



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

# Synthèse et caractérisation de couches minces de dioxyde de vanadium

Par

Chloé Chamand

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.) en sciences de l'énergie et des matériaux

# Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur

Codirectrice de recherche

Prof. François Vidal INRS-EMT

Prof. Ana Lacoste Laboratoire de Physique Subatomique et Cosmologie (LPSC)

Directeur de recherche

Prof. Mohamed Chaker INRS-EMT

© Droits réservés de Chloé Chamand, 1er décembre 2021

ii

# RÉSUMÉ

Le dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>) est un matériau possédant une transition de phase (IMT pour Insulator-Metal Transition) réversible à environ 68 °C qui est accompagnée d'un changement de structure cristalline de monoclinique à rutile et d'une variation de ses propriétés électriques et optiques. Du fait de ses propriétés intéressantes, le VO<sub>2</sub> est un matériau prometteur pour des applications dans le domaine des batteries au lithium ou les « Smart Radiator Device ». Dans ce projet, les procédés de synthèse utilisés pour l'élaboration de couches minces sont le dépôt par ablation laser (PLD) et la pulvérisation réactive assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire.

Ce mémoire est partagé en deux parties qui traitent toutes deux de la synthèse du VO<sub>2</sub> mais avec différents objectifs. La première partie qui fut réalisée au sein de l'INRS porte sur la synthèse et le dopage au lithium du VO<sub>2</sub>, et cela dans l'objectif de futures applications dans le domaine des batteries. Cette partie se déroule en plusieurs étapes correspondant à l'optimisation des conditions expérimentales pour la synthèse du VO<sub>2</sub> sur les matériaux choisis (aluminium et cuivre) et pour le dopage au lithium, ainsi que l'utilisation de diverses techniques de caractérisation pour vérifier la qualité du VO<sub>2</sub>. L'obtention du dioxyde de vanadium sur le cuivre a été réalisée par l'oxydation d'une couche de VN déposée par sputtering tandis que l'ablation laser a été utilisée sur l'aluminium. L'ajout de lithium dans le VO<sub>2</sub> par dopage au fonctionné et produit un décalage du pic du mode V-O de 616 à 628 cm<sup>-1</sup> après dopage sur les spectres Raman. Les résultats EDX ont montré une proportion de lithium dans le VO<sub>2</sub>/Cu dopé beaucoup plus importante (18 %at.) que dans le VO<sub>2</sub>/AI (2 %at.) avec les mêmes conditions de dopage.

La seconde partie fut quant à elle réalisée au LPSC et porte sur la synthèse de VO<sub>2</sub> par pulvérisation réactive assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire (PAPMM). L'objectif de cette partie est de déposer du VO<sub>2</sub> sur des substrats différents, pour différentes épaisseurs et températures de dépôt. Pour cela des optimisations des conditions expérimentales (incluant la polarisation du substrat) pour le contrôle de l'épaisseur de VO<sub>2</sub>(M), le dépôt à basse température et l'effet de la polarisation du substrat ont été effectuées. Pour les dépôts effectués à une température du substrat de 450 °C, l'augmentation de l'épaisseur du film a fait apparaître la phase VO<sub>2</sub>(R) avec pour conséquence la détérioration des propriétés physiques des films. La polarisation du substrat à -20 V pendant le dépôt a permis d'empêcher l'apparition de VO<sub>2</sub>(R). Des films VO<sub>2</sub>(M) ont également été obtenus avec succès à plus basse température du substrat (400 °C), mais uniquement sur des substrats SiO<sub>2</sub>/Si.

Mots-clés : VO<sub>2</sub>, ablation laser, pulvérisation réactive, dopage

## ABSTRACT

Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) is a material with a reversible phase transition (IMT for Insulator-Metal Transition) at about 68 °C which is accompanied by a change in crystal structure from monoclinic to rutile and a variation in its electrical and optical properties. Due to its interesting properties, VO<sub>2</sub> is a promising material for applications in the field of lithium batteries or "Smart Radiator Device". In this project, the synthesis of thin films are performed using pulsed laser deposition (PLD) and reactive sputtering assisted by multi-dipole microwave plasma.

