycles are obtained at low  $P_{\text{O}_2}$  while at high  $P_{\text{O}_2}$ ,  $\Delta T$  is significantly larger for the heating cycle than for the cooling cycle (cf. Table 1).

The IMT characteristics of the samples deposited at 2 and 10 mTorr, which both display a symmetric hysteresis loop, have also been extracted from the DC resistivity measurements.  $T_{\text{IMT}}$  of 64.3 °C and 67.2 °C,  $\Delta H$  of 4.7 °C and 6.0 °C,  $\Delta T$  of 7.4 °C and 8.3 °C and a resistivity change between insulating and metallic states



**Fig. 7.** Hysteresis loop of the normalized transmission of VO<sub>2</sub> films at 0.8 THz as a function of temperature for different oxygen pressures: (a) 2 mTorr, (b) 10 mTorr, (c) 20 mTorr and (d) 25 mTorr.



**Fig. 8.** Dependence of the THz amplitude contrast ( $\Delta A$ ) at 0.8 THz and of the hysteresis width ( $\Delta H$ ) on the oxygen pressure.

**Table 1**

Transition temperature ( $T_{\text{IMT}}$ ) and sharpness ( $\Delta T$ ) derived from the analysis of the temperature dependent THz transmission curves depicted in Fig. 7.

$P_{\text{O}_2}$ (mTorr)	$T_{\text{IMT}}$ (°C)	$\Delta T$ heating (°C)	$\Delta T$ cooling (°C)
2	63.7	5.8	5.5
10	66.5	5	5.3
20	68.4	6.5	3.5
25	69.1	11.6	5.5

of 2.94 and 3.30 orders of magnitude are obtained for samples deposited at 2 and 10 mTorr respectively. The observed trends for the DC resistivity IMT features of these samples are in accordance with those extracted from the THz transmission measurements for the samples deposited at 2 and 10 mTorr. The differences between  $T_{\text{IMT}}$  and  $\Delta T$  extracted from both measurements can be however attributed to the fact that in percolative systems such as VO<sub>2</sub>, low resistance pathways are present even for small metallic domain coverages of ~20% [46], while the THz optical response, for which the metallic domains size needs to be of the same order as the THz wavelength [47], requires a higher metallic domain coverage to be

detected. This results in a higher  $T_{\text{IMT}}$ , a smaller  $\Delta T$  and a similar  $\Delta H$  for the IMT features determined by THz transmission as compared with those obtained from DC resistivity, similar to what is reported in [48]. This also explains why a well-defined hysteresis loop is observed in THz measurements for the sample deposited at 20 mTorr as compared to the DC resistivity measurements. In fact, while a progressive evolution of the DC resistivity is obtained, the THz transmission through the VO<sub>2</sub> sample does not experience a variation upon heating until its metallic domains reach a size of the same order of the THz wavelength. This in turn translates in a sharp decrease of the THz transmission.

From the analysis of the hysteresis loop of the normalized transmission ( $T_r$ ) of the VO<sub>2</sub> films, the largest  $\Delta A$  corresponds to the sample deposited at 2 mTorr. This result suggests that to achieve a good THz transition contrast for VO<sub>2</sub> films, one should not only optimize the V<sup>4+</sup> content of the VO<sub>2</sub> films and achieve a good crystallinity, but also reduce the high-temperature resistivity as much as possible in order to efficiently decrease the signal transmitted in the metallic state. On the other hand, the increase of  $T_{\text{IMT}}$  with  $P_{\text{O}_2}$  is likely to be due to the increase of the V<sup>5+</sup> content as compared to V<sup>3+</sup>, which enhances acceptor-like doping of VO<sub>2</sub> films, thus shifting  $T_{\text{IMT}}$  upwards [31]. In addition, by increasing  $P_{\text{O}_2}$ , the stress relaxation phenomenon is observed (cf. Fig. 2) due to a better stress dissipation when the texture improves, which results in a further increase of  $T_{\text{IMT}}$  as compared to the stressed VO<sub>2</sub> samples [29,30].

The transition sharpness ( $\Delta T$ ) depends on the overall defect content of the film per unit volume, on the type of defect, and on the mechanical stress in the grains of different sizes [20,21,23,24,32–34]. According to Table 1, two regions can be distinguished for the evolution of  $\Delta T$  with  $P_{\text{O}_2}$  during the transition from monoclinic to tetragonal phase. First, for  $P_{\text{O}_2} < 10$  mTorr, the VO<sub>2</sub> grains are of similar size and the grain size is relatively small (cf. Fig. 3). In this case, the transition tends to be sharp (i.e.  $\Delta T$  decreases) because the density of bulk defects is low [20,21]. A symmetric hysteresis loop is observed, indicating similar  $\Delta T$  values during both heating and cooling cycles. For  $P_{\text{O}_2} > 10$  mTorr, the VO<sub>2</sub> grain size increases with pressure and a more pronounced grain size discrepancy is observed. This results in an increase of  $\Delta T$  for

the heating cycle and a larger discrepancy of the  $\Delta T$  values between heating and cooling cycles.

Finally, it is observed that increasing the pressure results in a widening of the hysteresis which is likely due to the increase of grain size. Similar observations were reported by Suh et al. [23] for the hysteresis of IR transmission at 980 nm of annealed VO<sub>2</sub> films grown on silicon substrates. The authors observed an increase of  $\Delta H$  with the annealing temperature, hence with the grain size.

#### 4. Conclusion

The influence of the oxygen pressure on the composition and the structure of polycrystalline VO<sub>2</sub> films synthesized by reactive pulsed laser deposition has been investigated. The electrical and optical properties of the films in the THz range have also been studied, in view of understanding the behavior of the characteristics of the insulator-to-metal transition and ultimately to tune them. The V<sup>5+</sup> and V<sup>3+</sup> valence states present in the film act as acceptor and donor dopants, respectively. Decreasing the resistivity of polycrystalline VO<sub>2</sub> samples in the metallic state by introducing more V<sup>3+</sup> and/or reducing V<sup>5+</sup> improves their THz transmission contrast with the temperature. This is explained by a shorter penetration of the electromagnetic field in the film for the low resistivity layers. The microstructure changes observed as a function of the oxygen pressure induce important modifications of IMT sharpness, and symmetry and width of the hysteresis loop. From a practical point of view, the present study demonstrates that THz switches and/or sensors require VO<sub>2</sub> films deposited at low P<sub>O2</sub> (i.e. low T<sub>IMT</sub>, large  $\Delta A$ , narrow  $\Delta H$ ) while VO<sub>2</sub> films deposited at high P<sub>O2</sub> would be suitable for THz optical memory applications (large  $\Delta H$ ).

#### Acknowledgments

The authors would like to thank the Canada Research Chair Program and the “Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT)” for the financial support.

#### References

- [1] F.J. Morin, Oxides which shows a metal-to-insulator transition at the Neel temperature, *Phys. Rev. Lett.* 3 (1959) 34–36.
- [2] H.W. Verleur, A.S. Berglund Jr., C.N. Barker, Optical properties of VO<sub>2</sub> between 0.25 and 5 eV, *Phys. Rev.* 172 (1968) 788–798.
- [3] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R.V. Kruzelecky, J. Margot, P. Laou, S. Paradis, Fabrication of stationary micro-optical shutter based on semiconductor-to-metallic phase transition of W-doped VO<sub>2</sub> active layer driven by an external voltage, *J. Vac. Sci. Technol. A* 26 (2008) 763–767.
- [4] B.G. Chae, H.T. Kim, D.H. Youn, K.Y. Kang, Abrupt metal–insulator transition observed in VO<sub>2</sub> thin films induced by a switching voltage pulse, *Phys. B* 369 (2005) 76–80.
- [5] P. Anh Do, A. Hendaoui, E. Mortazy, M. Chaker, A. Haché, Vanadium dioxide spatial light modulator for applications beyond 1200 nm, *Opt. Commun.* 288 (2013) 23–26.
- [6] P. Baum, D.S. Yang, A.H. Zewail, 4D visualization of transitional structures in phase transformations by electron diffraction, *Science* 318 (2007) 788–792.
- [7] A. Cavalleri, C. Toth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J.C. Kieffer, Femtosecond structural dynamics in VO<sub>2</sub> during an ultrafast solid–solid phase transition, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 237401.
- [8] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H.H.W. Chong, J.C. Kieffer, R.W. Schoenlein, Evidence of a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO<sub>2</sub>: a view from the ultrafast timescale, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 161102.
- [9] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, E. Haddad, Enhancement of the positive emittance-switching performance of thermochromic VO<sub>2</sub> films deposited on Al substrate for an efficient passive thermal control of spacecrafts, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 875–879.
- [10] A. Hendaoui, N. Émond, M. Chaker, E. Haddad, Highly tunable-emittance radiator based on semiconductor–metal transition of VO<sub>2</sub> thin films, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013), 061107.
- [11] M.M. Qazilbash, M. Brehm, B.G. Chae, P.C. Ho, G.O. Andreev, B.J. Kim, S.J. Yun, A.V. Balatsky, M.B. Maple, F. Keilmann, H.T. Kim, D.N. Basov, Mott transition in VO<sub>2</sub> revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging, *Science* 318 (2007) 1750–1753.
- [12] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, E. Haddad, VO<sub>2</sub>-based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 117 (2013) 494–498.
- [13] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R.V. Kruzelecky, 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, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1958–1960.
- [14] K. Shibuya, M. Kawasaki, Y. Tokura, Metal–insulator transition in epitaxial V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.33) thin films, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 022102.
- [15] H. Zhang, Z. Wu, R. Niu, X. Wu, Q. He, Y. Jiang, Metal–insulator transition properties of sputtered silicon-doped and un-doped vanadium dioxide films at terahertz range, *Appl. Surf. Sci.* 331 (2015) 92–97.
- [16] D. Gu, Z. Sun, X. Zhou, R. Guo, T. Wang, Y. Jiang, Effect of yttrium-doping on the microstructures and semiconductor–metal phase transition characteristics of polycrystalline VO<sub>2</sub> thin films, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 819–825.
- [17] S.D. Lan, C.C. Cheng, C.H. Huang, J.K. Chen, Synthesis of sub-10 nm VO<sub>2</sub> nanoparticles films with plasma-treated glass slides by aqueous sol–gel method, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 2069–2076.
- [18] M. Tonouchi, Cutting-edge terahertz technology, *Nat. Photonics* 1 (2007) 97–105.
- [19] N.I. Zheludev, Y.S. Kivshar, From metamaterials to metadevices, *Nat. Mater.* 11 (2012) 917–924.
- [20] J. Narayan, V.M. Bhosle, Phase transition and critical issues in structure–property correlations of vanadium oxide, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 103254.
- [21] P. Jin, K. Yoshimura, S. Tanemura, Dependence of microstructure and thermochromism on substrate temperature for sputter-deposited VO<sub>2</sub> epitaxial films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1113–1117.
- [22] B.W. Mwakikunga, S. Motshekga, L. Sikhwivhilu, M. Moodley, M. Scriba, G. Malgas, A. Simo, B. Sone, M. Maaza, S. Sinha Ray, A classification and ranking system on the H<sub>2</sub> gas sensing capabilities of nanomaterials based on proposed coefficients of sensor performance and sensor efficiency equations, *Sens. Actuators B* 184 (2013) 170–178.
- [23] J.Y. Suh, R. Lopez, L.C. Feldman, R.F. Haglund Jr., Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO<sub>2</sub> nanoparticles and thin films, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 1209–1213.
- [24] R. Lopez, L.C. Feldman, R.F. Haglund Jr., Size-dependent optical properties of VO<sub>2</sub> nanoparticle arrays, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 177403.
- [25] A.A. Bugayev, M.C. Gupta, Femtosecond holographic interferometry for studies of semiconductor ablation using vanadium dioxide film, *Opt. Lett.* 28 (2003) 1463–1465.
- [26] C. Petit, J.M. Frigerio, M. Goldmann, Hysteresis of the metal–insulator transition of VO<sub>2</sub>; evidence of the influence of microscopic texturation, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 3259–3264.
- [27] F. Cardillo Case, Modifications in the phase transition properties of predeposited VO<sub>2</sub> films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (1984) 1509–1512.
- [28] E. Kusano, J.A. Theil, Effects of microstructure and nonstoichiometry on electrical properties of vanadium dioxide thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 1314–1317.
- [29] M.B. Sahana, G.N. Subbanna, S.A. Shivashankar, Phase transformation and semiconductor–metal transition in thin films of VO<sub>2</sub> deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 6495–6504.
- [30] B. Viswanath, C. Ko, Z. Yang, S. Ramanathan, Geometric confinement effects on the metal–insulator transition temperature and stress relaxation in VO<sub>2</sub> thin films grown on silicon, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 063512.
- [31] Y. Zhao, C. Chen, X. Pan, Y. Zhu, M. Holtz, A. Bernussi, Z. Fan, Tuning the properties of VO<sub>2</sub> thin films through growth temperature for infrared and terahertz modulation applications, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 113509.
- [32] S. Lysenko, V. Vikhnin, A. Rua, F. Fernandez, H. Liu, Critical behavior and size effects in light-induced transition of nanostructured VO<sub>2</sub> films, *Phys. Rev. B* 82 (2010), 205425.
- [33] R. Lopez, T.E. Haynes, L.A. Boatner, L.C. Feldman, R.F. Haglund Jr., Size effects in the structural phase transition of VO<sub>2</sub> nanoparticles, *Phys. Rev. B* 65 (2002), 224113.
- [34] W. Fan, J. Cao, J. Seidel, Y. Gu, J.W. Yim, C. Barrett, K.M. Yu, J. Ji, R. Ramesh, L.Q. Chen, J. Wu, Large kinetic asymmetry in the metal–insulator transition nucleated at localized and extended defects, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 235102.
- [35] P.J. Hood, J.F. DeNatale, Millimeterwave dielectric properties of epitaxial vanadium dioxide thin films, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 376–381.
- [36] B.G. Chae, H.T. Kim, S.J. Yun, B.J. Kim, Y.W. Lee, D.H. Youn, K.Y. Kang, Highly oriented VO<sub>2</sub> thin films prepared by sol–gel deposition, *Electrochem. Solid State Lett.* 9 (2006) C12–C14.
- [37] J. Yoon, C. Park, S. Park, B.S. Mun, H. Ju, Correlation between surface morphology and electrical properties of VO<sub>2</sub> films grown by direct thermal oxidation method, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 1082–1086.
- [38] C.-Y. Kim, S.H. Kim, S.J. Kim, K.-S. An, VO<sub>2</sub>(1 1 0) film formation on TiO<sub>2</sub>(1 1 0) through post-reduction of ALD grown vanadium oxide, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 368–371.
- [39] L.L. Fan, Y.F. Wu, C. Si, C.W. Zou, Z.M. Qi, L.B. Li, G.Q. Pan, Z.Y. Wu, Oxygen pressure dependent VO<sub>2</sub> crystal film preparation and the interfacial epitaxial growth study, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6124–6129.
- [40] B.N. Masina, S. Lafane, L. Wu, A.A. Akande, B. Mwakikunga, S. Abdelli-Messaci, T. Kerjia, A. Forbes, Phase-selective vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) nanostructured thin films by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 118 (2015), 165308.
- [41] E. Hryha, E. Rutqvist, L. Nyborg, Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS, *Surf. Interface Anal.* 44 (2012) 1022–1025.

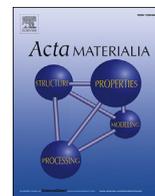
- [42] J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239–260.
- [43] R. Eguchi, T. Yokoya, T. Kiss, Y. Ueda, S. Shin, Angle-resolved photoemission study of the mixed valence oxide  $V_6O_{13}$ : Quasi-one-dimensional electronic structure and its change across the metal-insulator transition, *Phys. Rev. B* 65 (2002), 205124.
- [44] Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan, Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 (2011) 337–367.
- [45] K. Appavoo, D.Y. Lei, Y. Sonnefraud, B. Wang, S.T. Pantelides, S.A. Maier, R.F. Haglund Jr., Role of defects in the phase transition of  $VO_2$  nanoparticles probed by plasmon resonance spectroscopy, *Nano Lett.* 12 (2012) 780–786.
- [46] Z. Wu, E. López, S.V. Buldyrev, L.A. Braunstein, S. Havlin, H.E. Stanley, Current flow in random resistor networks: the role of percolation in weak and strong disorder, *Phys. Rev. E* 71 (2005) 045101.
- [47] A.K. Sarychev, V.M. Shalaev, Electromagnetic field fluctuations and optical nonlinearities in metal-dielectric composites, *Phys. Rep.* 335 (2000) 275–371.
- [48] G. Karaoglan-Bebek, M.N.F. Hoque, M. Holtz, Z. Fan, A.A. Bernussi, Continuous tuning of W-doped  $VO_2$  optical properties for terahertz analog applications, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 201902.

## **Annexe III**

**Natural metamaterial behavior across the phase transition for  $W_xV_{1-x}O_2$  films revealed by terahertz spectroscopy**

Nicolas Émond, Badr Torriss, Denis Morris and Mohamed Chaker

Citation: Acta Materialia 140, 20 (2017); doi: 10.1016/j.actamat.2017.08.029



## Full length article

Natural metamaterial behavior across the phase transition for  $W_xV_{1-x}O_2$  films revealed by terahertz spectroscopyNicolas Émond<sup>a,\*</sup>, Badr Torriss<sup>a</sup>, Denis Morris<sup>b</sup>, Mohamed Chaker<sup>a,\*\*</sup><sup>a</sup> INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650, Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada<sup>b</sup> Département de Physique, Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe, Université de Sherbrooke, Québec, J1K 2R1, Canada

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 10 May 2017

Received in revised form

8 August 2017

Accepted 14 August 2017

Available online 14 August 2017

## Keywords:

Phase transition

Terahertz spectroscopy

Transport properties: nanocrystalline material

Grain boundary diffusion

## ABSTRACT

Metamaterials, which are made of repeated patterns of appropriately arranged small discrete structures, display unusual electromagnetic properties that overwhelm those of conventional materials. The modification of their properties is generally achieved by arranging the structures mechanically or electrically and requires rather complex designs. We report on the study of the complex conductivity of epitaxially-grown tungsten-doped vanadium dioxide ( $W_xV_{1-x}O_2$ ) thin films through the semiconductor-to-metal phase transition (SMT) using terahertz time-domain spectroscopy. The modelling of the terahertz conductivity across  $W_xV_{1-x}O_2$  SMT provides clear insights about the gradual nucleation of  $VO_2$  metallic domains among the semiconducting host and evidences the presence of strong carrier confinement and enhanced absorption close to the transition temperature, leading to a strong capacitive response of the electrons. The evolution of the SMT is also strongly affected by W doping, which reduces the scattering time in the metallic state, lowers the transition onset temperature and extends the temperature range over which the transition occurs. The  $W_xV_{1-x}O_2$  films thus forms an effective medium in the vicinity of the SMT and display the signature of a disordered metamaterial, which has significantly enhanced functionality thanks to its readily thermally-tunable properties over a wide range of temperatures close to room temperature.

© 2017 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Metamaterials unusual electromagnetic properties, which are absent in nature and allow absorbing, enhancing or even bending electromagnetic waves, come from their internal structure rather than the matter that composed them. These materials are made of repeated patterns of small discrete structures, called unit cells, and they exhibit exotic properties as long as the unit cells are sufficiently small as compared to the wavelength of the incident signal [1]. It is thus the combination of the size, geometry and orientation of these cells that gives metamaterials their unique properties. These properties, which include optical magnetism [2] and negative refractive index [3], have already been exploited for optoelectronic applications such as cloaking [4] and subwavelength imaging [5]. More recently, there has been considerable interest for real-

time manipulation of electromagnetic radiations using tunable metamaterials, which electromagnetic response can be triggered electrically [6] or mechanically [7]. These artificial materials are usually composed of complex metal-dielectric composite structures and their tunability requires sophisticated designs like hybrid metamaterial, micromachined reconfigurable metamaterial or folding patterns [8]. A more versatile approach to the architecture of metamaterials uses tunable materials which electromagnetic response can be thermally-triggered, such as vanadium dioxide ( $VO_2$ ) [9], resulting in a significant simplification of the metamaterial design.

$VO_2$  is a model system to study the nature of semiconductor-to-metal transitions in correlated electron systems. A balance of both Peierls-type [10] lattice instability due to electron-phonon interaction and Mott-type [11] electron-electron correlations drives this material in a critical regime as it undergoes a first-order reversible phase transition from a high-temperature metallic state to a low-temperature semiconducting state when cooled down below its transition temperature ( $T_{SMT}$ )  $\approx 68$  °C [12]. This phase transition is accompanied by a hysteresis and associated with a reduction of

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [emondn@emt.inrs.ca](mailto:emondn@emt.inrs.ca) (N. Émond), [chaker@emt.inrs.ca](mailto:chaker@emt.inrs.ca) (M. Chaker).

crystal symmetry from a rutile phase (R) to a monoclinic phase (M), a sharp increase in electrical conductivity of close to 5 orders of magnitude and significant changes in optical properties [13]. Recent experiments on VO<sub>2</sub> films reveal that the semiconductor-to-metal transition first occurs at the nanoscale in spatially separated metallic puddles [14]. These strongly correlated conducting puddles, with an electromagnetic response that displays the signatures of collective effects in the electronic system, then grow and coalesce among the semiconducting host as the temperature increases so that their coexistence covers several length scales [15]. The connection between these metallic puddles across the VO<sub>2</sub> SMT further leads to the transition of the film electronic response from capacitive to inductive [16] and results in a metal-dielectric nanocomposite in the VO<sub>2</sub> thin film, which can thus be considered as a naturally-occurring metamaterial [17].