This thesis is divided into two parts which both deal with the synthesis of VO<sub>2</sub> but with different objectives. The first part, which was carried out at INRS, deals with the synthesis and lithium doping of VO<sub>2</sub>, with the objective of future applications in the field of batteries. This part takes place in several steps corresponding to the optimization of the experimental conditions for the synthesis of VO<sub>2</sub> on the chosen materials (aluminium and copper) and for the doping with lithium, as well as the use of various techniques of characterization to check the quality of VO<sub>2</sub>. The vanadium dioxide on copper was obtained by oxidation of a VN layer deposited by sputtering while laser ablation was used for the deposition on aluminum. The addition of lithium in VO<sub>2</sub> by doping worked and produced the shift of the V-O mode peak from 616 to 628 cm-1 after doping on the Raman spectra. EDX results showed a much higher proportion of lithium in doped VO<sub>2</sub>/Cu (18 %at.) than for VO<sub>2</sub>/Al (2 %at.) with the same doping conditions.

The second part was realized at LPSC and concerns the synthesis of VO<sub>2</sub> by reactive sputtering assisted by multi-dipole microwave plasma. The objective of this part is to deposit VO<sub>2</sub> on different substrates, for different thicknesses and deposition temperatures. For this purpose, optimizations of the experimental conditions (including the substrate polarization) for the control of the VO<sub>2</sub>(M) thickness and of the deposition at low temperature have been performed. For deposition performed at a substrate temperature of 450 °C, the increase in film thickness caused the VO<sub>2</sub>(R) phase to appear with consequent deterioration of the physical properties of the films. Biasing the substrate at -20 V during deposition prevented the appearance of VO<sub>2</sub>(R). VO<sub>2</sub>(M) films were also successfully obtained at lower substrate temperatures (400 °C), but only on SiO<sub>2</sub>/Si substrates.

**Keywords :** VO2, laser ablation, reactive sputtering, doping

# TABLE DES MATIÈRES

RÉ	SUMÉ.			III			
AB	STRAC	:т		IV			
ТΑ	BLE DE	ES M	ATIÈRES	V			
LIS		S FIG	GURES	VII			
1	INTRODUCTION GENERALE						
	1.1	BAT	TERIE AU LITHIUM	1			
	1.1	.1	Histoire des batteries lithium-ion	1			
	1.1	.2	Fonctionnement d'une batterie au lithium	2			
	1.1	.1.3 Matériaux des composants de la cellule électrochimique					
	1.2	Diox	(YDE DE VANADIUM (VO2)	4			
	1.2	.1	Description générale et propriétés du VO <sub>2</sub>	4			
	1.2	.2	Dépôt de VO2 à basse température	6			
	1.2	.3	L'utilisation du VO <sub>2</sub> dans les batteries	7			
	1.3	Plai	N DU PROJET	7			
2	DISPO	SITI	E ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	9			
-	21	NFT		9			
	2.1 NE 22 DE		OT PAR ABI ATION LASER	10			
	2.3	PUL	VERISATION REACTIVE ASSISTEE PAR PLASMA MICRO-ONDE MULTI DIPOLAIRE	11			
	2.4	DOP		16			
	2.5	DIFF	RACTION PAR RAYONS X	17			
	2.6	Spe	CTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE PAR RAYONS X	19			
	2.7	SON	DE A 4 POINTES	21			
	2.8	Місі	ROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	23			
	2.9	Spe	CTROMETRE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	24			
	2.10	Spe	CTROSCOPIE RAMAN	25			
	2.11	Det	ECTION DE RECUL ELASTIQUE	27			
3	SYNTHESE ET DOPAGE AU LITHIUM DE L'OXYDE DE VANADIUM						
	3.1	PRODUCTION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE VO2 SUR LES MATERIAUX :					
		CUIV	RE ET ALUMINIUM	29			
	3.1	.1	Étude d'optimisation des conditions expérimentales pour dépôt sur feuilles d'aluminiu	ım et			
	de cuivr		e	29			
	3.1.2		Mesure MEB	37			
	3.1	.3	Mesures XPS	39			
	3.1	.4	Mesure de réflectance FTIR	40			

	3.2	CAR	ACTERISATION DES ECHANTILLONS DE VO <sub>2</sub> /AL ET VO <sub>2</sub> /CU DOPES AU LITHIUM	43			
	3.2	2.1	Spectroscopie Raman	43			
	3.2.2		Mesure de réflectance FTIR	52			
	3.2.3		Mesure ERD	53			
	3.2	2.4	Mesure XPS	56			
4	SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE VO <sub>2</sub> REALISEES PA 59						
	4.1	DES	CRIPTION DU PROCEDE. EXEMPLES DE DEPOTS SUR SUBSTRATS SIO2/SI A 625 °C	59			
	4.2	CON	TROLE DE L'EPAISSEUR DU FILM SUR DES SUBSTRATS DE SIO2/SI A 625°C	63			
	4.3	Ετυι	DE D'OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR DEPOT A BASSE				
TEMPERATURE							
	4.3	3.1	Analyse de procédé à 475 °C en fonction du temps métallique	70			
	4.3.2		Analyse de procédé à 475 °C et pour 5 et 10 min de temps métallique	71			
	4.3	3.3	Analyse de procédé à différentes températures du substrat et à 5 min de temps				
	métallique						
	4.3	3.4	Essais préliminaires de dépôt sur des substrats de Kapton à 475 °C et 625 °C et 10 r	nin			
	de tem		s métallique	75			
	4.4	Effe	ET DE LA POLARISATION DU SUBSTRAT	79			
	4.4	4.1	Procédé à 625 °C et 20 min de temps métallique	79			
	4.4	4.2	Procédé à 475 °C et 20 min de temps métallique	82			
	4.4	4.3	Procédé à 475 °C et 10 min de temps métallique	83			
5	CON	CONCLUSION					
6	BIBLIOGRAPHIE						

# LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU VO2(M) ET DU VO2(R) [13]
FIGURE 2 : SCHEMA DU PRINCIPE DE LA PAPMM
FIGURE 3 : SCHEMA DES MODES DE CROISSANCE : A) FRANK-VAN DER MERWE ; B) VOLMER-WEBER ; C) STRANSKI- KRASTANOV ET D) STEP FLOW [28]
FIGURE 4 : SCHEMA DU REACTEUR DE PULVERISATION ASSISTEE PAR PLASMA MICRO-ONDE MULTI-DIPOLAIRE [31]
FIGURE 5 : PHOTO DU : A) PORTE-CIBLE AVEC 3 CIBLES DE VANADIUM PUR; B) INTERIEUR DU REACTEUR
FIGURE 6 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA LOI DE BRAGG [32]
FIGURE 7 : DIFFRACTOGRAMME D'UN ECHANTILLON DE VO <sub>2</sub> DEPOSE SUR QUARTZ PAR PLD
FIGURE 8 : SCHEMA DU PROCESSUS DE PHOTOEMISSION
FIGURE 9 : SPECTRE XPS D'UN ECHANTILLON DE VO <sub>2</sub> DEPOSE PAR PLD21
FIGURE 10 : SCHEMA DE LA MESURE 4 POINTES
FIGURE 11 : SCHEMA D'UN DISPOSITIF DE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE [35]
FIGURE 12 : TRANSMISSION ET REFLEXION D'UN FILM DE VO2 DE 50NM D'EPAISSEUR DANS LA GAMME DE LONGUEURS D'ONDE DES RADIATIONS SOLAIRES. FIGURE TIRE DE [36]24
FIGURE 13 : DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ENERGIE IMPLIQUES DANS LA DIFFUSION RAYLEIGH ET LA DIFFUSION RAMAN
FIGURE 14 : SCHEMA DE PRINCIPE DU TOF-ERD
FIGURE 15 : DIFFRACTOGRAMME D'UN ECHANTILLON DE VO2 DEPOSE SUR DU QUARTZ AVEC LES ANNOTATIONS DES ORIENTATIONS DE LA PHASE DU VO2 PRESENT SUR L'ECHANTILLON
FIGURE 16 : DIFFRACTOGRAMME D'UN ECHANTILLON DE VO <sub>2</sub> DEPOSE SUR UNE FEUILLE D'ALUMINIUM
FIGURE 17 : DIFFRACTOGRAMMES DE COUCHES MINCES DE MATERIAUX DEPOSES SUR FEUILLES DE CUIVRE AVEC LES MEMES CONDITIONS EXPERIMENTALES PERMETTANT LE DEPOT DE VO2 SUR QUARTZ ; LA COURBE VERTE CORRESPOND A L'EQUIVALENT DE 80 NM DE MATERIAUX DEPOSES, LA COURBE NOIRE CORRESPOND A L'EQUIVALENT DE 360 NM DE MATERIAUX DEPOSES
FIGURE 18 : DIFFRACTOGRAMMES : EN NOIR LA FEUILLE DE CUIVRE VIERGE, EN ROUGE LA FEUILLE DE CUIVRE SOUMISE A UNE TEMPERATURE DE 510 °C ET A UNE PRESSION DE 15 MTORR DE DIOXYGENE PENDANT 1H
FIGURE 10 - DIFERRATION DAMAGE - COUCUES MINORS DE VANADUMA DEROSEES DAMS L'OS ISOTIS D'ODESNID DU