The SMT properties of VO<sub>2</sub> thin films strongly depend on stoichiometry, morphology and on the quality of the interface with the substrate [18,19]. Indeed, the SMT properties can efficiently be tailored by doping with an appropriate concentration of donors and/or acceptors. Doping with tungsten, the most efficient dopant element to lower VO<sub>2</sub> transition temperature, allows to reduce T<sub>SMT</sub> by ~20 °C/at. % W [20], which is crucial for functionality around room temperature. This pronounced reduction is attributed to the introduction of extra electrons in the system and to the strong modification of the VO<sub>2</sub> local structure induced by substitutional doping. The W ions tend to bring the monoclinic short (~2.65 Å) and long (~3.12 Å) V-V dimers distances closer to the rutile uniform (~2.87 Å) V-V distance, thus activating conductivity [21].

Structural and morphological properties like strain, grain size, density of defects and grain boundaries also affect the SMT characteristics of VO<sub>2</sub> thin films, which can be tailored by a proper choice of the substrate and deposition conditions [22,23]. The VO<sub>2</sub> transition temperature is thus reduced/increased through compressive/tensile stress along the rutile c-axis due to lattice mismatch between film and substrate. Moreover, the SMT properties of VO<sub>2</sub> are strongly altered by the presence of defects and grain boundaries, which makes it crucial to synthesize thin films that exhibit high crystalline quality and SMT features similar to those of the bulk material for enhanced functionality. Substrates with different crystal structures have been used to grow high quality VO<sub>2</sub> thin films, including Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, glass, TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and MgF<sub>2</sub> [24–26]. Among them, epitaxial VO<sub>2</sub> thin films deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1̄102) substrates are of particular interest as they exhibit high crystalline quality, SMT properties close to those of single crystal VO<sub>2</sub> and good transparency to far-infrared radiations [27].

The thermally-induced changes in the conductivity of the VO<sub>2</sub> thin films are associated with corresponding variations of the optical response, which makes terahertz spectroscopy (THz-TDS) a well-suited contactless technique to measure the complex conductivity and to study both the electron dynamics over nanometer length scales and the spatial inhomogeneity of the film induced by the formation of metallic domains. Therefore, its contactless nature is a significant advantage as opposed to standard dc conductivity measurements, which only probe long-range transport. So far, many researches on VO<sub>2</sub> films have focused on probing its optical THz conductivity and dielectric properties through the thermally-induced SMT in order to investigate the formation of the metallic state in the vicinity of the SMT [28,29]. Transient photoconductivity measurements have also been used to investigate the dynamic behavior of the photo-induced SMT in such VO<sub>2</sub> films: new insights on the thermal versus nonthermal effects as well as the interplay of electronic and lattice degrees of freedom during the phase transition were reported [30,31]. Despite the attractiveness of substituting vanadium atoms with W dopants in VO<sub>2</sub> lattice for

functionality around room temperature, studies on the influence of VO<sub>2</sub> film doping in the terahertz range are still scarce [32,33] while its effect on the THz conductivity remains unexplored.

In this paper, we report on the investigation and modelling of the THz complex conductivity of 150-nm thick epitaxially-grown W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> thin films deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1̄102) substrates across the SMT in the frequency range 0.25–1.55 THz using the Drude-Smith formalism. The absence of phonon resonance within this frequency range enables the study of the conductivity response of these films within their transitional state. Within this temperature range, they are formed of randomly dispersed metallic inclusions much smaller than the THz probing wavelength and can thus be assimilated to a naturally-occurring metamaterial with variable effective permittivity. Our study evidences that significant variations of Drude-Smith parameters are occurring across the SMT for the W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> samples and clearly demonstrates differences in the evolution of the phase transition induced by the introduction of W dopants in the VO<sub>2</sub> lattice. The thermally-tunable THz properties of the W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> films can be modified on a wide range of temperature close to room temperature without requiring any electrical or mechanical components. They therefore display enhanced functionality and are very attractive for optoelectronics applications.

## 2. Experimental

### 2.1. Sample growth

Reactive pulsed laser deposition (RPLD) was used to fabricate the W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> thin films by ablating commercial undoped and tungsten-doped vanadium metal targets on *r*-cut oriented sapphire (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1̄102)) substrate. The growth temperature was 550 °C and the oxygen pressure was kept at 21 mTorr. Detailed growth conditions were reported in a previous study [34].

### 2.2. XRD, AFM and electrical characterization

The structural properties of the films were examined by X-ray diffraction (XRD) in the  $\theta$ – $2\theta$  configuration between 20° and 90° using a PANalytical's X'Pert PRO Materials Research Diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation operated at 45 kV and 40 mA. Film thickness was determined by cross-section scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-7401F) observations while surface morphology was imaged by atomic force microscopy (AFM, DI-EnviroScope, Veeco). A standard four-point probe method was used to measure the

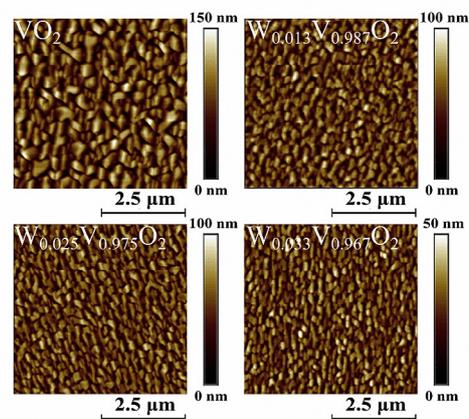


Fig. 1. AFM images of epitaxially-grown W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> thin films.

resistivity of the films.

### 2.3. THz time-domain spectroscopy

Standard terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) measurements were made between 0.25 THz and 1.55 THz and at temperatures ranging from  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  to investigate the temperature-dependent terahertz transmission of the films. For each set of experiments, two samples, the W-doped  $\text{VO}_2$  film on sapphire substrate and the bare substrate, were mounted simultaneously on the cold finger of a liquid nitrogen cooled cryostat. Measurements were done in transmission. The THz-TDS setup was coupled to a Ti:sapphire regenerative amplifier that delivers 35 fs laser pulses with a central wavelength of 800 nm at a 1-kHz repetition rate. The laser beam was split into two distinct beams, an excitation beam used to generate the THz-probe beam, and a probing beam used to detect THz pulses transmitted through the sample. The 90 mW excitation beam generated the THz-probe beam by optical rectification in a  $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  and 1 mm-thick ZnTe crystal. The THz radiation was focused on the sample surface on a spot diameter of about 2 mm using a parabolic mirror. The transmitted THz pulses were detected using electro-optic sampling in a 0.5-mm-thick ZnTe crystal. The THz-probe beam was chopped

at 340 Hz and the THz signal was measured by means of a lock-in amplifier. The THz-probe beam was confined into a vacuum chamber and all measurements were performed at a pressure  $<10^{-4}$  Torr.

## 3. Results

### 3.1. Morphological, structural and electrical characterization

The stoichiometry of the W-doped  $\text{VO}_2$  films, determined from Rutherford backscattering spectrometry measurements, is  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$ ,  $\text{W}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$  and  $\text{W}_{0.033}\text{V}_{0.967}\text{O}_2$ . The AFM surface morphology images of  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  thin films shown in Fig. 1 reveal the presence of large, compact and closely connected elongated grains. Tungsten doping significantly reduces the grain size from  $\approx 260$  nm for the  $\text{VO}_2$  sample to  $\approx 160$  nm for the W-doped  $\text{VO}_2$  samples, which accordingly results in higher density of grain boundaries. XRD data of the  $\text{VO}_2$  film and of the  $\text{W}_{0.033}\text{V}_{0.967}\text{O}_2$  film are shown in Fig. 2. Detailed analysis reveals that the peaks located at  $37.1^\circ$  and  $79.1^\circ$  correspond to the Bragg angle of  $(200/\sqrt{2}11)_M$  and  $(400/\sqrt{4}22)_M$  orientations respectively. All the other peaks coincide with reflection planes from the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1\bar{1}02$ ) substrate. The temperature-dependent DC electrical conductivity ( $\sigma_{DC}$ ) of the  $\text{VO}_2$  film for both heating and

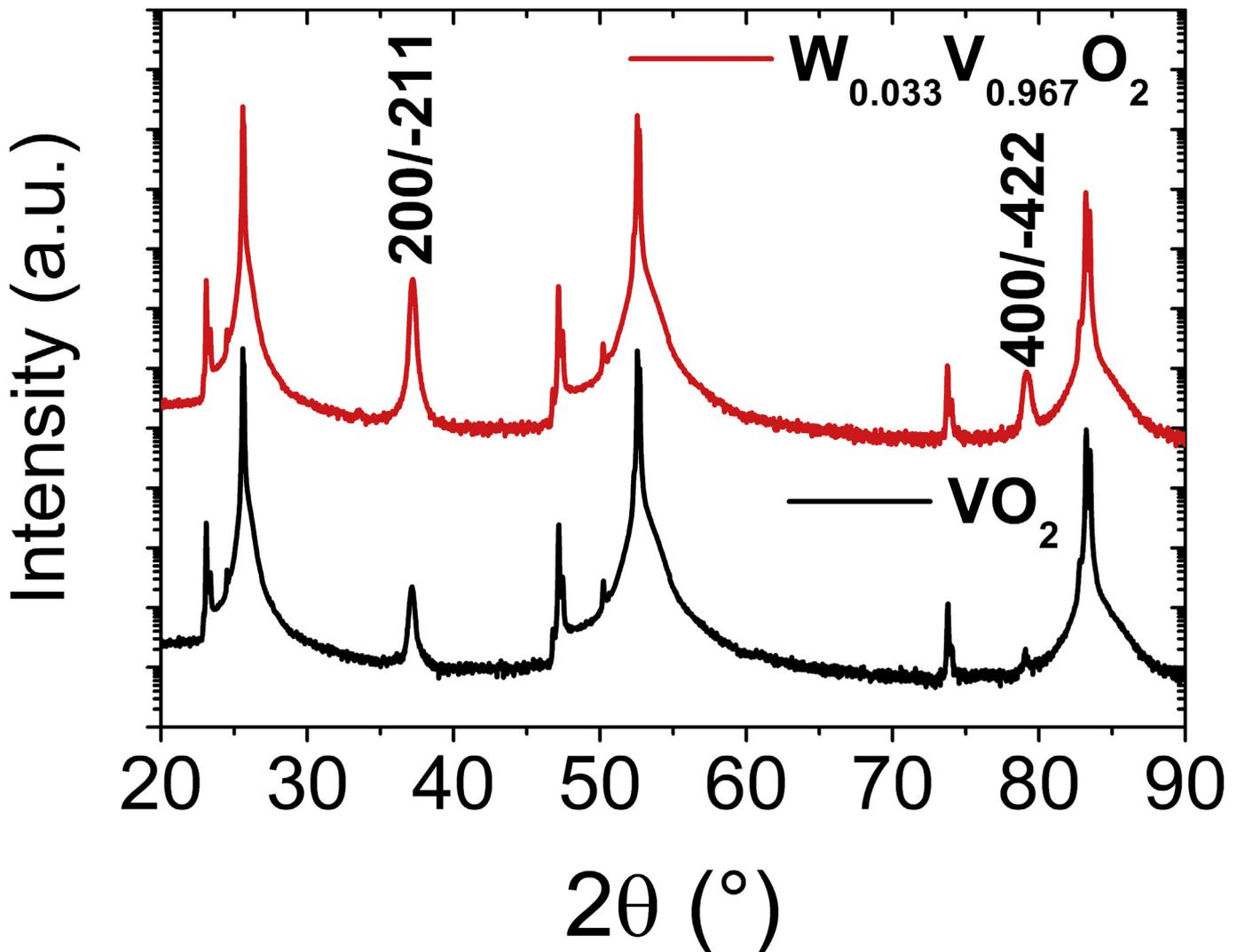


Fig. 2. XRD  $\theta$ - $2\theta$  patterns for the  $\text{VO}_2$  and  $\text{W}_{0.033}\text{V}_{0.967}\text{O}_2$  thin films epitaxially grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1\bar{1}02$ ) substrates.

cooling segments is shown in Fig. 3A, where a sharp transition from the low temperature semiconducting phase to the high temperature metallic phase is observed at  $T_{SMT} = 61.5$  °C. This transition is accompanied by a large contrast in conductivity  $\Delta\sigma_{DC} = 99400$  between 20 °C and 95 °C and a small hysteresis  $\Delta H = 4.1$  °C. Fig. 3B presents  $\sigma_{DC}$  of the  $W_xV_{1-x}O_2$  films with various W concentrations as a function of temperature. A reduction of  $T_{SMT}$  with increasing the  $VO_2$  films tungsten concentration is observed here. Also, the conductivity of the  $W_xV_{1-x}O_2$  films saturates for temperatures above  $T_{SMT}$ , where the transition to the metallic state is completed. Tungsten doping does not noticeably alter the conductivity of the thin films in the metallic state. Indeed, similar conductivity values ranging from  $1750 (\Omega \text{ cm})^{-1} < (\sigma_{DC}) < 2550 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  are obtained for  $W_xV_{1-x}O_2$  samples at high temperature.

### 3.2. THz time-domain spectroscopy

The THz waveforms of the pulses transmitted through the  $VO_2$

film and the bare 500  $\mu\text{m}$ -thick  $Al_2O_3$  ( $1\bar{1}02$ ) substrate were characterized independently. In Fig. 4, the time-domain THz signal transmitted through the  $VO_2$  system (film + substrate) is compared to that of the reference (bare substrate) at temperatures below  $T_{SMT}$  ( $T = 52$  °C) and above  $T_{SMT}$  ( $T = 100$  °C). The Fast Fourier transform of the time-dependent THz waveforms, shown in the insets of Fig. 4, was performed to obtain the amplitude and phase of the THz spectra. No change of the THz signal between the  $VO_2$  system and the reference is observed below  $T_{SMT}$  while at 100 °C, the THz signal transmitted through the  $VO_2$  sample is drastically reduced. The frequency-dependent complex optical conductivity ( $\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$ ) of the  $W_xV_{1-x}O_2$  thin conductive films can be calculated by means of the Tinkham formula [35]:

$$\frac{\tilde{E}_{VO_2+substrate}(\omega)}{\tilde{E}_{substrate}(\omega)} = \frac{(1 + n_{substrate})}{(1 + n_{substrate} + Z_0\tilde{\sigma}(\omega)d)} \quad (1)$$

where  $\tilde{E}_{VO_2+substrate}(\omega)$  and  $\tilde{E}_{substrate}(\omega)$  correspond to the complex

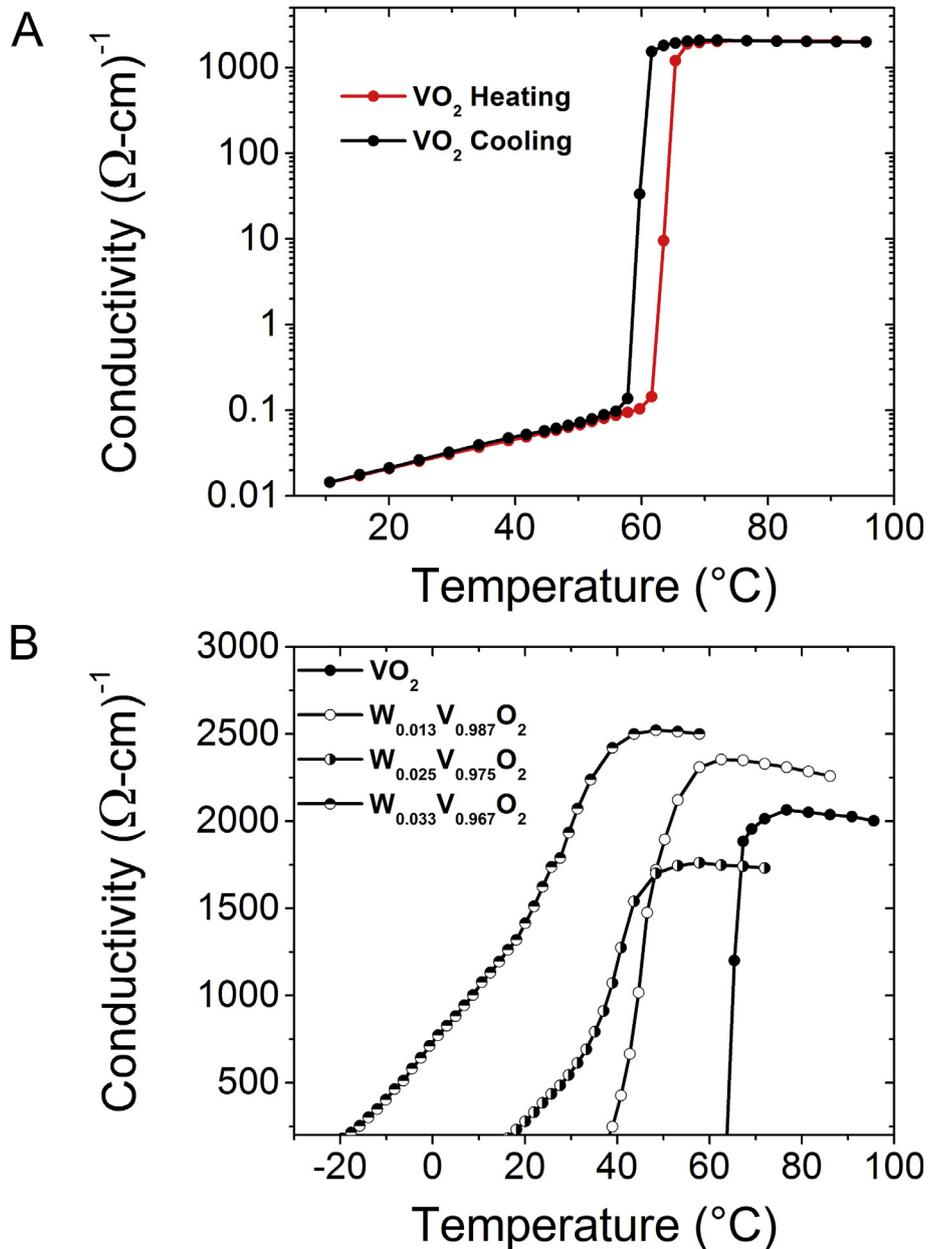
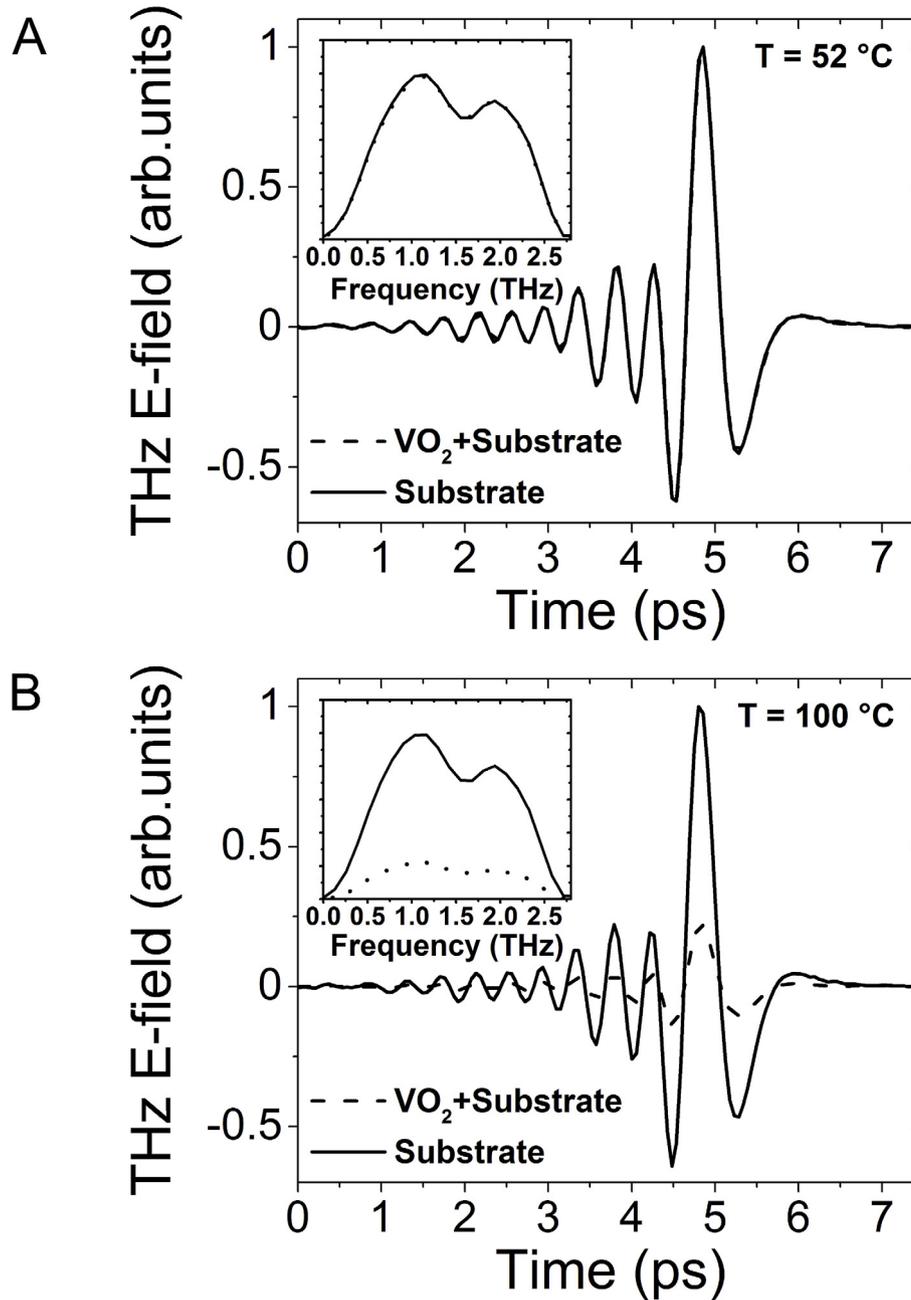


Fig. 3. Temperature-dependent DC conductivity of (A) the  $VO_2$  thin film on  $Al_2O_3$  ( $1\bar{1}02$ ) for heating (red curve) and cooling (black curve) segments and (B)  $W_xV_{1-x}O_2$  thin films on  $Al_2O_3$  ( $1\bar{1}02$ ) using a standard four point geometry. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 4.** THz waveforms transmitted through the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1\bar{1}02$ ) substrate and the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1\bar{1}02$ ) substrate +  $\text{VO}_2$  film system at (A)  $52^\circ\text{C}$  in the semiconducting state and (B)  $100^\circ\text{C}$  in the metallic state during the heating segment. The insets show the complex Fourier transforms of the time-dependent terahertz fields, which corresponds to the pulse bandwidth.

electric field amplitude transmitted through the  $\text{VO}_2$  system and to the reference respectively,  $Z_0$  is the free space impedance,  $d$  is the film thickness and  $n_{\text{substrate}} \approx 3.02$  is the nearly frequency-independent refractive index of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1\bar{1}02$ ) substrate, which is thick enough to neglect the Fabry-Perot effect.