Figure 19 : Diffractogrammes : couches minces de vanadium deposees dans l'objectif d'obtenir du  $VO_2$  sur la feuille de cuivre ; les differents parametres experimentaux utilises pour la deposition de

FIGURE 26 : MESURE DE REFLECTANCE SPECULAIRE D'UN ECHANTILLON DE VO<sub>2</sub>/CU POUR DIFFERENTES TEMPERATURES COMPRISES ENTRE 25 °C ET 100 °C ; LA PREMIERE COURBE EN BLEU FONCE CORRESPOND A LA MESURE DE REFLECTANCE PRISE A 25 °C ET LA COURBE DE REFLECTANCE EN ROUGE EST PRISE A 100 °C......40

FIGURE 29 : EXEMPLE DE SIGNATURE RAMAN DE VO2 TIRE DE LA LITTERATURE [46]......43

FIGURE 31 : MESURES RAMAN EFFECTUEES AVEC LE LASER 473 NM SUR UN ECHANTILLON DE VO2/AL DE REFERENCE (EN ROUGE) ET 3 ECHANTILLONS DE VO2/AL DOPE AU LITHIUM POUR DIFFERENTES CONDITIONS

FIGURE 36 : MESURE DE REFLECTANCE SPECULAIRE D'UN ECHANTILLON DE VO<sub>2</sub>/AL DOPE AU LITHIUM (0.1 mV/s, 0.5 CYCLE) POUR DIFFERENTES TEMPERATURES COMPRISES ENTRE -6 °C ET 100 °C ; LA PREMIERE COURBE EN ROUGE FONCE QUI SE DECALE UN PEU VERS LE HAUT CORRESPOND A LA MESURE DE REFLECTANCE PRISE A -6 °C FIGURE 37 : SPECTRES ERD DE LA CONCENTRATION ATOMIQUE DES ELEMENTS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR EN NM SUR DEUX ECHANTILLONS DE VO<sub>2</sub> DEPOSES SUR FEUILLE D'ALUMINIUM PAR PLD : A) PREMIER ECHANTILLON; FIGURE 39 : CONCENTRATION ATOMIQUE DE LI DANS UN ECHANTILLON DE VO2/AL DOPE EN FONCTION DE LA FIGURE 41 : CONCENTRATION ATOMIQUE DE LI DANS UN ECHANTILLON DE VO2/CU DOPE EN FONCTION DE LA FIGURE 42 : SPECTRE XPS D'UN ECHANTILLON DE VO2/AL DOPE AU LITHIUM APRES AVOIR ETE ERODE DE 5 NM57 FIGURE 43 : SPECTRE XPS D'UN ECHANTILLON DE VO2/AL DOPE AU LITHIUM APRES AVOIR ETE ERODE DE 5 NM : FIGURE 44 : (A) ÉVOLUTION DE LA QUANTITE DE VANADIUM ET D'OXYGENE EN FONCTION DU TEMPS POUR UN TEMPS METALLIQUE DE 7.5 MIN LORS DU DEPOT DE VO2 PAR PAPMM ; (B) ÉVOLUTION DE LA QUANTITE D'OXYGENE ET SA  FIGURE 45 : ÉVOLUTION DE LA QUANTITE D'OXYGENE ET SA DERIVEE EN FONCTION DU TEMPS POUR UN TEMPS METALLIQUE DE 10 MIN : A) DEPOT ARRETE JUSTE AVANT LE PIC ; B) DEPOT ARRETE LONGTEMPS APRES LE PIC .61

FIGURE 46 : IMAGE MEB DES SURFACES DES SUBSTRATS DES ECHANTILLONS : A) FR407, B) FR404 ET C) FR414

FIGURE 47 : IMAGE MEB DES SURFACES DES ECHANTILLONS DEPOSES A 625 °C POUR DES TEMPS METALLIQUES DE : A) 2.5 MIN ; B) 5 MIN ; C) 7.5 MIN ; D) 10 MIN ; E) 15 MIN ET F) 20 MIN ......64

FIGURE 56 : MICROGRAPHIES DE SURFACE DES ECHANTILLONS : A) 11.15 MIN (FR422) ; B) 13.8MIN (FR423) ET

 FIGURE 64 : HYSTERESIS DE RESISTIVITE DES ECHANTILLONS DE VO<sub>2</sub> DEPOSES POUR UNE TENSION DE POLARISATION DE : A) 0 V ; B) -10 V ET C) -20 V......80

# **1 INTRODUCTION GENERALE**

#### 1.1 Batterie au lithium

#### 1.1.1 Histoire des batteries lithium-ion

Le lithium est le métal plus léger permettant de faciliter le design des systèmes de stockage. Il est aussi le plus électropositif et possède une haute densité d'énergie. L'utilisation du lithium dans les batteries a été démontrée en premier vers la fin des années 1970. En effet, le lithium avait été utilisé afin de concevoir une batterie non rechargeable. Du fait de ses qualités telles qu'une grande capacité et un taux de décharge variable, de nombreuses applications ont été trouvées pour les batteries au lithium [1].

Dès 1972, la découverte des composés permettant l'intercalation, c'est-à-dire l'insertion d'une molécule entre deux autres molécules, et la compréhension de la notion de potentiel d'intercalation électrochimique furent capitales pour le développement des batteries au lithium rechargeable et à haute densité d'énergie. Dans la même année, des batteries lithium-ion non rechargeables ont été commercialisées par Exxon [2] en utilisant TiS2 en tant qu'électrode positive et du lithium en tant qu'électrode négative. Cependant, des problèmes liés à la croissance inégale des dendrites pendant les cycles ont été relevés menant à des dangers et le système n'était pas non plus viable.

Afin d'outrepasser les problèmes de sécurité entourant l'utilisation du lithium plusieurs idées ont émergé proposant de changer l'électrolyte ou l'électrode négative. Remplacer le lithium métallique par un autre matériau d'insertion est un concept qui a d'abord été démontré en laboratoire [3] et puis un autre groupe de recherche [4] a conduit à la fin des années 80/début des années 90, à l'invention de la technologie « rocking-chair » ou Li-ion.

Malgré cette invention, une dizaine d'année a été nécessaire afin de mettre en œuvre le concept de Li-ion. En effet, il y a eu des retards dans le développement à cause du manque de matériaux appropriés et d'autres difficultés concernant la sécurité et les coûts.

En juin 1991, Sony Corporation commercialisa des cellules de LiCoO2 basées sur des processus d'intercalation-désintercalation de lithium dans des matériaux à base de carbone.

Puis plus tard en 1999, une nouvelle technologie de batterie à couche mince, la première batterie Li-ion rechargeable et fiable, est créée offrant une batterie possédant une forme polyvalente, flexible et légère.

#### 1.1.2 Fonctionnement d'une batterie au lithium

Une batterie est composée de cellules électrochimiques connectées entre elles afin de fournir la tension et la capacité nécessaire. Chaque cellule est composée d'une électrode positive et négative, électrodes séparées par une solution d'électrolyte contenant des sels dissociés permettant le transfert d'ions entre les deux électrodes. L'électrolyte est un conducteur ionique et un isolant électronique.

Une fois ces électrodes connectées à l'extérieur, les réactions chimiques se déroulent en tandem aux deux électrodes, libérant ainsi les électrons et permettant à l'utilisateur d'exploiter le courant. En effet, le principe de fonctionnement d'une cellule électrochimique s'appuie sur la conversion d'une énergie chimique résultant des réactions d'oxydo-réduction en énergie électrique. Pour une batterie au lithium, l'électrode négative comporte du lithium et l'électrode positive est constituée d'un matériau hôte permettant l'intercalation des ions Li+. Ces électrodes ne se touchent pas mais sont électriquement connectées par l'électrolyte.

Pendant les cycles de décharge, il y a une réaction d'oxydation au niveau de l'électrode négative qui conduit à la libération des électrons et des ions Li+. Ces électrons sont absorbés par l'électrode positive, pendant que les ions Li+ parcourent l'électrolyte dans le but de s'intercaler dans l'électrode positive. La cathode subit donc une réaction de réduction provoquée par l'intercalation simultanée des électrons et des ions Li+. L'inverse se produit pendant les cycles de charge conduisant à une oxydation du métal de transition constituant l'électrode positive et à une réduction de l'électrode négative. Si les réactions d'oxydo-réduction sont réversibles, le système revient à l'état initial donc le système est rechargeable sinon le système est comme une pile.

La quantité d'énergie électrique, exprimée par unité de poids W h kg<sup>-1</sup> ou de volume W h l<sup>-1</sup>, qu'une batterie est capable de délivrer est en fonction du potentiel V de la cellule et de la capacité (A h kg<sup>-1</sup>), tous deux reliés directement à la chimie du système.