The temperature range over which the Tinkham formula is valid was determined considering the negligible optical thickness and the high conductivity criterion. First, negligible optical thickness requires that both  $n\omega d/c \ll 1$  and  $k\omega d/c \ll 1$  be satisfied [36], where  $n$  and  $k$  are the refractive index and the extinction coefficient of the film and  $c$  is the speed of light in free-space. For the  $\text{VO}_2$  film at  $T = 100^\circ\text{C}$ , where the optical thickness is maximal,  $n$  decreases from 42 at 0.25 THz to 15 at 1.55 THz while  $k$  decreases from 40 at 0.25 THz to 16 at 1.55 THz. Thus, the maximum values of  $n\omega d/c$  and

$k\omega d/c$  are 0.07 and 0.08, respectively. Therefore, the two relations are valid over the whole range of temperature considered. Second, the approximation that neglects the lattice contribution  $\varepsilon_L(\omega)$  in the complex permittivity  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$  of Eq. (2) requires that the  $\text{VO}_2$  film is highly conductive.

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) + 1 = \varepsilon_L(\omega) + i\tilde{\sigma}(\omega)/\omega\varepsilon_0 + 1 \approx i\tilde{\sigma}(\omega)/\omega\varepsilon_0 + 1 \quad (2)$$

here,  $\varepsilon_0$  is the permittivity of free space. This criterion is linked to the thin film definition itself, which specifies that a film is too thin to be measured when it can no longer be distinguished from the reference material within the measurement uncertainty. A film is thus considered too thin to be measured if the standard deviation of its refractive index and extinction coefficient is larger than the

**Table 1**  
Critical temperature ( $T_c$ ) and refractive index ( $n$ ) at two frequencies (0.25 and 1.55 THz) for  $\text{VO}_2$  thin films with various W content.

W content (x)	0	0.013	0.025	0.033
Critical temperature $T_c$ (°C)	59	39	17	-13
n at 0.25 THz	9.8	13.2	12.1	14.7
n at 1.55 THz	5.4	6.6	5.9	6.8

difference between the sample and the reference refractive indices and extinction coefficients. The following criterion is derived from these considerations [37]:

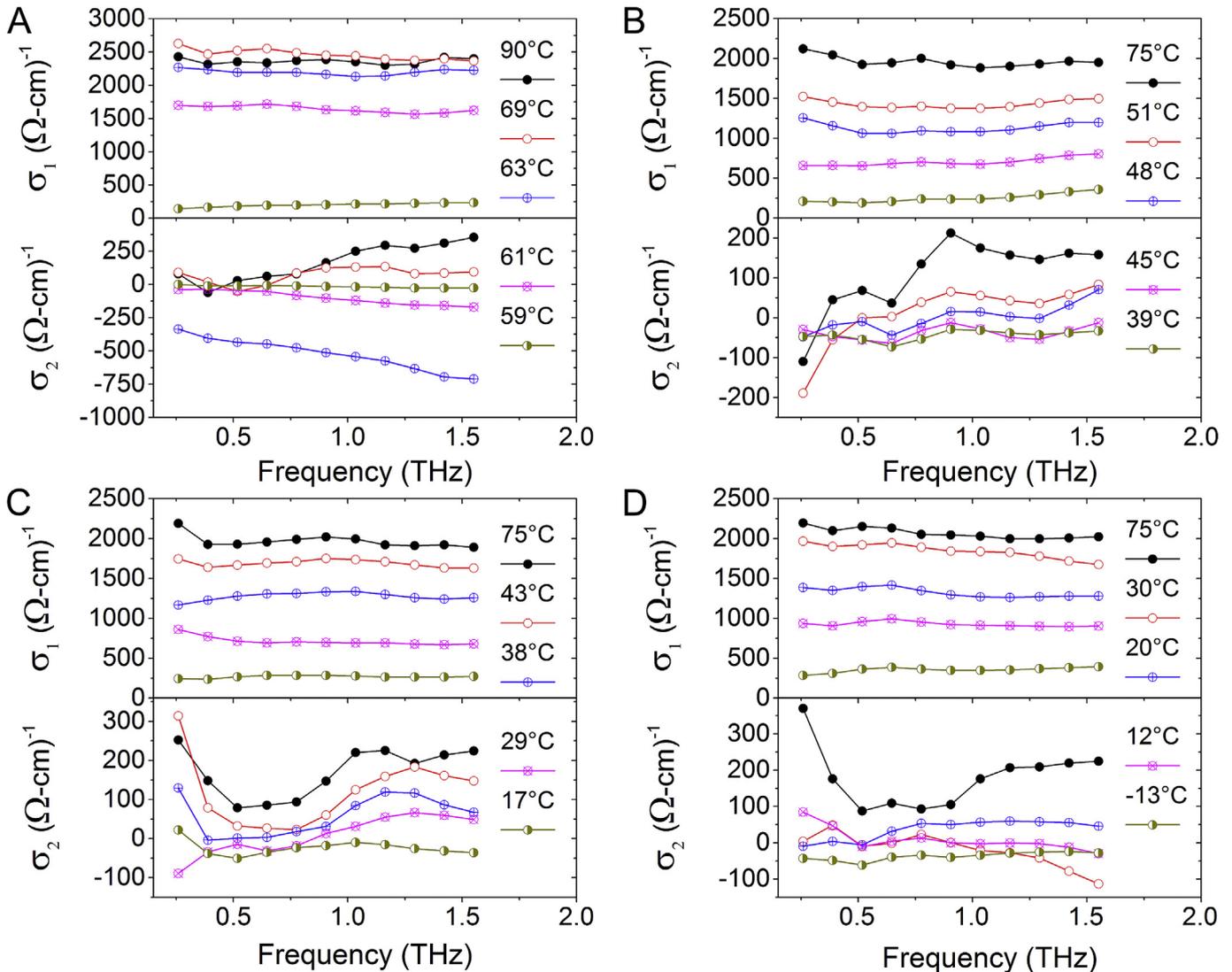
$$\frac{\omega d}{c} \Delta n(\omega) < \sqrt{\frac{2}{N}} s_{\text{arg}(E_{\text{ref}})}(\omega) \quad (3)$$

where  $\Delta n(\omega)$  is the difference between the real refractive index of the sample and  $n_{\text{substrate}}$ ,  $s_{\text{arg}(E_{\text{ref}})}(\omega)$  is the standard deviation in the phase of the reference spectra and  $N$  is the number of scans performed at each temperature. When Eq. (3) is satisfied, the high conductivity criterion is no longer valid. As the refractive index  $n$  is

decreasing with temperature, there exists a critical temperature  $T_c$  below which Eq. (3) starts to be fulfilled. This temperature is shown in Table 1 for each film composition. For each  $T_c$  value, the refractive index at 0.25 THz and 1.55 THz are also provided. Accordingly, extracting the complex conductivity of the  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  films from THz-TDS measurements is valid for temperature equal to or higher than  $T_c$ .

### 3.3. Complex conductivity of $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ thin films

The real ( $\sigma_1$ ) and imaginary ( $\sigma_2$ ) parts of the temperature-dependent THz optical conductivity of  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  thin films were calculated from the complex Fourier transforms of the time-dependent fields using Eq. (1). Variations across the semiconductor-to-metal transition of both  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  are illustrated in Fig. 5. The value of  $\sigma_1$  is seen to be frequency-independent but it decreases continuously all through the SMT as the temperature is reduced. On the other hand,  $\sigma_2$  switches from positive values at high temperature (in the metallic phase) to negative values in the vicinity of the phase transition temperature ( $T_{\text{SMT}}$ ) to finally reach a value smaller than  $30 \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$  at low temperature (in the



**Fig. 5.** Real (upper panel) and imaginary (lower panel) components of the THz conductivity of (A)  $\text{VO}_2$  (B)  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  (C)  $\text{W}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$  and (D)  $\text{W}_{0.033}\text{V}_{0.967}\text{O}_2$  thin films at several temperatures across and above the phase transition during the heating segment.

semiconducting phase). The calculated values of  $\sigma_1$  for all the  $W_xV_{1-x}O_2$  films in the metallic phase are in close agreement with those of the DC conductivity measured using the four-point probe technique. The onset of a non-zero  $\sigma_1$  and crossover from  $\sigma_1 \sim 0$  and  $\sigma_2 < 0$  to  $\sigma_1 > 0$  and  $\sigma_2 > 0$  near  $T_{SMT}$  are indicative of the percolative nature of the carrier transport in  $VO_2$  films near its phase transition [38], where both semiconducting and metallic phases coexist. It is clearly illustrated in Fig. 6A by the divergence of the real part of the dielectric function ( $\epsilon_1$ ), which is related to the imaginary part of the conductivity as expressed by Eq. (4).

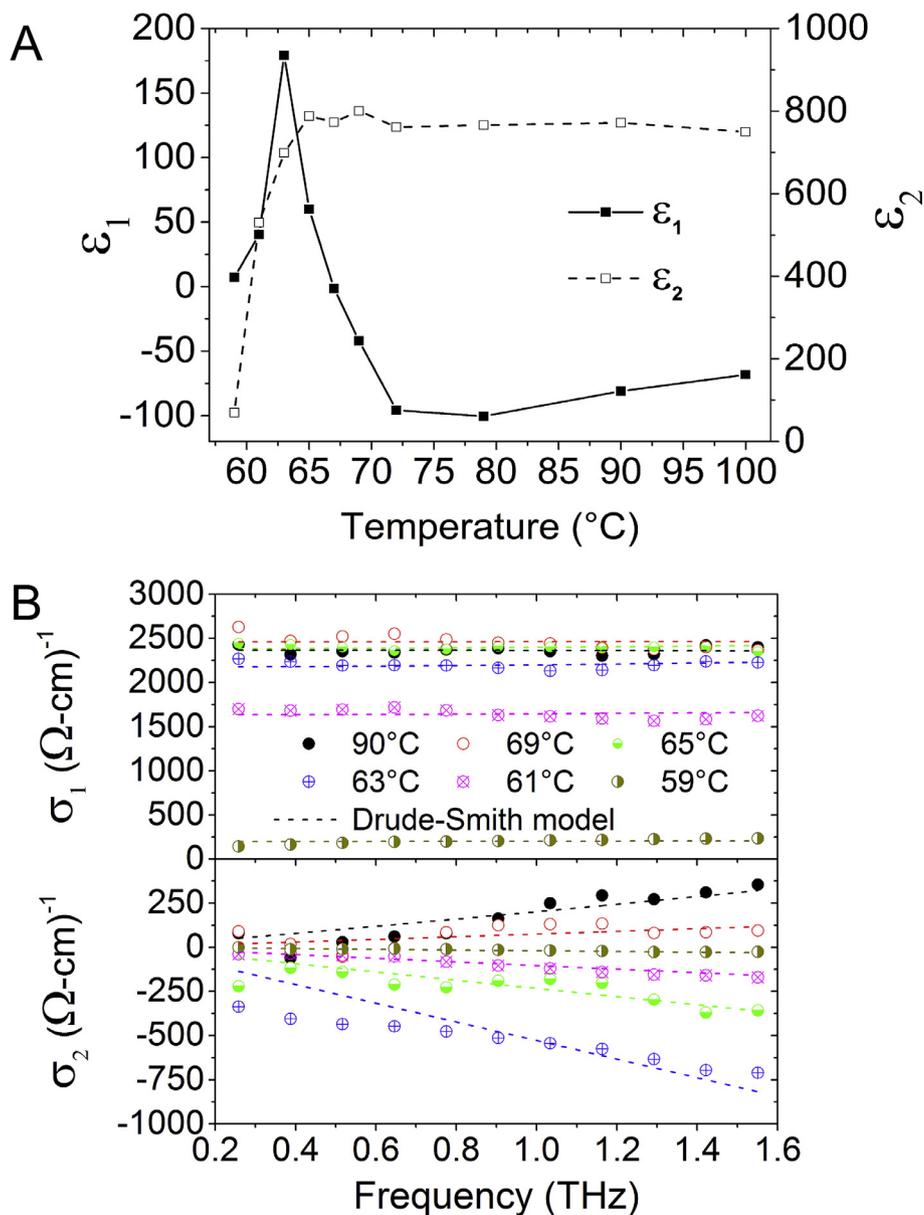
$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = -i\epsilon_0\omega(\tilde{\epsilon}(\omega) - 1) \quad (4)$$

The changes in  $\sigma_1$  ( $\epsilon_2$ ) and  $\sigma_2$  ( $\epsilon_1$ ) agree with previous reports [14,33]. When the temperature varies from 59 °C to 63 °C,  $\epsilon_2$  increases from 70 to 750 while the  $\epsilon_1$  value increases from below 10 up to 180. At higher temperatures,  $\epsilon_2$  saturates at 750, while the

sign of  $\epsilon_1$  changes at 65 °C, its value finally saturating at a value of  $-75$  for  $T > 72$  °C.

### 3.4. Conductivity models and the Drude-Smith formalism

Various attempts of analyzing and modelling the THz conductivity spectra of  $VO_2$  thin films were reported using the effective medium theory (EMT) [28,39,40], which is suggested by the presence of separated metallic and semiconducting phases in the films. The lack of consistency of the results reported from such analysis arises from the difficulty of EMT to accurately model the behavior of the far-infrared conductivity in the vicinity of the SMT by simply using the optical constants of semiconducting and metallic phases [41]. Indeed, the properties of the newly-formed metallic puddles at the onset of the transition and those of the high temperature metallic phase are observed to differ. The properties of the metallic



**Fig. 6.** (A) Temperature-dependent real (closed squares and solid line) and imaginary (open squares and dashed line) components of the permittivity of the  $VO_2$  film at 1 THz across and above the phase transition during the heating segment. (B) Simultaneous fits of the real (upper panel) and imaginary (lower panel) parts of the terahertz conductivity of the  $VO_2$  film through the phase transition using the Drude-Smith model (dotted lines).

puddles in the semiconducting host are reported to be analogous to those of a strongly correlated metal as opposed to the Drude-like feature of the high temperature metallic phase [14].

A better description of the complex THz conductivity of semiconductors, where disorder can result in carrier localization, was proposed using conductivity models derived from the Drude model [42]. These models mostly describe an inductive-type response and have two characteristic features: 1)  $\sigma_1$  decreases with frequency and 2)  $\sigma_2$  is positive and maximum near the frequency corresponding to the scattering rate [43]. However, the THz conductivity spectra of many semiconductor/dielectric or metallic/dielectric nanocomposites materials exhibit a capacitive response at low frequency, resulting in increasing  $\sigma_1$  and in negative  $\sigma_2$ . In this case, the effect of local fields on a length scale much smaller than the wavelength of the probing radiation starts to play a significant role and the effective conductivity response differs from the microscopic conductivity of closely packed nanoparticles. For this particular type of nanomaterials, that includes materials near SMT and various nanostructured conducting systems, the Drude–Smith model [44] has been successfully used by many groups to explain

the behavior of the frequency-dependence of the conductivity at THz frequencies [29,45–47]. This model is a classical generalization of the Drude model in the sense that a non-isotropic carrier diffusion term is introduced in the conductivity equation. A common assumption of the model is that the persistence of carrier’s velocity is retained for only one collision. The Drude-Smith conductivity expression is then given by:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{ne^2\tau_{DS}}{m^*} \left( \frac{1}{1 - i\omega\tau_{DS}} \right) \left( 1 + \frac{c}{1 - i\omega\tau_{DS}} \right) \quad (5)$$

where  $n$  is the carrier density,  $\tau_{DS}$  is the Drude–Smith scattering time,  $m^*$  is the effective mass of the carriers and  $c$  is a parameter that can vary between 0 for Drude-type response and  $-1$  for strong charge carrier localization at zero frequency. Within this model, carrier localization is associated with two parameters: 1)  $c$  that is an indicator of the degree of localization and 2)  $\tau_{DS}$  that depends on the number of scattering events [29,48].

The non Drude-type conductivity response observed across the SMT and the nanogranular surface morphology of our epitaxially-

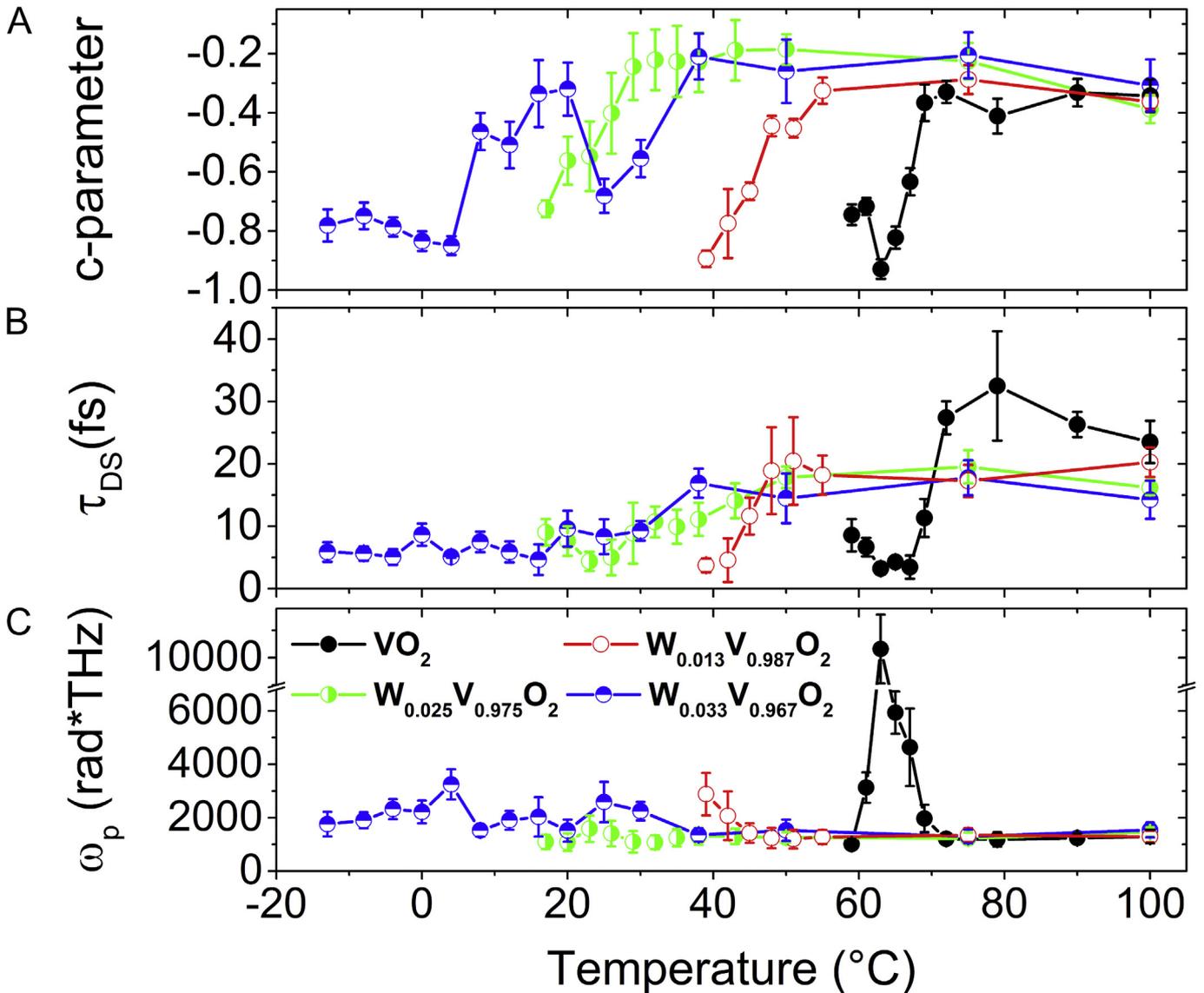


Fig. 7. Temperature dependence of the  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  thin films Drude-Smith parameters (A)  $c$  parameter, (B) scattering time ( $\tau_{DS}$ ) and (C) plasma frequency ( $\omega_p$ ).