#### 1.1.3 Matériaux des composants de la cellule électrochimique

#### 1.1.1.1 Matériaux de l'anode et de la cathode

Le choix du matériau de l'électrode positive dépend si on travaille avec des batteries Li-ion ou métal Li. Pour les batteries où l'électrode négative est du Li métallique, l'électrode positive n'a pas à être lithiée avant l'assemblage des cellules. Pour les batteries Li-ion, du fait que l'électrode négative de carbone est vide (pas de Li), l'électrode positive doit agir comme source de Li, nécessitant ainsi l'utilisation de composés d'intercalation à base de Li stable à l'air pour faciliter l'assemblage des cellules. Le développement de matériaux pour la cathode et l'anode des batteries lithium-ion a pour but d'améliorer la puissance et la densité d'énergie, ainsi que la stabilité thermique/chimique pour augmenter la durée de vie de la batterie. La capacité théorique d'une batterie lithium-ion est déterminée par les matériaux utilisés. Pour les électrodes, connaître la morphologie des particules - comprenant la taille, la forme, la densité, la porosité et la surface des particules - détient un effet critique sur les caractéristiques de performance souhaitées de l'électrode. La structure de la porosité des électrodes a une influence directe sur le contact particule-particule entre le matériau actif et le diluant conducteur, la porosité étant essentielle pour que l'électrolyte transporte les ions Li+ vers et depuis les matériaux actifs de l'électrode.

Les matériaux les plus prometteurs pour l'anode sont de nature métallique. Un bon matériau d'anode doit être apte à regrouper les atomes dans le moins d'espace possible dans l'objectif d'obtenir les meilleures capacités spécifiques et volumétriques [5]. Le moyen le plus efficace pour regrouper les atomes de métal est le solide métallique pur, par conséquent, l'utilisation du solide pur comme matériau d'électrode donnera la capacité théorique la plus élevée disponible. Plus d'énergie peut alors être stockée, donnant lieu à des densités d'énergie globales plus élevées. Cependant, l'utilisation de ces anodes métalliques est très difficile du fait que la surface du métal est très réactive. A titre d'exemple de matériau de remplacement, le graphite est très utilisé en tant qu'anode car c'est un matériau très abondant, il permet d'éviter les effets de dendrite et il est naturellement conducteur [6].

Pour la cathode, le composant majoritaire est le LiCoO<sub>2</sub> [7-8] du fait de ses capacités stables et sa stabilité thermique. L'oxyde de nickel lithium et les dérivés de celui-ci sont aussi utilisés en tant que cathode en raison de ses capacités plus grandes [9] que celles d'autres composés mais il est difficile de le synthétiser. D'autres composés constitués de LiMnO<sub>2</sub> sont aussi des matériaux de choix en tant que cathode, puis viennent les oxydes de vanadium. Parmi les oxydes de vanadium, le vanadium pentoxyde V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilisé en tant que cathode dans une batterie au lithiumion a montré des capacités de batterie plus importantes que les composés mentionnés ci-dessus. En effet, une capacité théorique de 294 mAh/g a été trouvée pour le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [10] et une capacité de 140 mAh/g pour le LiCoO<sub>2</sub> [11] par exemple.

#### 1.1.1.2 Matériaux des autres composants de la batterie

L'électrolyte liquide joue un rôle clé dans les batteries lithium-ion pour permettre la conduction des ions lithium entre la cathode et l'anode. L'électrolyte le plus couramment utilisé est composé de sel de lithium, tel que LiPF<sub>6</sub>.

Une grande pureté est requise pour empêcher l'oxydation aux électrodes et pour favoriser une bonne durée de vie. C'est aussi ce que l'on recherche dans notre projet. En plus du sel de lithium, divers additifs sont également inclus dans la solution finale d'électrolyte. Ces additifs sont mélangés à la solution de LiPF<sub>6</sub> afin d'empêcher la formation de lithium dendritique [12] et la dégradation de la solution.

Le séparateur permet un flux d'ions d'une électrode à l'autre tout en empêchant tout flux d'électrons, séparant essentiellement l'anode de la cathode. Les séparateurs sont très poreux, peu épais et présentent une faible résistivité ionique.

L'utilisation de matériaux liants permet de maintenir les particules de matériau de l'électrode actives ensemble et en contact avec les collecteurs de courant.

#### 1.2 Dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>)

#### 1.2.1 Description générale et propriétés du VO<sub>2</sub>

Le dioxyde de vanadium VO<sub>2</sub> est un matériau thermochromique, c'est-à-dire qu'il change de couleur selon la température. Il possède une température de transition de phase d'isolant à métal (IMT Insulator-Metal Transition) TIMT à ~ 68 °C. C'est le matériau ayant la température TIMT la plus proche de la température ambiante TAMB. À basse température, l'oxyde de vanadium est isolant et à haute température, il devient métallique. Il est aussi soumis à un changement dans sa structure (SPT Structural Phase Transformation) passant d'une structure cristalline monoclinique à basse température à une structure cristalline tétragonale à haute température (Figure 1).