grown  $W_xV_{1-x}O_2$  thin films suggest to use the Drude-Smith formalism to model the far-infrared temperature-dependent complex conductivity of  $W_xV_{1-x}O_2$  samples. This model is well suited to the description of carrier transport in nanostructured systems in the presence of disorder related to carrier scattering mechanisms on grain boundaries. It has been used to describe the THz complex conductivity curves across the W-doped  $VO_2$  phase transition with a limited number of fitting parameters. The fitting provides access to the carrier scattering time  $\tau_{DS}$ , the plasma frequency ( $\omega_p = \sqrt{ne^2/m^* \epsilon_0}$ ) and the  $c$  parameter. The dotted lines in Fig. 6B correspond to the best fits of the conductivity data over the 0.25–1.55 THz spectral range. A slight deviation between the experimentally-determined and best-fitted values of  $\sigma_2$  at  $T = 63^\circ\text{C}$  for low frequencies is observed not only because it corresponds to the temperature range where the changes in the THz conductivity is the largest but also because the Drude-Smith model requires that the value of  $\sigma_2 = 0$  at  $f = 0$  THz. The temperature dependence of the Drude-Smith fitting parameters ( $c$ ,  $\tau_{DS}$  and  $\omega_p$ ) obtained by fitting the conductivity data over 0.25–1.55 THz spectral ranges for the  $W_xV_{1-x}O_2$  films is presented in Fig. 7. By increasing the temperature, so as to cross the phase transition region, it is observed for each film that  $c$  decreases from  $-0.35$  to  $-0.80$  while  $\tau_{DS}$  decreases by a factor of 2. The plasma frequency is nearly temperature-independent, except at the onset of the transition, where a sharp jump of  $\omega_p$  is observed. For  $T > T_{SMT}$ ,  $c \approx -0.35$  and  $\omega_p \approx 1500$  rad THz for all the  $W_xV_{1-x}O_2$  films. The scattering time is also constant above  $T_{SMT}$ , the highest values of  $\tau_{DS}$  ( $\approx 25$  fs) being obtained for the  $VO_2$  film. The larger variation observed in the values of the  $c$ -parameter for the  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$  film as compared to the other  $W_xV_{1-x}O_2$  films originates from its larger W content, which expands the range of temperatures over which both semiconducting and metallic phases coexist. The  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$  film thus remains in the region where the electronic response changes ( $c \sim -0.5$ ) from inductive ( $\sigma_2 > 0$ ) to capacitive ( $\sigma_2 < 0$ ) on a wide range of temperature ( $5^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$ ). Within this transition region, small variations in the slope of  $\sigma_2$  can significantly modify the calculated value of the  $c$ -parameter, for which  $c > -0.5$  when the slope of  $\sigma_2$  is positive and  $c < -0.5$  when the slope of  $\sigma_2$  is negative. Accordingly, the sensitivity of the fit to any small change in the slope of  $\sigma_2$  increases. Because the phase transition occurs on a larger range of temperature for the  $W_{0.033}V_{0.967}O_2$  film than for the other  $W_xV_{1-x}O_2$  films, it exhibits a larger variation of the  $c$ -parameter value within the phase transition region. Both the values of plasma frequency and scattering time ( $\omega_p = 1400$  rad THz and  $\tau_{DS} = 23.5$  fs) obtained above  $T_{SMT}$  ( $T = 100^\circ\text{C}$ ) are similar to those reported for  $VO_2$  thin films deposited on  $Al_2O_3(1-102)$  substrate ( $\omega_p = 2495$  rad THz and  $\tau_{DS} = 8.0$  fs) [49]. The plasma frequency is related to the carrier density and the carrier effective mass, which both vary across the SMT. According to Hall-effect measurements, the carrier density in  $VO_2$  increases by  $\sim 10^4$  across the SMT [50] while according to optical measurements, the effective mass of the carriers is  $m^* \sim 2m_e$  above the transition temperature [51]. For  $VO_2$  at  $100^\circ\text{C}$  and considering  $m^* = 2m_e$ , the carrier density calculated from the plasma frequency is  $n \approx 1.04 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  while calculation of the mobility of the carriers from  $\tau_{DS} = \frac{m^* \mu}{(1+c)e}$  gives  $\mu \approx 13.6 \text{ cm}^2/\text{V s}$ , which are both similar to values reported from THz-TDS spectroscopy measurements [29,41].

#### 4. Discussion

Above the phase transition temperature, long-range carrier transport between well connected metallic  $VO_2$  grains is expected. For temperatures slightly lower than  $T_{SMT}$  though, a more localized

behavior is expected with strongly impeded macroscopic mobility: small-range carrier transport is allowed but grain boundaries limit long-range carrier transport due to the presence of semiconducting  $VO_2$  barriers between the metallic nanograins [14,28,41]. As depicted in Fig. 6B, the semiconductor-to-metal transition is accompanied by an increase of  $\sigma_1$  from a small to a large positive value and by a change in the slope of low frequency values of  $\sigma_2$  from negative to positive. This characterizes the transition from a low temperature insulating regime to a high temperature conducting regime. In the temperature range corresponding to the width of the phase transition, the coexistence of both semiconducting and metallic phases leads to a change in the slope of  $\sigma_2$  from positive to negative. According to the Drude-Smith model, this corresponds to a transition from an inductive electronic response ( $c > -0.5$ ) to a capacitive electronic response ( $c < -0.5$ ) [47]. Within this transitional regime, charge carriers are confined in the randomly dispersed emerging metallic  $W_xV_{1-x}O_2$  nm-scale puddles and both the inhomogeneity of the material and the scattering at grain boundaries increase.

The relation between the transition of the electronic response from inductive to capacitive and the nature of the percolation threshold for  $W_xV_{1-x}O_2$  films close to the SMT can be demonstrated by analogy with a simple 2-D pattern composed of metallic structures called metallic checkerboard pattern (MCP) [16,36]. For these patterns, significant changes in the electromagnetic response occurs depending on whether the adjacent metallic structures are connected (inductive MCP) or not (capacitive MCP). In both the metallic and semiconducting phases, an inductive regime is expected since the  $VO_2$  film acts as a resistor in series with an inductor, for which the current lags behind the applied electric field ( $\sigma_1 > 0$  and  $\sigma_2 > 0$ ), the resistor contribution being smaller in the metallic phase. As temperature increases between these two inductive regimes ( $59^\circ\text{C} \leq T \leq 63^\circ\text{C}$ ), individual  $VO_2$  nanograins gradually undergo the SMT, resulting in an enhancement of the  $f_M/f_{S-C}$  ratio, where  $f_M$  and  $f_{S-C}$  are the metallic and semiconducting fractions of the  $VO_2$  film respectively. The variation of both the value of  $\tau_{DS}$  and the  $c$  parameter observed across the SMT is consistent with a reduced number of scattering events at metallic grain boundaries. At the onset of the SMT, the metallic puddles are limited in number and most of them do not connect with each other. They thus interact individually with the THz beam and contribute to a noticeable increase of  $\epsilon_2$  and  $\epsilon_1$ , as observed in Fig. 6A. From the presence of these arbitrarily dispersed metallic puddles, a structure similar to the capacitive MCP emerges. Even though there is no periodicity in the position of the non-connected metallic structures in the film, a capacitive response is observed, in accordance with the natural disordered metamaterial behavior testified by the presence of a peak in  $\epsilon_1(T)$ . As the temperature further increases ( $T > 63^\circ\text{C}$ ), these metallic  $VO_2$  grains grow in both size and number and coalesce until the percolation threshold is reached. At that point, the metallic structures connect together and the structure is assimilated to an inductive MCP. Therefore, the electronic response of the system switches back to inductive and the  $c$  parameter remains constant to a small value of  $-0.35$  at higher temperature.

The emergence of the metallic puddles also gives rise to the peak observed in  $\omega_p$  for the  $W_xV_{1-x}O_2$  films at the onset of the SMT (see Fig. 7C). The electron density ( $n$ ) of these puddles locally increases as they undergo the SMT and their initial growth in size is accompanied by a sharp change of the carrier effective mass ( $m^*$ ). Similar behavior was theoretically predicted for an ensemble of metallic wires embedded in a dielectric media [52], for which  $m^*$  varies like  $nr^2 \ln(a/r)$ , with  $r$  the wire diameter and  $a$  the period of the array. A significant enhancement of  $\omega_p$ , which varies like

$1/a^2 \ln(a/r)$ , is thus expected right at the onset of this phase transition. As the metallic puddles coalesce, the carrier effective mass recovers a normal value and the plasma frequency reaches a constant value of  $\approx 1500$  rad THz.

The more pronounced increase in  $\omega_p$  for the VO<sub>2</sub> film (up to  $\approx 10000$  rad THz) in comparison to the W-doped films (up to  $\approx 1600$ – $3300$  rad THz) is mainly the consequence of the inhomogeneous insertion of W dopants in the VO<sub>2</sub> lattice. These W dopants not only increase the density of carriers in the semiconducting phase but also induce a wider stoichiometry distribution and structural distortions into the W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> lattice, leading to a reduction of the grain size and of the corresponding wire radius. This results in a smaller enhancement in  $\omega_p$  close to the SMT, a lower  $T_{SMT}$  and a widening of the temperature range over which the transition occurs [53], as it is also observed for  $\tau_{DS}$  and  $c$  parameters. Moreover, smaller grain size results in larger density of defects and grain boundaries, thus reducing the electrons mean free path, the time between collisions and the scattering time in the metallic state of W-doped VO<sub>2</sub> ( $\tau_{DS} \approx 17$  fs) as compared to that of VO<sub>2</sub> ( $\tau_{DS} \approx 25$  fs).

## 5. Conclusions

In conclusion, the VO<sub>2</sub> first-order phase transition was probed in epitaxially-grown W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.033$ ) films from complex conductivity measurements using THz-TDS and was successfully described using Drude-Smith formalism. It involves the gradual nucleation and percolation of metallic nanograins dispersed in a semiconducting host as temperature increases and it is accompanied by large variations of plasma frequency, scattering time and  $c$  parameter. These variations are induced by changes of the electronic response of the material from strongly capacitive to inductive and to a high degree of disorder in the vicinity of the phase transition. The non-zero value of the  $c$  parameter in both states is indicative of strong carrier confinement and of an inhomogeneous system where scattering occurs at defects and grain boundaries due to the nanogranular morphology of the films. Moreover, the emergence of the VO<sub>2</sub> metallic inclusions, with size much smaller than the probing wavelength, among a semiconducting host leads to the observed behavior of natural disordered metamaterial for the W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> films close to  $T_{SMT}$ . In addition, doping VO<sub>2</sub> with W atoms enlarges the distribution of grain stoichiometry and structural distortion and reduces the grain size, leading to a larger density of defects and grain boundaries. Consequently, the carrier scattering time in the metallic state is reduced as compared with that of VO<sub>2</sub>, the onset temperature of the SMT is lowered and the temperature range over which the metallic domains emerge and coalesce to form the high temperature metallic state is extended. The exploitation of W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> films properties, which displays a change in their electromagnetic response close to room temperature, thus paves the way for a reduction in the complexity of the design of tunable metamaterials.

## Acknowledgements

The authors are grateful to the Canada Research Chair program and the “Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT)” for their financial support. We thank Prof. A. Hendaoui for insightful discussion regarding the interpretation of the results.

## References

- [1] D.R. Smith, J.B. Pendry, M.C.K. Wiltshire, Metamaterials and negative refractive index, *Science* 305 (2004) 788–792.
- [2] S. Zhang, W. Fan, N.C. Panoiu, K.J. Malloy, R.M. Osgood, S.R.J. Brueck, Experimental demonstration of near-infrared negative-index metamaterials, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), 137404.
- [3] R.A. Shelby, D.R. Smith, S. Schultz, Experimental verification of a negative index of refraction, *Science* 292 (2001) 77–79.
- [4] J.B. Pendry, D. Schurig, D.R. Smith, Controlling electromagnetic fields, *Science* 312 (2006) 1780–1782.
- [5] Z. Liu, H. Lee, Y. Xiong, C. Sun, X. Zhang, Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects, *Science* 315 (2007) 1686.
- [6] H.-T. Chen, W.J. Padilla, M.J. Cich, A.K. Azad, R.D. Averitt, A.J. Taylor, A metamaterial solid-state terahertz phase modulator, *Nat. Phot.* 3 (2009) 148–151.
- [7] Y.H. Fu, A.Q. Liu, W.M. Zhu, X.M. Zhang, D.P. Tsai, J.B. Zhang, T. Mei, J.F. Tao, H.C. Guo, X.H. Zhang, J.H. Teng, N.I. Zheludev, G.Q. Lo, D.L. Kwong, A micromachined reconfigurable metamaterial via reconfiguration of asymmetric split-ring resonators, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3589–3594.
- [8] K. Fuchi, A.R. Diaz, E.J. Rothwell, R.O. Ouedraogo, J. Tang, An origami tunable metamaterial, *J. Appl. Phys.* 111 (2012), 084905.
- [9] T. Driscoll, H.-T. Kim, B.-G. Chae, B.-J. Kim, Y.-W. Lee, N.M. Jokerst, S. Palit, D.R. Smith, M. Di Ventra, D.N. Basov, Memory metamaterials, *Science* 325 (2009) 1518–1521.
- [10] V. Eyert, The metal-insulator transitions of VO<sub>2</sub>: a band theoretical approach, *Ann. Phys.* 11 (2002) 650–702.
- [11] A. Zylberstein, N.F. Mott, Metal-insulator transition in vanadium dioxide, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 4383–4395.
- [12] F.J. Morin, Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature, *Phys. Rev. Lett.* 3 (1959) 34–36.
- [13] H.W. Verleur, A.S. Barker, C.N. Berglund, Optical properties of VO<sub>2</sub> between 0.25 and 5 eV, *Phys. Rev.* 172 (1968) 788–798.
- [14] M.M. Qazilbash, M. Brehm, B.-G. Chae, P.-C. Ho, G.O. Andreev, B.-J. Kim, S.J. Yun, A.V. Balatsky, M.B. Maple, F. Keilmann, H.-T. Kim, D.N. Basov, Mott transition in VO<sub>2</sub> revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging, *Science* 318 (2007) 1750–1753.
- [15] L. Wang, I. Novikova, J.M. Klopff, S. Madaras, G.P. Williams, E. Madaras, J. Lu, S.A. Wolf, R.A. Lukaszew, Distinct length scales in the VO<sub>2</sub> metal-insulator transition revealed by bi-chromatic optical probing, *Adv. Opt. Mater.* 2 (2014) 30–33.
- [16] K. Takano, F. Miyamaru, K. Akiyama, H. Miyazaki, M.W. Takeda, Y. Abe, Y. Tokuda, H. Ito, M. Hangyo, Crossover from capacitive to inductive electromagnetic responses in near self-complementary metallic checkerboard patterns, *Opt. Express* 22 (2014) 24787–24795.
- [17] M.A. Kats, R. Blanchard, S. Zhang, P. Genevet, C. Ko, S. Ramanathan, F. Capasso, Perfect thermal emission and large broadband negative differential thermal emittance, *Phys. Rev. X* 3 (2013), 041004.
- [18] C. Chen, Y. Zhao, X. Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan, Influence of defects on structural and electrical properties of VO<sub>2</sub> thin films, *J. Appl. Phys.* 110 (2011), 023707.
- [19] D.H. Kim, H.S. Kwok, Pulsed laser deposition of VO<sub>2</sub> thin films, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 3188–3190.
- [20] X. Tan, T. Yao, R. Long, Z. Sun, Y. Feng, H. Cheng, X. Yuan, W. Zhang, Q. Liu, C. Wu, Y. Xie, S. Wei, Unraveling metal-insulator transition mechanism of VO<sub>2</sub> triggered by tungsten doping, *Sci. Rep.* 2 (2012) 466.
- [21] J.B. Goodenough, The two components of the crystallographic transition in VO<sub>2</sub>, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 490–500.
- [22] F.J. Wong, Y. Zhou, S. Ramanathan, Epitaxial variants of VO<sub>2</sub> thin films on complex oxide single crystal substrates with 3m surface symmetry, *J. Cryst. Growth* 364 (2013) 74–80.
- [23] Y. Zhao, C. Chen, X. Pan, Y. Zhu, M. Holtz, A. Bernussi, Z. Fan, Tuning the properties of VO<sub>2</sub> thin films through growth temperature for infrared and terahertz modulation applications, *J. Appl. Phys.* 114 (2013), 113509.
- [24] J. Jian, A. Chen, W. Zhang, H. Wang, Sharp semiconductor-to-metal transition of VO<sub>2</sub> thin films on glass substrates, *J. Appl. Phys.* 114 (2013), 224301.
- [25] K. Shibuya, J. Tsutsumi, T. Hasegawa, A. Sawa, Fabrication and Raman scattering study of epitaxial VO<sub>2</sub> films on MgF<sub>2</sub> (001) substrates, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013), 021604.
- [26] A. Chen, Z. Bi, W. Zhang, J. Jian, Q. Jia, H. Wang, Textured metastable VO<sub>2</sub> (B) thin films on SrTiO<sub>3</sub> substrates with significantly enhanced conductivity, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014), 071909.
- [27] Y. Zhao, J.H. Lee, Y. Zhu, M. Nazari, C. Chen, H. Wang, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan, Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO<sub>2</sub> thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates, *J. Appl. Phys.* 111 (2012), 053533.
- [28] P.U. Jepsen, B.M. Fischer, A. Thoman, H. Helm, J.Y. Suh, R. Lopez, R.F. Haglund Jr., Metal-insulator phase transition in a VO<sub>2</sub> thin film observed with terahertz spectroscopy, *Phys. Rev. B* 74 (2006), 205103.
- [29] T.L. Cocker, L.V. Titova, S. Fourmaux, H.-C. Bandulet, D. Brassard, J.-C. Kieffer, M.A. El Khakani, F.A. Hegmann, Terahertz conductivity of the metal-insulator transition in a nanogranular VO<sub>2</sub> film, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010), 221905.
- [30] H.W. Liu, L.M. Wong, S.J. Wang, S.H. Tang, X.H. Zhang, Effect of oxygen stoichiometry on the insulator-metal phase transition in vanadium oxide thin films studied using optical pump-terahertz probe spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013), 151908.
- [31] A. Pashkin, C. Kübler, H. Ehrke, R. Lopez, A. Halabica, R.F. Haglund Jr., R. Huber, A. Leitenstorfer, Ultrafast insulator-metal phase transition in VO<sub>2</sub> studied by multiterahertz spectroscopy, *Phys. Rev. B* 83 (2011), 195120.
- [32] M. Mao, W.-X. Huang, Y.-X. Zhang, J.-Z. Yan, Y. Luo, Q.-W. Shi, J.-H. Cai, Study

- on phase transition property of tungsten-doped vanadium dioxide thin film at terahertz range, *J. Inorg. Mater* 27 (2012) 891–896.
- [33] G. Karaoglan-Bebek, M.N.F. Hoque, M. Holtz, Z. Fan, A.A. Bernussi, Continuous tuning of W-doped VO<sub>2</sub> optical properties for terahertz analog applications, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014), 201902.
- [34] N. Émond, A. Hendaoui, M. Chaker, Low resistivity W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015), 143507.
- [35] M. Tinkham, Energy gap interpretation of experiments on infrared transmission through superconducting films, *Phys. Rev.* 104 (1956) 845–846.
- [36] J. Lloyd-Hughes, T.-I. Jeon, A review of the terahertz conductivity of bulk and nano-materials, *J. Infrared Milli. Terahz. Waves* 33 (2012) 871–925.
- [37] J.F. O'Hara, W. Withayachumnankul, I. Al-Naib, A review on thin-film sensing with terahertz waves, *J. Infrared Milli. Terahz. Waves* 33 (2012) 245–291.
- [38] M. Walther, D.G. Cooke, C. Sherstan, M. Hajar, M.R. Freeman, F.A. Hegmann, Terahertz conductivity of thin gold films at the metal-insulator percolation transition, *Phys. Rev. B* 76 (2007), 125408.
- [39] P. Mandal, A. Speck, C. Ko, S. Ramanathan, Terahertz spectroscopy studies on epitaxial vanadium dioxide thin films across the metal-insulator transition, *Opt. Lett.* 36 (2011) 1927–1929.
- [40] D.J. Hilton, R.P. Prasankumar, S. Fourmaux, A. Cavalleri, D. Brassard, M.A. El Khakani, J.-C. Kieffer, A.J. Taylor, R.D. Averitt, Enhanced photosusceptibility near T<sub>c</sub> for the light-induced insulator-to-metal phase transition in vanadium dioxide, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), 226401.
- [41] J. Lourembam, A. Srivastava, C. La-o-vorakiat, H. Rotella, T. Venkatesan, E.E.M. Chia, New insights into the diverse electronic phases of a novel vanadium dioxide polymorph: a terahertz spectroscopy study, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9182.
- [42] T.-I. Jeon, D. Grischkowsky, Nature of conduction in doped silicon, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1106–1109.
- [43] M.C. Beard, G.M. Turner, C.A. Schmuttenmaer, Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 15764–15777.
- [44] N. Smith, Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity, *Phys. Rev. B* 64 (2001), 155106.
- [45] H. Ahn, Y.-P. Ku, Y.-C. Wang, C.-H. Chuang, S. Gwo, C.-L. Pan, Terahertz spectroscopic study of vertically aligned InN nanorods, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), 163105.
- [46] D.G. Cooke, A.N. MacDonald, A. Hryciw, J. Wang, Q. Li, A. Meldrum, F.A. Hegmann, Transient terahertz conductivity in photoexcited silicon nanocrystal films, *Phys. Rev. B* 73 (2006), 193311.
- [47] A. Thoman, A. Kern, H. Helm, M. Walther, Nanostructured gold films as broadband terahertz antireflection coatings, *Phys. Rev. B* 77 (2008), 195405.
- [48] H. Nemeč, P. Kužel, V. Sundström, Far-infrared response of free charge carriers localized in semiconductor nanoparticles, *Phys. Rev. B* 79 (2009), 115309.
- [49] Y. Zhu, Y. Zhao, M. Holtz, Z. Fan, A.A. Bernussi, Effect of substrate orientation on terahertz optical transmission through VO<sub>2</sub> thin films and application to functional antireflection coatings, *J. Opt. Soc. Am. B* 29 (2012) 2373–2378.
- [50] D. Ruzmetov, D. Heiman, B.B. Claflin, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, Hall carrier density and magnetoresistance measurements in thin-film vanadium dioxide across the metal-insulator transition, *Phys. Rev. B* 79 (2009), 153107.
- [51] H.S. Choi, J.S. Ahn, J.H. Jung, T.W. Noh, D.H. Kim, Mid-infrared properties of a VO<sub>2</sub> film near the metal-insulator transition, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 4621–4628.
- [52] J.B. Pendry, A.J. Holden, W.J. Stewart, I. Youngs, Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 4773–4776.
- [53] B.G. Chae, H.T. Kim, Effects of W doping on the metal-insulator transition in vanadium dioxide film, *Phys. B* 405 (2010) 663–667.

## **Annexe IV**

**Impact of tungsten doping on the dynamics of the photo-induced insulator-metal phase transition in VO<sub>2</sub> thin film investigated by optical pump-terahertz probe spectroscopy**

Nicolas Émond, Akram Ibrahim, Badr Torriss, Ali Hendaoui, Ibraheem Al-Naib, Tsuneyuki Ozaki, and Mohamed Chaker

Citation: Applied Physics Letters 111, 092105 (2017); doi: 10.1063/1.4995245

# Impact of tungsten doping on the dynamics of the photo-induced insulator-metal phase transition in VO<sub>2</sub> thin film investigated by optical pump-terahertz probe spectroscopy

Nicolas Émond,<sup>1,a),b)</sup> Akram Ibrahim,<sup>1,a)</sup> Badr Torriss,<sup>1</sup> Ali Hendaoui,<sup>1,2</sup> Ibraheem Al-Naib,<sup>3</sup> Tsuneyuki Ozaki,<sup>1</sup> and Mohamed Chaker<sup>1,b)</sup>

<sup>1</sup>*INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec J3X 1S2, Canada*

<sup>2</sup>*Department of Physics, College of Science and General Studies, Alfaisal University, Riyadh 11533, Kingdom of Saudi Arabia*

<sup>3</sup>*Biomedical Engineering Department, College of Engineering, University of Dammam, Dammam 31441, Saudi Arabia*

(Received 10 July 2017; accepted 21 August 2017; published online 31 August 2017)

The influence of tungsten (W) doping on the ultrafast dynamics of the photo-induced insulator-metal phase transition (IMT) is investigated at room temperature in epitaxially grown vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) thin films by means of optical pump-terahertz (THz) probe spectroscopy. It is observed that the THz transmission variation of the films across the IMT follows a bi-exponential decrease characterized by two time constants, one corresponding to a fast process and the other to a slower process. W-doping (i) reduces the photo-excitation fluence threshold required for triggering the IMT, (ii) accelerates the slow process, and (iii) increases the THz transient transmission variation for corresponding fluences. From the Drude-Smith model, it is deduced that a strong carrier confinement and an enhancement of the transient conductivity occur across the IMT. The IMT is also accompanied by an increase in the carrier concentration in the films, which is enhanced by W-doping. Our results suggest that W-doped VO<sub>2</sub> could be advantageously exploited in applications such as ultrafast THz optical switching and modulation devices. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4995245>]

Owing to their dramatic ultrafast reversible insulator-metal transition (IMT), vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) thin films are of significant interest for numerous potential applications, such as ultrafast electro-optical switching devices, Mott field-effect transistors, optical waveguides, sensing components, and optical storage devices.<sup>1–6</sup> The first-order transition from the low temperature monoclinic to high temperature tetragonal structure that VO<sub>2</sub> undergoes at a temperature ( $\Theta_{\text{IMT}}$ ) of  $\sim 68^\circ\text{C}$  is accompanied by significant modifications of its electrical and optical properties.<sup>7–10</sup> For instance, VO<sub>2</sub> is transparent in the infrared and terahertz (THz) frequencies below  $\Theta_{\text{IMT}}$ , while it is opaque in its metallic phase above  $\Theta_{\text{IMT}}$ .<sup>8,9,11</sup> In order to develop VO<sub>2</sub>-based technological applications, the IMT properties have to be tailored, in particular to bring  $\Theta_{\text{IMT}}$  close to room temperature. While the VO<sub>2</sub> film properties, such as crystalline quality, doping, grain size, stress, and morphology, influence the IMT characteristics,<sup>12–15</sup> doping with an appropriate concentration of metals, such as W, Nb, and Mo, has proven to be an efficient way of reducing  $\Theta_{\text{IMT}}$ .<sup>16–18</sup> Specifically, W was reported as the most efficient dopant enabling the largest reduction of  $\Theta_{\text{IMT}}$  in VO<sub>2</sub>, at a rate of  $\sim 20^\circ\text{C}$  per at. % W.<sup>19</sup>

The optical pump-THz probe (OPTP) technique is a well-suited, proven, and robust ultrafast tool for non-contact probing of free carriers, which enables us to obtain direct

information on the picosecond dynamics associated with the competing degrees of freedom in the vicinity of VO<sub>2</sub> IMT.<sup>20–22</sup> Numerous studies devoted to the structural properties of VO<sub>2</sub> thin films<sup>23</sup> and to their optical properties at THz frequencies<sup>7,24–31</sup> revealed that the dynamics during the ultrafast photo-induced IMT can be described using a critical-threshold model where the incident 1.55 eV photons not only drive the IMT, by promoting a critical density of electrons from the occupied d<sub>||</sub> band into conduction-band states in a non-thermal subpicosecond (<100 fs) process, but also excite 6 THz phonons that coherently oscillate for hundred picoseconds. These phonons map the insulating lattice to the metallic lattice in individual domains and allow for domain growth if a critical phonon density is achieved. However, studies on the effect of W-doping on the VO<sub>2</sub> IMT dynamics at THz frequencies remain limited, even though they are crucial for the development of room-temperature ultrafast VO<sub>2</sub>-based THz devices. A recent study on polycrystalline VO<sub>2</sub> films<sup>32</sup> suggests that W-doping prevents metallic phase domains from percolation. It also reports that W-doping does not significantly affect THz transient transmission variation ( $\Delta T/T_0$ ) of VO<sub>2</sub> across the IMT and that it slows down both fast and slow processes during the IMT, which is undesirable for ultrafast modulation applications.

In this work, we used OPTP spectroscopy to study the ultrafast dynamics of the photo-induced IMT and the THz modulation properties of epitaxially grown W-doped and undoped nanogranular VO<sub>2</sub> thin films. We show that W-doping significantly reduces the fluence threshold required to trigger the IMT, accelerates the slow IMT process, and

<sup>a)</sup>N. Émond and A. Ibrahim contributed equally to this work.

<sup>b)</sup>Authors to whom correspondence should be addressed: emondn@emt.inrs.ca, Telephone: +1 514 228 6955 and chaker@emt.inrs.ca, Telephone: +1 514 228 6891, Fax: +1 450 929 8102.

increases  $\text{VO}_2 \Delta T/T_0$  across the IMT for similar excitation fluences. Our experimental findings suggest that W-doping is an efficient strategy to enhance the switching properties of  $\text{VO}_2$  films for sensing and modulation applications.

$\text{VO}_2$  thin films were grown on 500  $\mu\text{m}$ -thick r-plane sapphire substrates [ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 $\bar{1}$ 02)] using reactive pulsed-laser deposition with a KrF excimer laser ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $2 \text{ J cm}^{-2}$  at a pulse energy of 180 mJ, and a repetition rate of 10 Hz). Undoped and 1.5 at. % W-doped vanadium targets were ablated, resulting in a deposition rate of  $0.025 \text{ nm s}^{-1}$ . The growth temperature was set at  $550^\circ\text{C}$ , and the oxygen pressure was maintained at 21 mTorr. The details of the growth conditions were reported in a previous work.<sup>33</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 $\bar{1}$ 02) substrates were used because of their high transparency to THz radiation and because they allow for the growth of epitaxial  $\text{VO}_2$  films with IMT properties close to those of single crystal  $\text{VO}_2$  and reduced  $\Theta_{\text{IMT}}$ .<sup>27</sup> The stoichiometry of the W-doped  $\text{VO}_2$  thin film was  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  as determined by Rutherford backscattering measurements. Cross-sectional scanning electron microscopy indicates that the film thickness is  $\sim 150 \text{ nm}$ . In the OPTP setup, an amplified Ti:sapphire laser that generates 40 fs, 800 nm pulses at a repetition rate of 2.5 kHz was used as the source for optical pulses. The output laser beam was divided into three beams: two of them were used for THz generation and detection and the third one was employed as the pump beam. THz pulses were generated via optical rectification in a  $\text{LiNbO}_3$  crystal.<sup>34,35</sup> The transmitted THz field through the thin film was coherently detected via free-space electro-optic sampling using a 0.5-mm-thick [110] ZnTe crystal. The size of the optical pump beam at the film position was three times larger than the THz beam size, thereby ensuring uniform pump beam illumination. All measurements were carried out at room temperature and under purged conditions using dry nitrogen to reduce THz absorption by water vapor.

Figure 1(a) shows the XRD patterns of both  $\text{VO}_2$  and  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  thin films. Detailed analysis reveals the presence of two peaks located at  $37.1^\circ$  and  $79.1^\circ$ . The first one corresponds to the Bragg angle of the monoclinic  $\text{VO}_2$   $(200)_M$  and  $(\bar{2}11)_M$  orientations, while the second one is related to the  $(400)_M$  and  $(\bar{4}22)_M$  orientations. All the other observed peaks coincide with the reflection plane from the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 $\bar{1}$ 02) substrate. The epitaxial growth of  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  films with  $(200)_M$  and  $(\bar{2}11)_M$  growth orientation was confirmed by  $\Phi$ -scans of the  $\text{VO}_2$  off-axis (210) peak. Figure 1(b) shows the variation of the dc electrical resistivity of  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  films as a function of temperature in the range of  $0^\circ\text{C}$  to  $95^\circ\text{C}$  for both heating and cooling cycles. The influence of W-doping on the  $\text{VO}_2$  films is revealed by the reduction of  $\Theta_{\text{IMT}}$  from  $61.5^\circ\text{C}$  to  $35.5^\circ\text{C}$  when doping with 1.3 at. % of W. The  $\text{VO}_2$  film also exhibits a higher resistivity at room temperature, a larger resistivity contrast, a smaller hysteresis width, and a sharper transition as compared to the  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  film.

The bulk-like IMT characteristics of the epitaxially grown  $\text{VO}_2$  film confirm its high crystalline quality.<sup>36</sup> The AFM images of the surface morphology of  $\text{VO}_2$  and  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  thin films are displayed in Figs. 1(c) and 1(d), respectively, where large, compact, and closely connected grains are observed. Moreover, a reduction of the

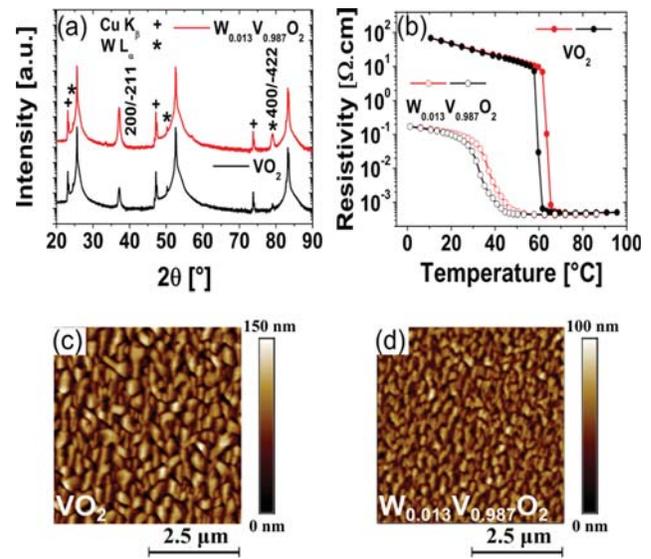


FIG. 1. (a) XRD  $\theta$ - $2\theta$  patterns and (b) W-doping dependent electrical properties of the epitaxially grown  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  films on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 $\bar{1}$ 02) substrate. The + and \* symbols in (a) represent the contributions from the  $\text{Cu K}_\beta$  and  $\text{W L}_\alpha$  lines, respectively. The red and black lines in (b) represent the heating and cooling cycles, respectively. AFM images of the surface morphology of (c)  $\text{VO}_2$  and (d)  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  thin films.

grain size from  $\sim 260 \text{ nm}$  for the  $\text{VO}_2$  film to  $\sim 160 \text{ nm}$  for the  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  film is observed. Figures 2(a) and 2(b) show the temporal evolution of  $\Delta T/T_0$  of the films across the IMT at different excitation fluences, from 3.20 to  $10.0 \text{ mJ cm}^{-2}$  for the  $\text{VO}_2$  film and from 0.88 to  $5.03 \text{ mJ cm}^{-2}$  for the  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  film. Here,  $\Delta T(\Delta t) = T(\Delta t) - T_0$ , where  $T(\Delta t)$  and  $T_0$  are the peak amplitudes of the THz electric field transmitted through the photo-excited sample and unexcited sample at a given pump-probe time delay ( $\Delta t$ ). The absence of heating effects was confirmed before each measurement by ensuring that the THz transmission through both unexcited and excited films is equal at  $\Delta t < 0$  while the substrate effect was found to be negligible by comparing the

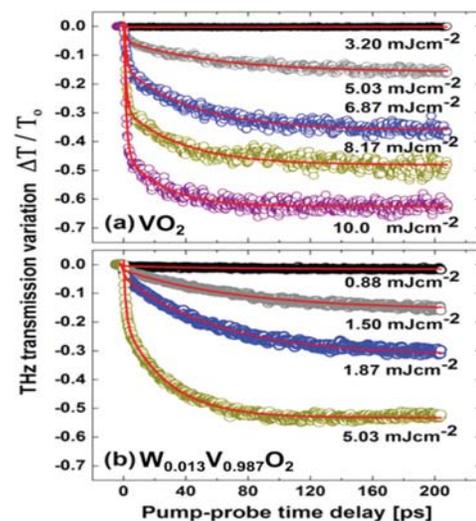


FIG. 2. THz transient transmission variation ( $\Delta T/T_0$ ) as a function of pump-probe time delay at different excitation fluences through (a)  $\text{VO}_2$  and (b)  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  thin films. The open circles are the experimental data, while the red solid lines are the best fitting lines with bi-exponential function.

THz transmission through the VO<sub>2</sub> system (film + substrate) with that of the reference (bare substrate).

The temporal evolution of  $\Delta T/T_0$  is well described by a bi-exponential function,  $A \exp(-\Delta t/\tau_1) + B \exp(-\Delta t/\tau_2) + D$ , in which  $A$  and  $B$  represent the amplitudes of two processes, one fast and the other slow. The time constants  $\tau_1$  and  $\tau_2$  are associated with the fast non-thermal IMT process<sup>25</sup> and the slow metallic phase propagation into the VO<sub>2</sub> film,<sup>30</sup> respectively.  $D$  is a constant that corresponds to the minimum value of  $\Delta T/T_0$ . An initial fast decrease of  $\Delta T/T_0$  is observed ( $\sim 1.39$  ps) and is attributed to the steep increase of the VO<sub>2</sub> film conductivity due to photo-excitation and formation of metallic domains that nucleate and grow on the film surface. Meanwhile, the observed slow decrease of  $\Delta T/T_0$  ( $\sim 80$  ps) that dominates at longer  $\Delta t$  is attributed to the growth and coalescence of metallic domains from separated sites on the surface and from their spread from the film surface to the film-substrate interface.<sup>7</sup>

Figures 3(a) and 3(b) show the dependence of the absolute value of  $\Delta T/T_0$  on the excitation fluence at  $\Delta t$  of 7, 17, and 25 ps for VO<sub>2</sub> and W<sub>0.013</sub>V<sub>0.987</sub>O<sub>2</sub> VO<sub>2</sub> films, respectively, which exhibit a linearly increasing photoconductivity due to the increase in the quantity of photo-injected carriers. From the linear fit, the threshold fluence ( $F_{TH}$ ) required to optically induce the IMT was estimated and is significantly lower for the W-doped VO<sub>2</sub> film ( $\sim 1.1$  mJ cm<sup>-2</sup>) than for the VO<sub>2</sub> film ( $\sim 3.8$  mJ cm<sup>-2</sup>). Moreover, a comparison between  $\Delta T/T_0$  for VO<sub>2</sub> and W<sub>0.013</sub>V<sub>0.987</sub>O<sub>2</sub> films at the same excitation fluence of 5.03 mJ cm<sup>-2</sup> [Fig. 2(a) and 2(b)] reveals that  $\Delta T/T_0$  is significantly larger for the W-doped film than for the undoped film. Both these observations can be explained by the lower  $\Theta_{IMT}$  and the more efficient pump laser energy absorption of the W-doped film, which has higher conductivity and carrier concentration ( $N$ ) at room temperature as compared to the VO<sub>2</sub> film, resulting in a shift of the Fermi level

towards the conduction band.<sup>16</sup> Furthermore, the reduction of the grain size [Figs. 1(c) and 1(d)] increases the number of defects in the bandgap and the scattering of electrons at grain boundaries,<sup>37</sup> which enhances the W-doped film pump laser energy absorption.

Figure 3(c) shows  $\tau_1$  and  $\tau_2$  for undoped and W-doped VO<sub>2</sub> films pumped at different photo-excitation fluences, as obtained from the best fit of  $\Delta T/T_0$  with a bi-exponential function. The time constant values indicate that  $\tau_1$  is independent of both photo-excitation fluence and W-doping while  $\tau_2$  decreases with increasing photo-excitation fluence, in agreement with the reported results for optical measurements that combined the pump-probe technique with visible microscopy,<sup>24</sup> and as a consequence of W-doping. The obtained value of  $\tau_1$  for the VO<sub>2</sub> film is  $\sim 1.39 \pm 0.08$  ps, while it is  $\sim 1.54 \pm 0.14$  ps for the W-doped VO<sub>2</sub> film. On the other hand, when the pump fluence is increased,  $\tau_2$  decreases from  $60.3 \pm 1.5$  ps (at 5.03 mJ cm<sup>-2</sup>) to  $24.7 \pm 0.8$  ps (at 10.0 mJ cm<sup>-2</sup>) for VO<sub>2</sub> and from  $80.3 \pm 0.3$  ps (at 1.50 mJ cm<sup>-2</sup>) to  $28.3 \pm 0.3$  ps (at 5.03 mJ cm<sup>-2</sup>) for W-doped VO<sub>2</sub>. Therefore, W-doping tends to accelerate the slow process of the VO<sub>2</sub> film  $\Delta T/T_0$  for a corresponding fluence while the fast process is unaffected.

Recently, Xiao *et al.*<sup>32</sup> reported that the time constants differ between undoped and W-doped VO<sub>2</sub> films for both fast and slow processes ( $\tau_1 = 2.6 \pm 0.6$  ps and  $\tau_2 = 54 \pm 8$  ps for VO<sub>2</sub>;  $\tau_1 = 5.1 \pm 0.9$  ps and  $\tau_2 = 100 \pm 7$  ps for W-doped VO<sub>2</sub>). This significant slowing down of the whole dynamic process by W-doping disagrees with the acceleration of the slow process we observe. This contrast might arise from the difference in crystalline quality between our epitaxially grown VO<sub>2</sub> films, displaying bulk-like IMT properties, with regard to that of polycrystalline films; this difference is supported by the smaller  $\Delta T/T_0$  values reported ( $\Delta T/T_0 = -0.14$  for VO<sub>2</sub> at 22.6 mJ cm<sup>-2</sup>) as compared to those we measured ( $\Delta T/T_0 = -0.63$  for VO<sub>2</sub> at 10.0 mJ cm<sup>-2</sup>). Moreover, Xiao *et al.* have shown that  $\tau_1$  and  $\tau_2$  are independent of the pump fluence, which also differs from our observation of an acceleration of the slow process with increasing the excitation fluence.