Figure 1 : Structure cristallographique du VO2(M) et du VO2(R) [13]

La structure monoclinique M1 correspond au groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c tandis que la structure rutile tétragonale correspond au groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mnm [14]. En phase R tétragonale, les chaînes V-V linéaires sont à distance égale (2.880 Å) le long de l'axe  $c_R$ . Dans la phase M monoclinique, elles sont déformées avec des distances alternatives de 3.132 Å et 2.662 Å (cf Figure 1).

À ces phases il faut ajouter deux autres phases métastables isolantes monocliniques, M2 (groupe spatial C2 / m) et triclinique, T (groupe spatial P1<sup>-</sup>) [15]. La stabilisation de phase des phases métastables M2 et T est obtenue en introduisant une déformation de traction le long de l'axe rutile  $c_R$  par des moyens mécaniques externes ou par dopage avec des métaux de valence inférieure à 4+ [16]. Dans le cas des phases isolante et métallique du VO<sub>2</sub>, il existe deux chaînes en V parallèles avec chaque atome de vanadium entouré de six oxygène formant un octaèdre déformé.

Ces changements de structure et la transition isolant-métal peuvent aussi être obtenus par champ électrique ou photoexcitation. La température critique à laquelle la transition a lieu peut être diminuée vers la température ambiante par plusieurs techniques, y compris l'incorporation de dopants. En effet, les films de VO<sub>2</sub> dopés au lithium ont montré : de l'électrochromisme, du blanchissement, un faible thermochromisme, une baisse de la transmittance et une augmentation de la conductivité [17]. L'intercalation de Li induirait également une forte augmentation de la transmittance qui serait présente sur toute la gamme des longueurs d'onde mais plus accentué pour la lumière visible. La transmittance augmente avec l'augmentation de la lithiation.

Le dioxyde de vanadium possède de nombreuses structures polymorphes telles que :  $VO_2$  (R),  $VO_2$  (M),  $VO_2$  (B) et  $VO_2$  (A) à titre d'exemple. Malgré leur même formule chimique  $VO_2$ , ces structures présentent des symétries différentes du cristal ainsi que des structures électroniques qui présentent des propriétés électriques et optiques différentes. Ces structures du  $VO_2$  sont basées sur un réseau d'oxygène bcc, avec du vanadium dans les sites octaédriques des octaèdres d'oxygène. Elles peuvent être séparées en deux groupes, selon l'orientation de l'axe quadruple des octaèdres d'oxygène. Les octaèdres d'oxygène peuvent être alignés selon deux directions perpendiculaires, comme dans le cas de  $VO_2$  (R) qui est une structure rutile et  $VO_2$  (M) qui est une structure monoclinique. Les octaèdres d'oxygène peuvent aussi être principalement alignés dans une direction comme dans le cas du  $VO_2$  (B) et du  $VO_2$  (A) [18]. Parmi les différentes structures le  $VO_2$  (M) et  $VO_2$  (B) sont les phases les plus recherchées car elles présentent de grandes variations de conductivité électrique avec la température.

#### 1.2.2 Dépôt de VO2 à basse température

Le dioxyde de vanadium subit donc une transformation autant dans sa structure que dans ses propriétés électriques et optiques. L'utilisation des propriétés intéressantes du VO<sub>2</sub> dans les dispositifs à couche mince dépend surtout de sa compatibilité avec les autres matériaux.

En ce qui concerne les conditions de dépôt, des couches minces de VO<sub>2</sub> ont été formées par une variété de techniques qui nécessitent des températures de substrat dans la plage de 400 à 500 °C [19-23]. Par exemple, l'oxydation thermique d'un film métallique de vanadium pour former du VO<sub>2</sub> se produit efficacement à des températures supérieures à 480 °C. Néanmoins, une température de dépôt de VO<sub>2</sub> inférieure est souhaitable pour de nombreuses raisons. En effet, en tant que matériau ayant un fort potentiel pour les applications telles que les fenêtres intelligentes et les dispositifs de commutation, une température de dépôt élevée limite l'utilisation du VO<sub>2</sub> sur les grands réseaux de circuits intégrés en silicium et limite le choix des substrats à des matériaux rigides. Par conséquent, la recherche sur les procédés à basse température est très importante [24].