According to the critical-threshold model,<sup>31</sup> a larger number of incident 1.55 eV photons not only increases the amount of photogenerated metallic domains and 6 THz phonons during the fast process but also provides more energy to the system, which contributes to the expansion and coalescence of these domains during the slow process. The time required for the expansion and coalescence of the metallic domains across the film should thus be reduced because more metallic domains were first photogenerated. A similar acceleration of the slow process is expected for an increasing amount of W content in the VO<sub>2</sub> film. Indeed, W-doping enhances  $N$ , which results in a reduction of both the energy required to trigger the IMT and the  $\Theta_{IMT}$ .<sup>16</sup> Moreover, it locally modifies the VO<sub>2</sub> monoclinic structure and tends to bring it closer to the tetragonal structure,<sup>19</sup> so the phonon density required to induce the structural rearrangement should also be lowered by W-doping.

In order to acquire detailed information on the carrier properties during the IMT, we determined the transient THz complex photoconductivity  $[\Delta\sigma(\omega)]$  for both VO<sub>2</sub> and

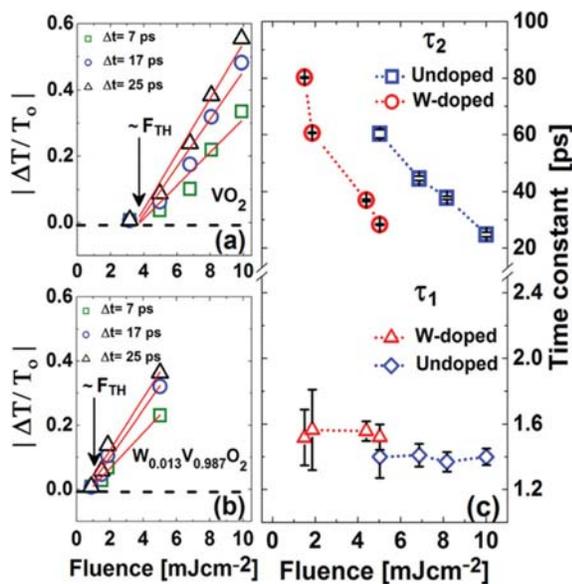


FIG. 3. Dependence of THz transient transmission variation magnitude on excitation fluence at different delay times ( $\Delta t$ ) of 7, 17, and 25 ps for (a) VO<sub>2</sub> and (b) W<sub>0.013</sub>V<sub>0.987</sub>O<sub>2</sub> films, respectively. The red solid line is the best linear fit. (c) Dynamic time constants for fast ( $\tau_1$ ) and slow ( $\tau_2$ ) processes in undoped VO<sub>2</sub> and W-doped VO<sub>2</sub> films.

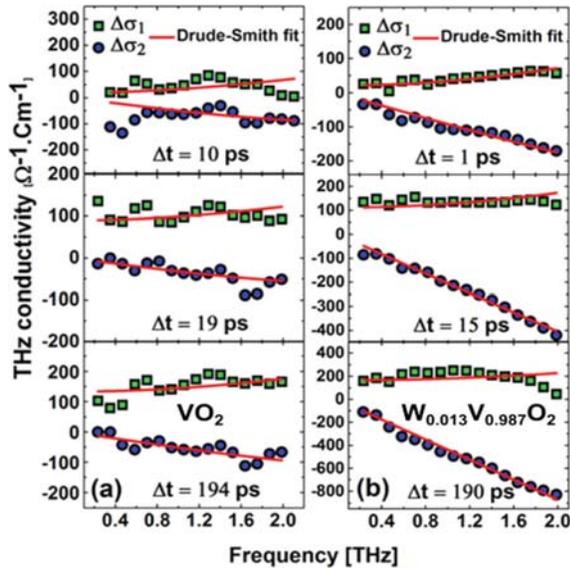


FIG. 4. Transient THz complex conductivity spectra at different pump-probe time delays ( $\Delta t$ ) for the (a)  $\text{VO}_2$  film pumped at  $6.87 \text{ mJ cm}^{-2}$  at  $\Delta t = 10, 19,$  and  $194 \text{ ps}$  and (b)  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  film pumped at  $5.03 \text{ mJ cm}^{-2}$  at  $\Delta t = 1, 15,$  and  $190 \text{ ps}$ . The green squares and blue circles represent the real and the imaginary parts of the conductivity, respectively, while the red solid line is the Drude-Smith best fit.

$\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  films at different  $\Delta t$ . The change in  $\Delta\sigma(\omega)$  of the films is calculated using the following equation:<sup>7</sup>

$$\Delta\sigma(\omega) = \frac{N+1}{Z_0 d} \left[ \frac{1}{1 + \frac{\Delta E(\omega)}{E(\omega)}} - 1 \right]. \quad (1)$$

Here,  $N = 3.02$  is the refractive index of the sapphire substrate at THz frequencies,  $Z_0 = 377 \Omega$  is the impedance of free space,  $d \approx 150 \text{ nm}$  is the optical penetration depth of the  $800 \text{ nm}$  pump source in the films (which is approximately equivalent to their thickness) while  $E(\omega)$  and  $\Delta E(\omega)$  are the THz transmitted electric field through the unexcited sample and the photo-induced variation in the THz electric field, respectively. Figures 4(a) and 4(b) show  $\Delta\sigma(\omega)$  spectra of the  $\text{VO}_2$  and  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  films with similar  $\Delta T/T_0$  temporal evolution and taken at comparable photo-excitation fluences of  $6.87 \text{ mJ cm}^{-2}$  and  $5.03 \text{ mJ cm}^{-2}$ , respectively, in the frequency range of  $0.2\text{--}2 \text{ THz}$ , for different  $\Delta t$ . In order to obtain a physical description of the carrier properties, the measured spectra of  $\Delta\sigma(\omega)$  are fitted with the Drude-Smith conductivity model

$$\Delta\sigma(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2 \tau_0}{1 - i\omega\tau_0} \left( 1 + \frac{c}{1 - i\omega\tau_0} \right), \quad (2)$$

TABLE I. Drude-Smith parameters for  $\text{VO}_2$  and  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  thin films.

Sample	Delay time (ps)	$\omega_p$ (THz)	$\tau_0$ (fs)	c	$N (\times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$	$\sigma_0 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$
$\text{VO}_2 (6.87 \text{ mJ cm}^{-2})$	10	77.75	20.7	-0.954	0.381	20.1
	19	84.88	18.6	-0.806	0.454	90.4
	194	125.2	15.1	-0.837	0.987	134.1
$\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2 (5.03 \text{ mJ cm}^{-2})$	1	188.0	11.1	-0.984	2.23	22.0
	15	521.8	5.9	-0.980	17.14	112.1
	190	1574	2.9	-0.993	156.02	166.2

which has been widely used to model the conductivity of nanostructured conducting systems.<sup>38–40</sup> This model allows for a good description of the ultrafast dynamics of the metallic state formation in vanadium oxide thin films across the photo-induced IMT, where mesoscopic effects are observed due to the presence of a mixed intermediate state in which insulating and metallic nanodomains coexist.<sup>41–43</sup> Here,  $\varepsilon_0$  is the permittivity of vacuum,  $\omega_p$  is the plasma frequency,  $\tau_0$  is the carrier scattering time, and  $c$  is a parameter ( $0 \geq c \geq -1$ ) associated with the extent of carrier localization and backscattering in nanodomains. While  $c = -1$  corresponds to full backscattering and/or carrier localization, the Drude behavior is recovered when  $c = 0$ .

The best fits of  $\Delta\sigma(\omega)$  spectra for  $\text{VO}_2$  and  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  films using the Drude-Smith model are represented by the red solid lines in Figs. 4(a) and 4(b). The fitting parameters for the photo-induced carrier properties of the  $\text{VO}_2$  film at  $6.87 \text{ mJ cm}^{-2}$  and those of the  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  film at  $5.03 \text{ mJ cm}^{-2}$  are summarized in Table I, where  $\omega_p = \sqrt{Ne^2/m^*\varepsilon_0}$ ,  $\sigma_0 = \varepsilon_0 \tau_0 \omega_p^2 (1+c)$  is the dc conductivity, and  $e$  is the electronic charge. For both samples,  $N$  was calculated assuming the effective mass to be a constant  $m^* = 2m_e$ , where  $m_e$  is the electronic mass.<sup>28,31,44</sup> From the parameters shown in Table I, we note that at  $\Delta t = 190 \text{ ps}$ , the photo-induced  $N$  in the  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  film is significantly larger ( $N = 1.56 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) as compared to that of the  $\text{VO}_2$  film at  $\Delta t = 194 \text{ ps}$  ( $N = 0.98 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). The large value of  $N$  for the W-doped  $\text{VO}_2$  film emphasizes how W-doping increases the band filling of the optical gap and its closing down, thus resulting in W-doped film being closer to the metallic state. We also note that  $\tau_0$ , which is lower for  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  than for  $\text{VO}_2$ , decreases with increasing  $N$  for both films. As for the values of the  $c$ -parameter, they are close to  $-1$  for both films, with that of W-doped  $\text{VO}_2$  still closer. These behaviors are caused by the difference in the films grain size that is much smaller for  $\text{W}_{0.013}\text{V}_{0.987}\text{O}_2$  than for  $\text{VO}_2$ , resulting in more grain boundaries and defects, and hence smaller  $\tau_0$  in the former case. Moreover, the presence of more grain boundaries and defects generates larger carrier backscattering events as well as carrier localization ( $c \sim -1$ ), which could explain the higher value of the  $c$ -parameter for the W-doped film.

In summary, the effect of W-doping on the ultrafast photo-induced IMT dynamics of epitaxially grown  $\text{VO}_2$  thin films was investigated using the OPTP technique. We found that W-doping accelerates the slow process of the transmission variation for corresponding fluences while the fast IMT process remains unaffected. Moreover, W-doping results in a larger THz transient transmission variation along with a

lower optical excitation fluence threshold to trigger the IMT. It was also observed that the carrier density during the IMT process is significantly higher in the W-doped VO<sub>2</sub> film than in the VO<sub>2</sub> film. These results demonstrate that W-doping is a promising strategy that could be used to enhance the switching properties of VO<sub>2</sub> thin films as required for various applications, such as ultrafast THz optical sensing and modulation applications.

The authors are grateful to the Canada Research Chair program and to the “Fonds de recherche du Québec–Nature et technologies (FRQNT)” for their financial support. They also would like to acknowledge the assistance of the technicians at the Advanced Laser Light Source (ALLS) of INRS-EMT, Université du Québec, especially Mr. Philippe Lassonde for his help in operating the Ti:sapphire laser.

- <sup>1</sup>F. Cilento, C. Giannetti, G. Ferrini, S. D. Conte, T. Sala, G. Coslovich, M. Rini, A. Cavalleri, and F. Parmigiani, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 021102 (2010).
- <sup>2</sup>C. H. Ahn, J. M. Triscone, and J. Mannhart, *Nature* **424**, 1015 (2003).
- <sup>3</sup>F. Fan, Y. Hou, Z. W. Jiang, X. H. Wang, and S. J. Chang, *Appl. Opt.* **51**, 4589 (2012).
- <sup>4</sup>E. Strelcov, Y. Lilach, and A. Kolmakov, *Nano Lett.* **9**, 2322 (2009).
- <sup>5</sup>I. Balberg and S. Trokman, *J. Appl. Phys.* **46**, 2111 (1975).
- <sup>6</sup>V. R. Morrison, R. P. Chatelain, K. L. Tiwari, A. Hendaoui, A. Bruhács, M. Chaker, and B. J. Siwick, *Science* **346**, 445 (2014).
- <sup>7</sup>H. W. Liu, L. M. Wong, S. J. Wang, S. H. Tang, and X. H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 151908 (2013).
- <sup>8</sup>F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
- <sup>9</sup>A. Zylbersztein and N. F. Mott, *Phys. Rev. B* **11**, 4383 (1975).
- <sup>10</sup>J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **3**, 490 (1971).
- <sup>11</sup>H. W. Verleur, A. S. Barker, and C. N. Berglund, *Phys. Rev.* **172**, 788 (1968).
- <sup>12</sup>J. Narayan and V. M. Bhosle, *J. Appl. Phys.* **100**, 103524 (2006).
- <sup>13</sup>Y. Zhao, C. Chen, X. Pan, Y. Zhu, M. Holtz, A. Bernussi, and Z. Fan, *J. Appl. Phys.* **114**, 113509 (2013).
- <sup>14</sup>Y. Muraoka and Z. Hiroi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 583 (2002).
- <sup>15</sup>P. Jin, K. Yoshimura, and S. J. Tanemura, *J. Vac. Sci. Technol., A* **15**, 1113 (1997).
- <sup>16</sup>C. Batista, R. M. Ribeiro, and V. Teixeira, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 301 (2011).
- <sup>17</sup>Z. P. Wu, A. Miyashita, S. Yamamoto, H. Abe, I. Nashiyama, K. Narumi, and H. Naramoto, *J. Appl. Phys.* **86**, 5311 (1999).
- <sup>18</sup>K. Shibuya, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 022102 (2010).
- <sup>19</sup>X. Tan, T. Yao, R. Long, Z. Sun, Y. Feng, H. Cheng, X. Yuan, W. Zhang, Q. Liu, C. Wu, Y. Xie, and S. Wei, *Sci. Rep.* **2**, 466 (2012).
- <sup>20</sup>M. Nakajima, N. Takubo, Z. Hiroi, Y. Ueda, and T. Suemoto, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011907 (2008).
- <sup>21</sup>C. Kübler, H. Ehrke, R. Huber, R. Lopez, A. Halabica, R. F. Haglund, Jr., and A. Leitenstorfer, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 116401 (2007).
- <sup>22</sup>H. W. Liu, L. M. Wong, S. J. Wang, S. H. Tang, and X. H. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 415604 (2012).
- <sup>23</sup>P. Baum, D.-S. Yang, and A. H. Zewail, *Science* **318**, 788 (2007).
- <sup>24</sup>A. Cavalleri, C. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, and J.-C. Kieffer, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 237401 (2001).
- <sup>25</sup>D. J. Hilton, R. P. Prasankumar, S. Fourmaux, A. Cavalleri, D. Brassard, M. A. El Khakani, J.-C. Kieffer, A. J. Taylor, and R. D. Averitt, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 226401 (2007).
- <sup>26</sup>P. U. Jepsen, B. M. Fischer, A. Thoman, H. Helm, J. Y. Suh, R. Lopez, and R. F. Haglund, Jr., *Phys. Rev. B* **74**, 205103 (2006).
- <sup>27</sup>Y. Zhao, J. H. Lee, Y. Zhu, M. Nazari, C. Chen, H. Wang, A. Bernussi, M. Holtz, and Z. Fan, *J. Appl. Phys.* **111**, 053533 (2012).
- <sup>28</sup>J. Lourembam, A. Srivastava, C. La-o-vorakiat, H. Rotella, T. Venkatesan, and E. E. M. Chia, *Sci. Rep.* **5**, 9182 (2015).
- <sup>29</sup>A. Pashkin, C. Kübler, R. Lopez, A. Halabica, R. F. Haglund, Jr., R. Huber, and A. Leitenstorfer, *Phys. Rev. B* **83**, 195120 (2011).
- <sup>30</sup>X. Xue, M. Jiang, G. Li, X. Lin, G. Ma, and P. Jin, *J. Appl. Phys.* **114**, 193506 (2013).
- <sup>31</sup>T. L. Cocker, L. V. Titova, S. Fourmaux, G. Holloway, H.-C. Bandulet, D. Brassard, J.-C. Kieffer, M. A. El Khakani, and F. A. Hegmann, *Phys. Rev. B* **85**, 155120 (2012).
- <sup>32</sup>Y. Xiao, Z. H. Zhai, Q. W. Shi, L.-G. Zhu, J. Li, W.-X. Huang, F. Yue, Y.-Y. Hu, Q.-X. Peng, and Z.-R. Li, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 031906 (2015).
- <sup>33</sup>N. Émond, A. Hendaoui, and M. Chaker, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 143507 (2015).
- <sup>34</sup>J. Hebling, *Opt. Quantum Electron.* **28**, 1759 (1996).
- <sup>35</sup>F. Blanchard, G. Sharma, L. Razzari, X. Ropagnol, H.-C. Bandulet, F. Vidal, R. Morandotti, J.-C. Kieffer, T. Ozaki, H. Tiedje, H. Haugan, M. Reid, and F. Hegmann, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **17**, 5 (2011).
- <sup>36</sup>C. N. Berglund and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev.* **185**, 1022 (1969).
- <sup>37</sup>D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques, J.-C. Kieffer, and M. A. El Khakani, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 051910 (2005).
- <sup>38</sup>T. L. Cocker, L. V. Titova, S. Fourmaux, H.-C. Bandulet, D. Brassard, J.-C. Kieffer, M. A. El Khakani, and F. A. Hegmann, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 221905 (2010).
- <sup>39</sup>H. Ahn, Y. P. Ku, Y. C. Wang, C. H. Chuang, S. Gwo, and C.-L. Pan, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 163105 (2007).
- <sup>40</sup>D. G. Cooke, A. N. MacDonald, A. Hryciw, J. Wang, Q. Li, A. Meldrum, and F. A. Hegmann, *Phys. Rev. B* **73**, 193311 (2006).
- <sup>41</sup>M. Liu, A. J. Sternbach, M. Wagner, T. V. Slusar, T. Kong, S. L. Bud'ko, S. Kittiwatanakul, M. M. Qazilbash, A. McLeod, Z. Fei, E. Abreu, J. Zhang, M. Goldflam, S. Dai, G.-X. Ni, J. Lu, H. A. Bechtel, M. C. Martin, M. B. Raschke, R. D. Averitt, S. A. Wolf, H.-T. Kim, P. C. Canfield, and D. N. Basov, *Phys. Rev. B* **91**, 245155 (2015).
- <sup>42</sup>E. Abreu, S. Wang, J. G. Ramírez, M. Liu, J. Zhang, K. Geng, I. K. Schuller, and R. D. Averitt, *Phys. Rev. B* **92**, 085130 (2015).
- <sup>43</sup>M. Liu, A. J. Sternbach, and D. N. Basov, *Rep. Prog. Phys.* **80**, 014501 (2017).
- <sup>44</sup>H. S. Choi, J. S. Ahn, J. H. Jung, T. W. Noh, and D. H. Kim, *Phys. Rev. B* **54**, 4621 (1996).

## **Annexe V**

### **Natural and induced growth of VO<sub>2</sub> (M) on VO<sub>2</sub> (B) ultrathin films**

Nicolas Émond, Badr Torriss and Mohamed Chaker

Article soumis

## Natural and Induced Growth of VO<sub>2</sub> (M) on VO<sub>2</sub> (B) ultrathin films

*Nicolas Émond, Badr Torriss and Mohamed Chaker\**

N. Émond, B. Torriss, Prof. M. Chaker  
INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650, Boulevard Lionel Boulet,  
Varenes, Québec, J3X 1S2, Canada  
E-mail: chaker@emt.inrs.ca

Keywords: VO<sub>2</sub> polymorphs; epitaxial growth; insulator-to-metal transition; reactive pulsed laser deposition; strain-induced transformation

This work examines the synthesis of single phase VO<sub>2</sub> (B) thin films on LaAlO<sub>3</sub> (100) substrates, and the naturally-occurring and induced subsequent growth of VO<sub>2</sub> (M) phase on VO<sub>2</sub> (B) films. First, the thickness ( $t$ ) dependence of structural, morphological and electrical properties of VO<sub>2</sub> films is investigated, evidencing that the growth of VO<sub>2</sub> (B) phase is progressively replaced by that of VO<sub>2</sub> (M) when  $t > \sim 11$  nm. This change originates from the relaxation of the substrate-induced strain in the VO<sub>2</sub> (B) films, as corroborated by the simultaneous increase of surface roughness and decrease of the c-axis lattice parameter towards that of bulk VO<sub>2</sub> (B) for such films, yielding a complex mixed-phase structure composed of VO<sub>2</sub> (B)/VO<sub>2</sub> (M) phases, accompanied by the emergence of the VO<sub>2</sub> (M) insulator-to-metal phase transition. Second, the possibility of inducing this phase conversion, through a proper surface modification of the VO<sub>2</sub> (B) films via plasma treatment, is demonstrated. These natural and induced VO<sub>2</sub> (M) growths not only provide substantial insights into the competing nature of phases in the complex VO<sub>2</sub> polymorphs system, but can also be further exploited to synthesize VO<sub>2</sub> (M)/VO<sub>2</sub> (B) heterostructures at the micro/nanoscale for advanced electronics and energy applications.

## 1. Introduction

Vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ) is a particularly interesting polymorphic material family that exists under several forms including  $\text{VO}_2$  (A),  $\text{VO}_2$  (B),  $\text{VO}_2$  ( $\text{M}_1$ ),  $\text{VO}_2$  ( $\text{M}_2$ ) and  $\text{VO}_2$  ( $\text{M}_3$ ).<sup>[1]</sup> Even though the chemical formula remains the same,  $\text{VO}_2$  can assume various crystalline symmetries and electronic structures that exhibit different electronic and optical properties on account of strong correlation.<sup>[2,3]</sup> This diversity of polymorphs makes  $\text{VO}_2$  a promising electronic material and an excellent candidate for technological applications such as optical and electronic switching devices, batteries, IR sensors and smart windows.<sup>[4-9]</sup>  $\text{VO}_2$  (M) and  $\text{VO}_2$  (B) are the most desired  $\text{VO}_2$  polymorphs as they display large changes in their electrical resistivity with temperature.

$\text{VO}_2$  (M) is stable at room temperature and exhibits a monoclinic structure with the  $P2_1/c$  (14) space group and lattice parameters  $\mathbf{a}_M = 5.75 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b}_M = 4.54 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c}_M = 5.38 \text{ \AA}$  and  $\beta = 122.6^\circ$ .<sup>[10-12]</sup> It undergoes a structural first-order reversible insulator-to-metal transition (IMT) at a critical temperature of  $T_{\text{IMT}} \approx 68 \text{ }^\circ\text{C}$  to a  $\text{VO}_2$  (R) rutile structure with the  $P4_2/mmm$  (136) space group and corresponding lattice parameters  $\mathbf{a}_R = \mathbf{b}_R = 4.55 \text{ \AA}$  and  $\mathbf{c}_R = 2.85 \text{ \AA}$ . This transition is accompanied by sharp changes of both electrical resistivity and infrared reflectivity. The  $\text{VO}_2$  (M) phase is characterized by V-V dimerization, and alternatively short ( $\sim 2.65 \text{ \AA}$ ) and long ( $\sim 3.12 \text{ \AA}$ ) V-V bonds that result in localization of d orbital electrons to individual ions, which yields an insulating material. In the  $\text{VO}_2$  (R) phase, all the V-V bonds are equidistant ( $\sim 2.87 \text{ \AA}$ ), so that the d orbital electrons are shared by all the vanadium ions along the V-V chain, which leads to a metallic behavior.<sup>[13]</sup>

The  $\text{VO}_2$  (B) metastable phase assumes a monoclinic layered structure similar to that of  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  with the  $C2/m$  (12) space group and lattice parameters  $\mathbf{a}_B = 12.03 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b}_B = 3.69 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c}_B = 6.42 \text{ \AA}$  and  $\beta = 106.6^\circ$ .<sup>[14]</sup> Unlike  $\text{VO}_2$  (M), the decrease of the  $\text{VO}_2$  (B) electrical resistivity across the phase transition occurs gradually over a very broad range of temperatures, decaying

by  $\sim 4$  orders of magnitude when heating from  $-123$  °C to  $127$  °C. This transition is characterized by a change in the structure from a monoclinic semiconducting phase to another monoclinic semi-metallic phase.<sup>[1]</sup> While the layered structure is maintained across the transition, the distance between neighboring  $V^{4+}$  ions slightly decreases, the reduction being larger for the ions in the (*ac*) plane, which represent half of the cations in the  $VO_2$  (B) structure.

Recent experiments have demonstrated the possibility to synthesize textured  $VO_2$  (B) thin films via pulsed laser deposition by lattice matching with  $SrTiO_3$  (001) and  $LaAlO_3$  (100) substrates.<sup>[8,15]</sup> These results indicate that the thinnest  $VO_2$  (B) films do not contain any  $VO_2$  (M) phase and that the fraction of  $VO_2$  (M) phase increases with the film thickness. However, the mechanism that governs the emergence of the  $VO_2$  (M) phase and its distribution among the  $VO_2$  (B) phase remains unclear. Besides their individual properties, combining the properties of the two phases by co-growing these  $VO_2$  polymorphs or by designing and fabricating  $VO_2$  (M)/ $VO_2$  (B) heterostructures could be exploited for future electronic materials with tunable properties suitable in advanced electronic and energy devices.

Herein, we first investigate the structural, morphological and electrical properties of  $VO_2$  thin films of various thickness ( $3 \text{ nm} \leq t \leq 38 \text{ nm}$ ) grown on  $LaAlO_3$  (100) (LAO) substrates. We demonstrate that the growth of distorted monoclinic  $VO_2$  (B) metastable phase breaks at a critical thickness ( $t_c$ ) between 11 and 25 nm. Beyond that critical thickness, the strain-induced structural change further promotes the growth of the  $VO_2$  (M) phase, which in turn results in the presence of a complex mixed-phase structure composed of  $VO_2$  (B) and  $VO_2$  (M) and in the appearance of the  $VO_2$  (M) insulator-to-metal phase transition. We further exploit this behavior and demonstrate the possibility to tailor the growth of  $VO_2$  polymorphs by modifying the  $VO_2$  (B) properties via treatment of the film surface with an argon plasma. This process significantly modifies the vanadium valence state at the  $VO_2$  (B) film surface and further promotes the growth of the  $VO_2$  (M) phase.

## 2. Results

### 2.1. Natural growth of VO<sub>2</sub> (M) on VO<sub>2</sub> (B)

The quality of the VO<sub>2</sub>/LAO thin films was evaluated by acquiring XRD diffraction patterns of films with thicknesses ranging from 3 to 38 nm, as shown in **Figure 1a**. An interesting modification of the structure with thickness is observed. A detailed analysis reveals the presence of VO<sub>2</sub> (B) (00*l*) peaks for film thickness between 3 and 25 nm, which suggests that the films are highly oriented along this direction. However, the thickest film (38 nm) behaves differently, with the intensity of the VO<sub>2</sub> (B) (00*l*) peaks being significantly smaller, while two other peaks appear at  $2\theta = 27.8^\circ$  and  $42.2^\circ$ . These angles correspond to the Bragg angle of the (011) and (210) orientations of the VO<sub>2</sub> (M) phase, respectively. All the other peaks coincide with reflection planes from the LAO substrate. For films with thickness below or equal to 25 nm, all peaks located at  $2\theta = 14.4^\circ$ ,  $28.9^\circ$ ,  $44.0^\circ$  and  $60.0^\circ$  (corresponding to the Bragg angle of VO<sub>2</sub> (B) (001), (002), (003) and (004) orientations respectively) show a full width at half maximum (FWHM) that decreases with increasing thickness, while their intensity increases and their position shifts to higher  $2\theta$  values.

The presence of well-defined thickness-interference (Kiessig) fringes in the X-ray reflectivity (XRR) curves of Figure 1b indicates that the film surface is smooth and the film-substrate interface well defined.<sup>[16]</sup> The film thickness (*t*) can thus be calculated from these XRR curves from Equation (1)<sup>[17]</sup>:

$$t = \frac{(m-n)\lambda}{2(\sin \theta_m - \sin \theta_n)} \quad (1)$$

where *m* and *n* are the orders of interference, and  $\theta_m$  and  $\theta_n$  are the corresponding diffraction angles, respectively. The thickness values obtained from the XRR measurements are consistent with those determined from the cross-section SEM images of a VO<sub>2</sub> test sample.

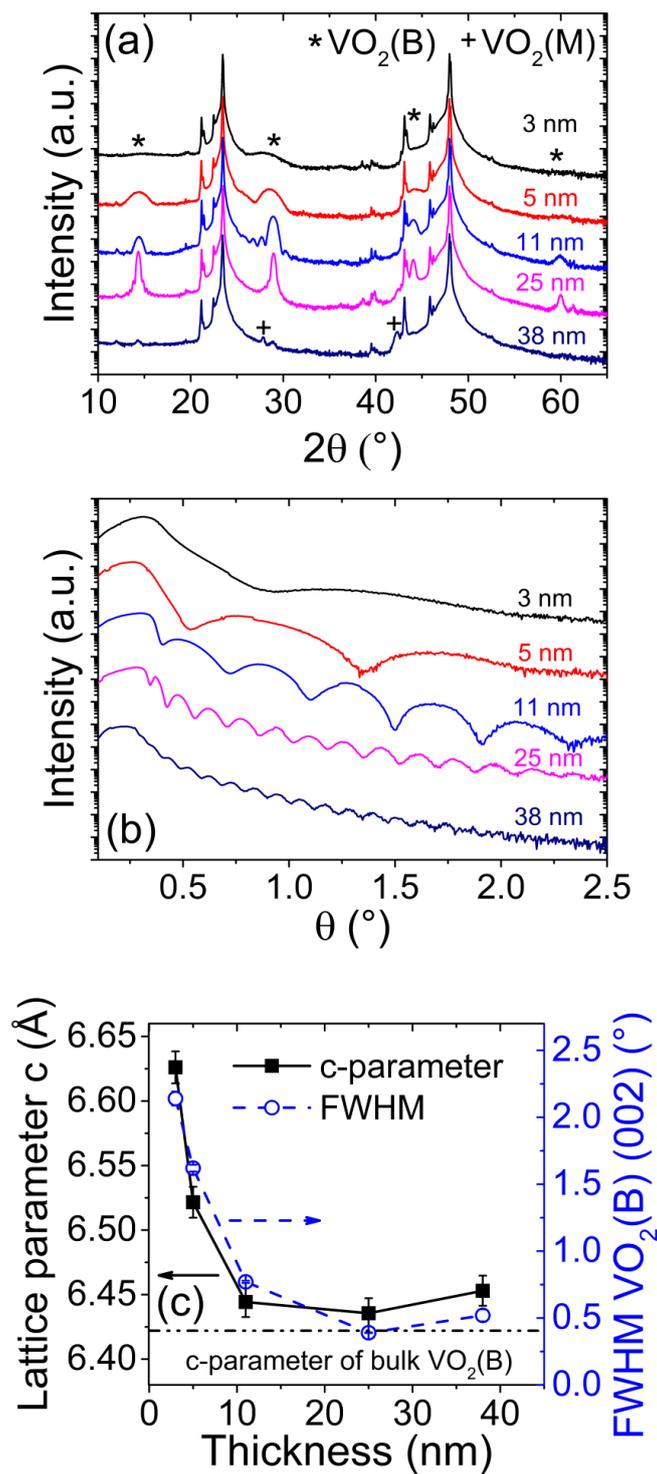
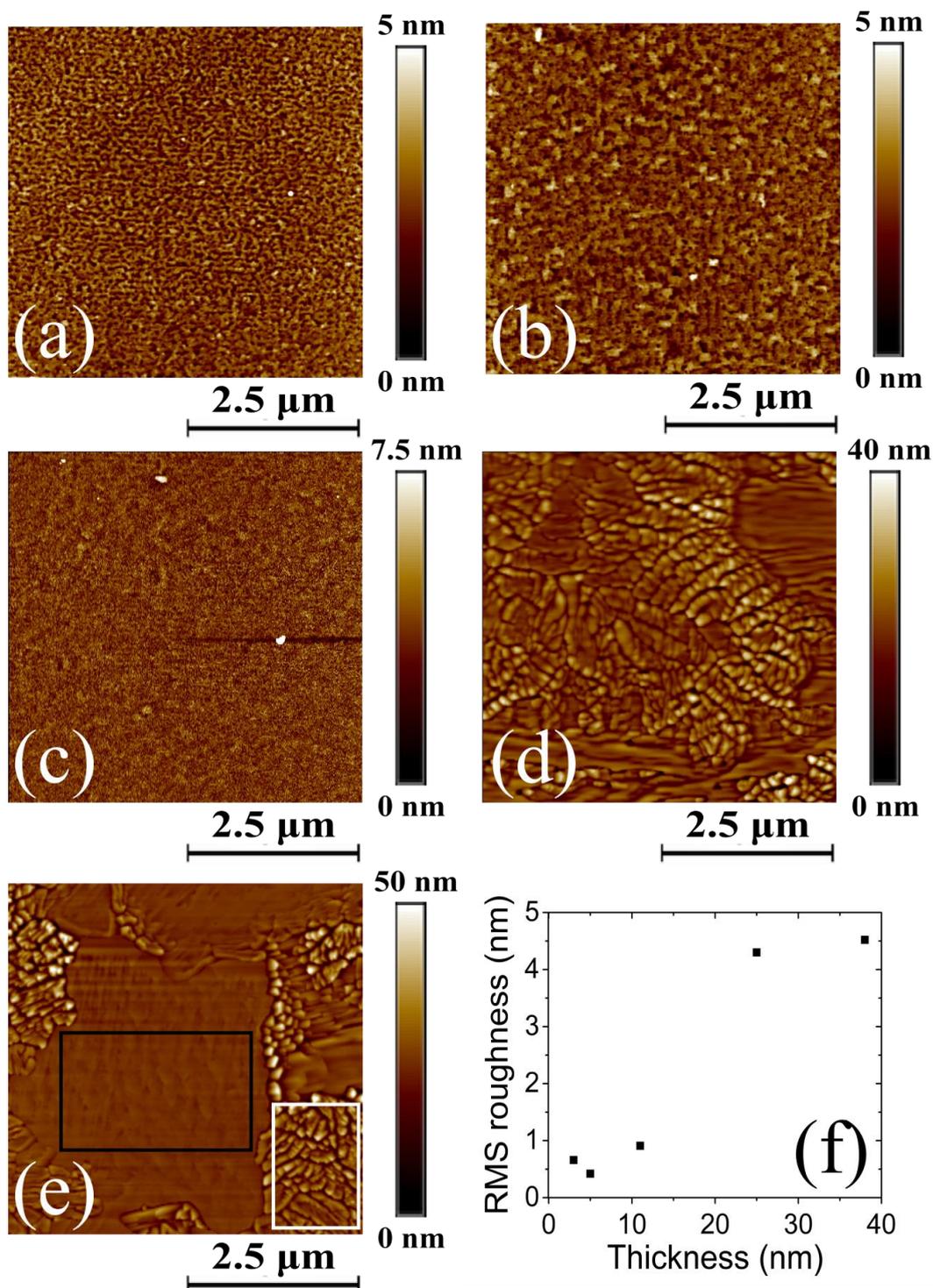


Figure 1c shows the c-axis parameter and the FWHM of the (002) peak. The c-axis parameter gradually decays from 6.63 Å for the 3 nm-thick film to 6.44 Å for the 25 nm-thick film, which closely corresponds to the theoretical value of bulk VO<sub>2</sub> (B) ( $c_B = 6.42$  Å), while its FWHM decreases from 2.14° to 0.39°. The decrease of the c-axis parameter means that the strain in the VO<sub>2</sub> films is gradually released as thickness grows.

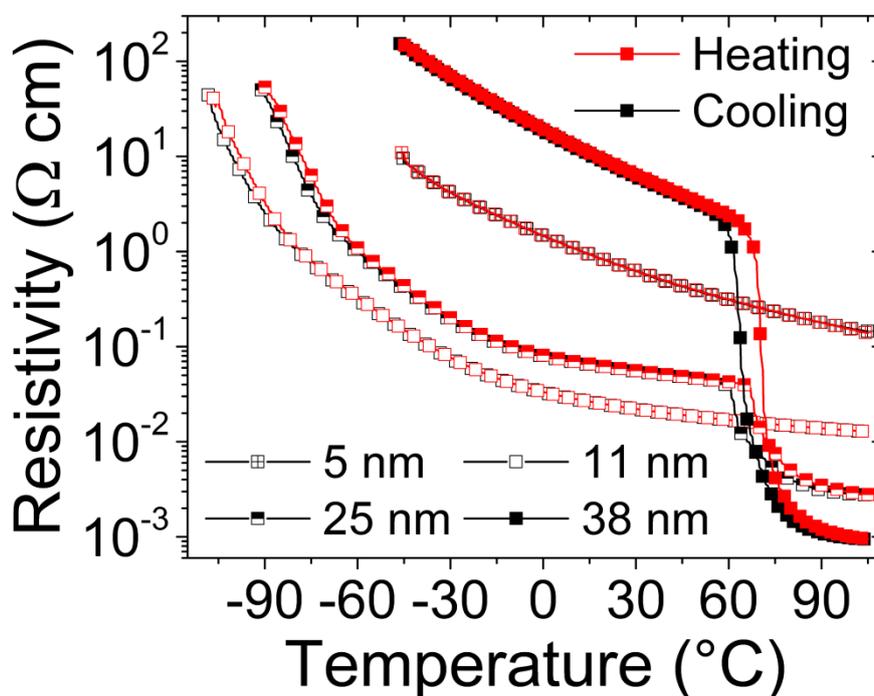
The observed thickness-dependent behavior of the VO<sub>2</sub>/LAO system can also be illustrated by observing the film surface topography.



The AFM images of **Figure 2a-e** indicate that the thinnest films (3 to 11 nm) are very smooth. On the other hand, the thicker films (25 and 38 nm) show the presence of some regions with granular morphology along with other regions where the surface remains flat. Accordingly, as

depicted in Figure 2f, the RMS surface roughness of the films increases with thickness with a more drastic change (from  $\approx 0.7$  to  $\approx 4.5$  nm) between 11 and 25 nm. The presence of distinctive regions characterized by different morphologies on the surface of the 25 and 38 nm-thick films is evidenced in Figure 2d-e. More specifically, for the 38 nm-thick film (Figure 2e), the measured RMS roughness increases from 0.81 nm for the flat region (black rectangle), in agreement with the measured values for the thinnest VO<sub>2</sub> (B) films, to 6.94 nm for the rough region (white rectangle). Combining both AFM and XRD analysis strongly suggests that these rough regions are composed of VO<sub>2</sub> (M) phase nanocrystallites that grow at the expense of the VO<sub>2</sub> (B) phase.

**Figure 3** shows the electrical resistivity of the VO<sub>2</sub> films with different thicknesses as a function of the temperature for both heating and cooling. The resistivity of the 3 nm-thick film could not be measured as it was beyond the upper detection limit of the system over the available range of temperatures.



The monotonous resistivity decrease with increasing temperature for the thinnest films (5 and 11 nm) is accompanied by a small hysteresis at low temperature, in agreement with the typical

behavior of VO<sub>2</sub> (B) thin films.<sup>[18]</sup> On the other hand, for the 38 nm-thick VO<sub>2</sub> film, the temperature-dependent resistivity behaves like that of VO<sub>2</sub> (M) phase<sup>[19]</sup> as it decreases from 9.14 Ω cm at  $T = 20$  °C in the insulating state to 0.96 mΩ cm at  $T = 105$  °C in the metallic state. This provides evidence of the presence of the typical VO<sub>2</sub> (M) insulator-to-metal transition with transition temperatures  $T_{\text{IMT(h)}} = 70.6$  °C for the heating cycle and  $T_{\text{IMT(c)}} = 63.8$  °C for the cooling cycle, as calculated from the  $d(\log(\rho))/dT$  curves. The average transition temperature is therefore  $T_{\text{IMT}} = 67.2$  °C, a value similar to that of bulk VO<sub>2</sub> (M) ( $T_{\text{IMT}} \approx 68$  °C), while the hysteresis width is 6.8 °C. Finally, the 25 nm-thick film exhibits a monotonous decrease of the resistivity in the temperature range [-90 °C - 55 °C], in agreement with the VO<sub>2</sub> (B) phase behavior. However, at  $T \approx 65$  °C, this film shows an abrupt decrease of its resistivity (from 40 mΩ cm to 6 mΩ cm), as observed for the VO<sub>2</sub> (M) phase.<sup>[10]</sup>

Overall, the thickness dependence of the phase of the VO<sub>2</sub> thin films deposited on LAO substrates clearly indicates that the exclusive growth of VO<sub>2</sub> (B) ceases at some critical thickness where the growth of highly-oriented metastable monoclinic VO<sub>2</sub> (B) films is no longer possible. Beyond that thickness, the monoclinic VO<sub>2</sub> (M) phase appears and the films are then composed of a mixture of VO<sub>2</sub> (B) and VO<sub>2</sub> (M) polymorphs.

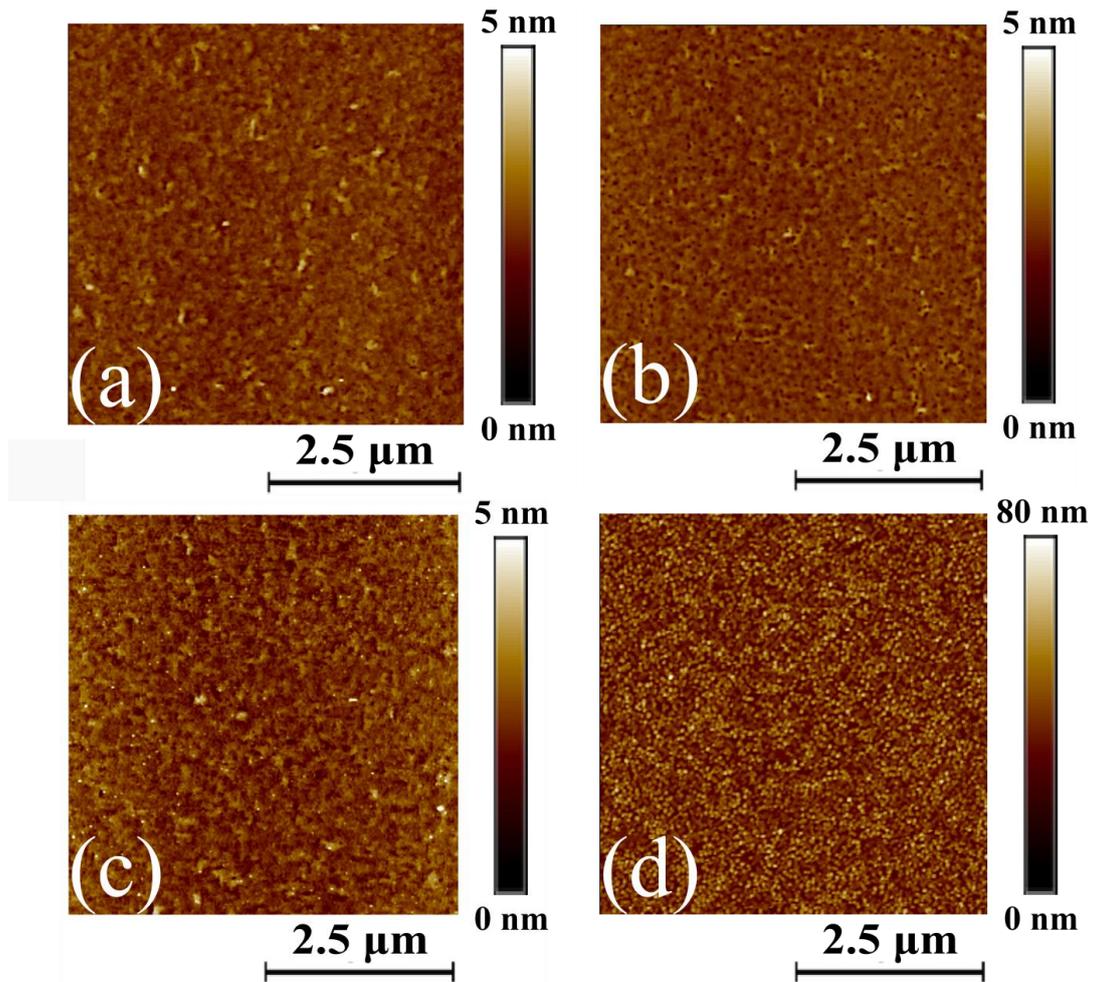
The VO<sub>2</sub> (B) monoclinic structure observed for the thinnest VO<sub>2</sub> thin films results from the good lattice matching and from the corresponding consistent strain with the LAO substrate. For films thicker than 11 nm, removing this strain through the creation of dislocations and defects strongly modifies locally and randomly the film surface morphology. Accordingly, the growth of the VO<sub>2</sub> (B) polymorph is prevented, which promotes that of the VO<sub>2</sub> (M) polymorph and leads to the coexistence of both VO<sub>2</sub> (B) and VO<sub>2</sub> (M) phases for films with thickness  $t > t_c$ . These observations strongly suggest that the surface properties of the VO<sub>2</sub> (B) film play a key role in the observed phase growth change from VO<sub>2</sub> (B) to VO<sub>2</sub> (M) and should definitely be considered to further control the growth of these polymorphs. Indeed, a local modification of the surface of the VO<sub>2</sub> (B) films, which is very smooth for the

thinnest VO<sub>2</sub> films, could locally be induced to promote the growth of the VO<sub>2</sub> (M) phase in specific regions.

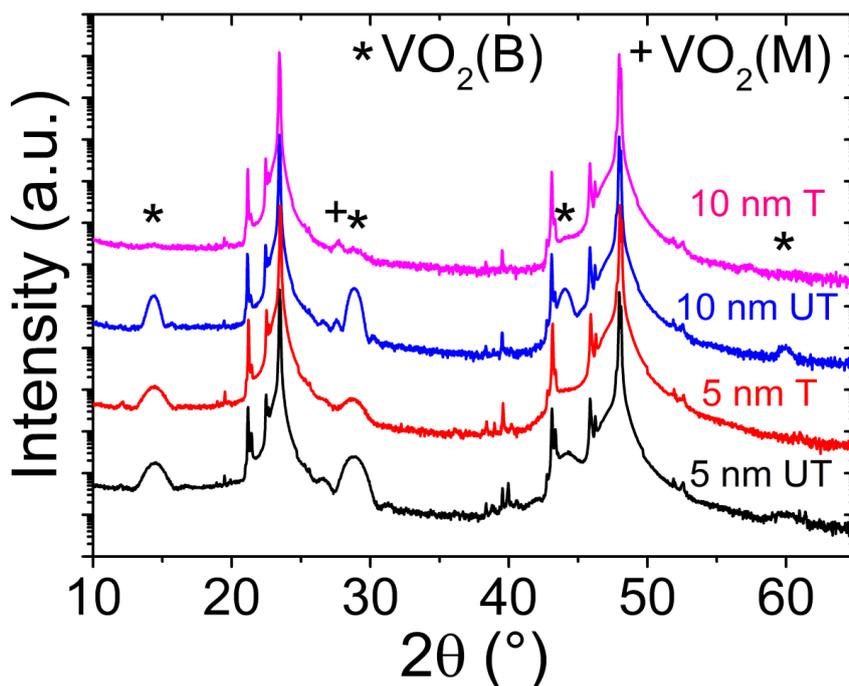
## 2.2. Induced growth of VO<sub>2</sub> (M) on VO<sub>2</sub> (B)

To explore the possibility of inducing the growth of the VO<sub>2</sub> (M) phase, a 5 nm-thick VO<sub>2</sub>/LAO sample displaying only the VO<sub>2</sub> (B) phase was exposed to an argon plasma to modify its surface. In this experiment, performed at 20 °C, half of the sample surface was covered by a bare LAO substrate and the full sample was further exposed for 30 seconds to an argon plasma at a pressure of 10 mTorr with a substrate bias of 135 V. This experiment enables to expose only half of the VO<sub>2</sub> film, the other half remaining as deposited. After plasma treatment, the bare LAO substrate was removed and another 5 nm of VO<sub>2</sub> was deposited over the whole sample. This yields on one half of the sample a 10 nm-thick untreated VO<sub>2</sub> film and on the other half a mixed 10 nm-thick VO<sub>2</sub> film composed of a 5 nm-thick treated layer covered with a 5 nm-thick untreated layer.

The morphological (AFM) and structural (XRD) properties of each half of the VO<sub>2</sub> film were characterized prior to and after plasma treatment, and also after the second VO<sub>2</sub> deposition. **Figure 4** and **Figure 5** show the surface morphology and diffraction patterns of the untreated film (5 nm UT), of the treated film (5 nm T), of the film deposited on the untreated surface (10 nm UT) and of the film deposited on the plasma-treated surface (10 nm T). It is observed that plasma treatment modifies neither the morphology of the 5 nm-thick VO<sub>2</sub> film nor its RMS surface roughness. Indeed, the topography of both 5 nm UT (Figure 4a) and 5 nm T (Figure 4b) is flat and smooth with small RMS roughness values of 0.32 nm and 0.29 nm, respectively. The structural properties are also unaffected by the plasma treatment as the diffractograms of both 5 nm UT and 5 nm T films exclusively display VO<sub>2</sub> (B) (00*l*) peaks.



While the surface morphology of the 10 nm UT film (Figure 4c) remains similar to that of the 5 nm UT and the 5 nm T films with only a slightly higher RMS roughness of 0.42 nm, that of the 10 nm T film (Figure 4d) is significantly modified. In this case, the surface is covered with nanograins and its RMS roughness increases to 9.86 nm. In addition, the structural properties of the 10 nm T film are significantly altered as compared to those of the 10 nm UT film. Indeed, as shown in Figure 5, the intensity of the  $\text{VO}_2$  (B) (00 $l$ ) peaks of the 10 nm T film significantly decreases as compared with that of the three other films while the  $\text{VO}_2$  (M) (011) peak emerges. Clearly, these effects exclusively result from the plasma treatment of the underlying 5 nm-thick  $\text{VO}_2$  film, which indicates that this treatment has induced a modification of the growth mechanisms.

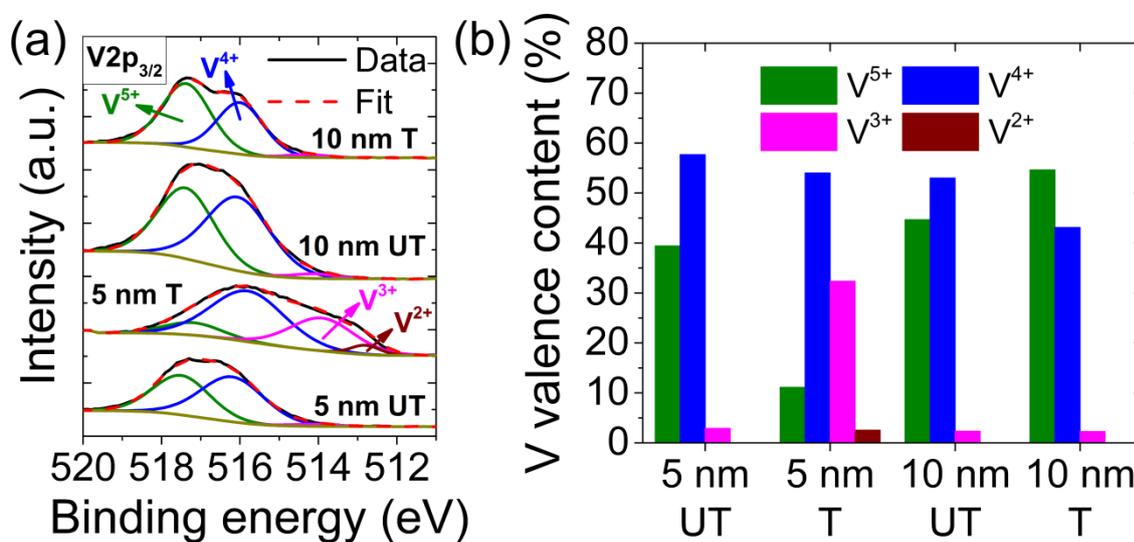


Interestingly, these effects are also similar to those previously observed when the thickness of the VO<sub>2</sub> films is increased from 11 nm to 38 nm so as to exceed the critical thickness.

### 3. Discussion

To further gain insight in the mechanisms governing the phase growth change induced by plasma treatment, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed on the four samples (5 nm UT, 5 nm T, 10 nm UT and 10 nm T). The V2p<sub>3/2</sub> core level binding energy was used to characterize the oxidation state of vanadium.<sup>[20]</sup> Therefore, the vanadium valence state content of the VO<sub>2</sub> films was determined at each step of the process by deconvoluting the V2p<sub>3/2</sub> peak in a combination of V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup> and V<sup>2+</sup> Gaussian/Lorentzian peaks, as depicted in **Figure 6a**. The position of these peaks were ascribed to 517.4 eV, 516.1 eV, 514.1 eV and 512.9 eV, respectively<sup>[21]</sup> and the spectra were fitted using the CasaXPS software and a Shirley function to remove the background. The vanadium valence state content of the VO<sub>2</sub>

films shown in **Figure 6b** was calculated from the ratio of the integrated areas of the  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  and  $V^{2+}$  peaks.



The spectrum of the 5 nm UT film is mainly due to the  $V^{5+}$  (39.4%) and  $V^{4+}$  (57.7%) valence states with negligible contribution from  $V^{3+}$  (2.9%) and none from  $V^{2+}$  valence states. It is similar to that of the 10 nm UT film, but strongly differs from that of the 5 nm T film. Indeed, the latter film shows a broader XPS spectrum that is shifted to lower binding energies, so that the contribution from the  $V^{5+}$  valence state is strongly reduced to 11.1% and that of the  $V^{3+}$  valence state is enhanced from 2.9% to 32.4%, while a small contribution from the  $V^{2+}$  valence state (2.5%) appears.

For the 10 nm T film, the spectrum width shrinks back and returns to higher binding energies, like 5 nm UT and 10 nm UT films. Accordingly, the main contributions comes from the  $V^{5+}$  (54.6%) and  $V^{4+}$  (43.1%) valence states while the  $V^{3+}$  valence state negligibly contributes (2.5%) and the  $V^{2+}$  not at all. One can therefore conclude that plasma treatment strongly modifies the surface chemical states of the  $VO_2$  (B) films, lowering the contribution of the higher valence state ( $V^{5+}$ ) and enhancing that of the lower valence states ( $V^{3+}$  and  $V^{2+}$ ). This indicates a larger amount of oxygen vacancies at the surface,<sup>[22-24]</sup> which favors the growth of the  $VO_2$  (M) phase as compared to that of  $VO_2$  (B). Furthermore, even though the

stoichiometry and chemical states of the VO<sub>2</sub> (B) film are significantly modified by plasma treatment, the stoichiometry of the subsequently grown VO<sub>2</sub> film is preserved.

The change of phase growth induced by plasma treatment strongly affects the structural and morphological properties of the VO<sub>2</sub> thin films. Indeed, the 2D growth of pseudomorphic metastable VO<sub>2</sub> (B) thin films exhibiting a flat surface topography switches to a 3D island-type growth of stable VO<sub>2</sub> (M) nanocrystallites with rough surface, forming a VO<sub>2</sub> (B)/VO<sub>2</sub> (M) composite structure. These effects are very similar to those observed when the VO<sub>2</sub> film thickness is increased beyond the critical thickness lying between 11 and 25 nm. However, tailoring the phase growth offers the possibility to spatially control both the size and location of the emerging VO<sub>2</sub> (M) phase regions using for example a patterning method such as lithography. In contrast, natural phase growth results in randomly distributed phase mixtures. Tailoring the phase growth could thus be exploited to control the VO<sub>2</sub> structure at the nanometer scale through the onset of spatially controlled VO<sub>2</sub> (M) islands in a VO<sub>2</sub> (B) film, paving the way to the synthesis of various VO<sub>2</sub> (M)/VO<sub>2</sub> (B) complex heterostructures.

#### **4. Conclusions**

In conclusion, by investigating the morphological, structural and electrical properties of VO<sub>2</sub> films grown on LAO substrates with various thickness ( $3 \text{ nm} \leq t \leq 38 \text{ nm}$ ), the growth of single pseudomorphic distorted metastable monoclinic VO<sub>2</sub> (B) phase was shown to change once a critical thickness lying between 11 and 25 nm is reached. This strain-induced change of structural phase growth is accompanied by the increase of surface roughness and by the appearance of the stable VO<sub>2</sub> (M) phase. The thicker films exhibit a complex mixed-phase structure composed of VO<sub>2</sub> (B) and VO<sub>2</sub> (M) polymorphs and undergo the typical VO<sub>2</sub> (M) first-order phase transition at  $T_{\text{IMT}} \approx 68 \text{ }^\circ\text{C}$ . By modifying the VO<sub>2</sub> (B) films using plasma treatment, the possibility to induce this change of phase growth was demonstrated and further

related to a strong modification of the vanadium valence state on the VO<sub>2</sub> (B) film surface and to the corresponding creation of oxygen vacancies. Natural or induced phase growth change not only provides a stimulating environment for investigating the fundamental issues related to the complex competing nature of the VO<sub>2</sub> polymorphs, but also presents a strong potential for the fabrication of VO<sub>2</sub> (M)/VO<sub>2</sub> (B) heterostructures at the nanoscale. This opens new opportunities of applications in the field of advanced electronics and energy where nanostructured electronic materials with tunable properties are required, as well as for the design of metamaterials for optoelectronic applications.

## 5. Experimental Section

*Sample growth:* Reactive pulsed laser deposition (RPLD) was used to fabricate VO<sub>2</sub> thin films by ablating a commercial vanadium metal target (99.95% purity, KJ Lesker). The films were deposited on LaAlO<sub>3</sub> (100) substrates. The growth temperature was 550 °C and the oxygen pressure was kept at 21 mTorr. The detailed growth conditions were reported in a previous study.<sup>[8]</sup>

*XRD, AFM, XPS and electrical characterization:* The structural properties of the films were examined by X-ray diffraction (XRD) in the  $\theta$ - $2\theta$  configuration, between 10° and 65°, and in the X-ray reflectivity (XRR) configuration using a PANalytical's X'Pert PRO Materials Research Diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation operated at 45 kV and 40 mA. The film thickness was determined by cross-section scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-7401F) on a test sample and by X-ray reflectivity. The surface morphology of the films was imaged by atomic force microscopy (AFM, DI-EnviroScope, Veeco) while X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out using a VG Escalab 220I-XL system with Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) radiation. The resistivity of the films was measured in van der Pauw geometry using a Quantum Design physical properties measurement system

(PPMS) and a cryostat. The electrical contacts (100 nm Au / 300 nm Cu / 5 nm Cr) were deposited at the corners of the samples using e-beam evaporation.

*Surface treatment by argon ions:* Surface treatment was achieved in a cylindrical Inductively Coupled Plasma reactor (ICP) from Oxford instruments (Plasmalab 100, model ICP 380). In this system, the ICP plasma was generated at a frequency of 2 MHz and the power was set at 1 kW. The kinetic energy of the ions was controlled by applying 13.56 MHz RF power on the chuck table, yielding a bias voltage of 135 V. The experiments were carried out in pure Ar and the gas pressure (10 mTorr) was controlled by means of a throttling valve located at the bottom of the processing chamber.

## Acknowledgements

The authors are grateful to the Canada Research Chair program and to the "Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT)" for their financial support.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Revised: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

## References

- [1] A. Srivastava, H. Rotella, S. Saha, B. Pal, G. Kalon, S. Mathew, M. Motapothula, M. Dykas, P. Yang, E. Okunishi, D. D. Sarma, T. Venkatesan, *APL Mater.* **2015**, 3, 026101.
- [2] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **1998**, 70, 1039.
- [3] D. Basov, N. Averitt, R. D. van der Marel, M. Dressel, K. Haule, *Rev. Mod. Phys.* **2011**, 83, 471.
- [4] C. Wu, H. Wei, B. Ning, Y. Xie, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1972.
- [5] L. Mai, Q. Wei, Q. An, X. Tian, Y. Zhao, X. Xu, L. Xu, L. Chang, Q. Zhang, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2969.

- [6] K. Appavoo, B. Wang, N. F. Brady, M. Seo, J. Nag, R. P. Prasankumar, D. J. Hilton, S. T. Pantelides, R. F. Haglund, Jr., *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1127.
- [7] D. Ruzmetov, G. Gopalakrishnan, C. Ko, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 114516.
- [8] N. Émond, A. Hendaoui, M. Chaker, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 143507.
- [9] J. Zhou, Y. Gao, Z. Zhang, H. Luo, C. Cao, Z. Chen, L. Dai, X. Liu, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3029.
- [10] F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *3*, 34.
- [11] A. Zylberstejn, N. F. Mott, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 4383.
- [12] V. Eyert, *Ann. Phys.* **1959**, *11*, 650.
- [13] J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 490.
- [14] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, Y. Ueda, A. Hayashi, *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*, 271.
- [15] A. Chen, Z. Bi, W. Zhang, J. Jian, Q. Jia, H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 071909.
- [16] S. K. Sinha, *J. Phys. III France* **1994**, *4*, 1543.
- [17] Y. Lu, J. Klein, C. Höfener, B. Wiedenhorst, J. B. Philipp, F. Herbstritt, A. Marx, L. Alff, R. Gross, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 15806.
- [18] S. A. Corr, M. Grossman, Y. Shi, K. R. Heier, G. D. Stucky, R. Seshadri, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4362.
- [19] M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Y. Tokura, *Nature* **2012**, *487*, 459.
- [20] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, R. D. Gryse, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2004**, *135*, 167.
- [21] E. Hryha, E. Rutqvist, L. Nyborg, *Surf. Interface Anal.* **2012**, *44*, 1022.
- [22] H. Y. Xu, Y. H. Huang, S. Liu, K. W. Xu, F. Ma, P. K. Chu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 79383.

[23] J. Zhang, Z. Zhao, J. Li, H. Jin, F. Rehman, P. Chen, Y. Jiang, C. Chen, M. Cao, Y. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 27135.

[24] J. Jeong, N. Aetukuri, T. Graf, T. D. Schladt, M. G. Samant, S. S. P. Parkin, *Science* **2013**, *339*, 1402.

Figures captions

**Figure 1.** a) X-ray diffraction  $\theta$ - $2\theta$  patterns, b) XRR curves and c) lattice parameter  $c$  and FWHM of the VO<sub>2</sub> (B) (002) peak of VO<sub>2</sub> thin films grown on LAO substrates as a function of film thickness ranging from 3 to 38 nm.

**Figure 2.** AFM images of a) 3, b) 5, c) 11, d) 25 and e) 38 nm-thick VO<sub>2</sub> thin films grown on LAO substrates. f) RMS surface roughness as a function of film thickness. The white and black rectangles in (e) represent the rough and flat regions, which have a large RMS roughness and a RMS roughness comparable to that of the thinnest VO<sub>2</sub> films (a-c), respectively.

**Figure 3.** Temperature-dependent resistivity of 5, 11, 25 and 38-nm thick VO<sub>2</sub> thin films grown on LAO substrates for heating (red curve) and cooling (black curve) segments using a van der Pauw geometry.

**Figure 4.** AFM images of a) untreated (5 nm UT) and b) plasma-treated 5 nm-thick VO<sub>2</sub> thin films (5 nm T) on LAO substrate, and 5 nm-thick VO<sub>2</sub> films deposited on c) untreated (10 nm UT) and d) plasma-treated 5 nm-thick VO<sub>2</sub> thin film (10 nm T).

**Figure 5.** X-ray diffraction  $\theta$ - $2\theta$  patterns of the untreated (5 nm UT) and plasma-treated (5 nm T) 5 nm-thick VO<sub>2</sub> thin films on LAO substrate and of the 5 nm-thick VO<sub>2</sub> films deposited on the untreated (10 nm UT) and plasma-treated (10 nm T) 5 nm-thick VO<sub>2</sub> thin film surface.

**Figure 6.** a) XPS spectra of the  $V2p_{3/2}$  peak deconvoluted into  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  and  $V^{2+}$  peaks and b) vanadium valence content of the untreated (5 nm UT) and plasma-treated (5 nm T) 5 nm thick  $VO_2$  thin films grown on LAO substrate and 5 nm-thick  $VO_2$  films deposited on the c) untreated (10 nm UT) and d) plasma-treated (10 nm T) 5 nm-thick  $VO_2$  thin film surface.