#### 1.2.3 L'utilisation du VO<sub>2</sub> dans les batteries

Les électrodes poreuses, qui un type d'électrode contenant des espaces vides constituant une partie importante du volume, telles que des électrodes contenant du dioxyde de vanadium poreux par exemple, peuvent améliorer la capacité de stockage des ions et des électrons, améliorer la vitesse de réaction et améliorer le transfert de masse et de charge, en fournissant une plus grande surface.

Le dioxyde de vanadium amorphe pourrait offrir des voies de diffusion plus courtes, une cinétique de lithiation facile qui facilite la réalisation des capacités théoriques dans des conditions pratiques. Les oxydes de vanadium cristallins présentent des capacités expérimentales plus faibles. Dans ce contexte, les matériaux amorphes apparaissent comme des cathodes de haute capacité qui sont exemptes de phases irréversibles et surmontent ainsi la contrainte de tension de fonctionnement. Certains films de VO<sub>x</sub> amorphes se révèlent supérieurs aux autres homologues pour l'application de cathode dans les batteries aux ions lithium avec des capacités réversibles pouvant atteindre 300 mAh/g à un taux de courant de 0.1 C et avec, à la fin du 100ème cycle, une rétention de capacité de 90% observée [25].

Le VO<sub>2</sub> métastable VO<sub>2</sub> (B) est un matériau d'anode prometteur pour les batteries aqueuses au lithium-ion en raison d'un potentiel d'électrode approprié et d'une structure de tunnel qui permet l'intercalation et la désintercalation réversibles des ions lithium [26].

Un autre exemple correspond à des nanoparticules de VO<sub>2</sub> sur de la mousse de graphène orientée (EOGF) utilisé en tant que cathode dans des batteries Li-ion [27]. Le VO<sub>2</sub>/EOGF a montré un haut taux de performance jusqu'à 300 mAh/g.

#### 1.3 Plan du projet

La première partie du projet sur lequel j'ai eu l'occasion de travailler porte sur l'étude de l'utilisation du dioxyde de vanadium dans les batteries Li-ion. C'est un sujet de recherche qui possède pour objectif la compréhension de l'influence de l'insertion du lithium dans le dioxyde de vanadium. Si le dioxyde de vanadium a été choisi c'est dû à ses nombreuses propriétés optiques et électriques intéressantes. De plus, le comportement du VO<sub>2</sub> pur dans les batteries n'a pas encore été étudié. Afin de potentiellement l'utiliser en tant qu'électrode, il faut choisir un matériau conducteur sur lequel le VO<sub>2</sub> sera déposé. Les matériaux choisis sont le cuivre et l'aluminium du fait de leur forte conductivité, ils sont aussi d'excellents collecteurs de courant. Le projet s'est déroulé en plusieurs étapes comprenant l'optimisation de la méthode de synthèse du VO<sub>2</sub> sur les

matériaux choisis, au choix et à l'optimisation du procédé de dopage et à l'utilisation de diverses techniques de caractérisation pour vérifier la qualité du VO<sub>2</sub> et de ses possibles changements de propriétés.

La seconde partie du projet a porté sur l'optimisation des conditions expérimentales d'un autre procédé de déposition de couches minces de dioxyde de vanadium : la pulvérisation réactive assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire (PAPMM). L'objectif est de pouvoir déposer des couches minces de dioxyde de vanadium, d'épaisseur contrôlée, sur plusieurs substrats différents et pour des températures différentes. Selon la température, la structure du dioxyde de vanadium ainsi que ses propriétés sont modifiées.

Le chapitre 2 portera sur la description succincte des diverses méthodes expérimentales utilisées tant pour la synthèse de couches minces de VO<sub>2</sub> (PLD, PAPMM) que pour les procédés de diagnostic (DRX, XPS, MEB, 4 pointes, Raman...).

Le chapitre 3 concernera sur les résultats obtenus par la caractérisation des échantillons de couches minces de dioxyde vanadium déposées sur feuille d'aluminium et de cuivre avant et après dopage au lithium afin d'observer le comportement du VO<sub>2</sub>.

Le chapitre 4 portera sur les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude du contrôle de l'épaisseur du VO<sub>2</sub>, de l'optimisation des conditions expérimentales pour le dépôt à basse température et de l'influence de la polarisation du substrat sur les propriétés du VO<sub>2</sub>.

# 2 Dispositif et Techniques expérimentales

Afin de synthétiser des couches minces de VO<sub>2</sub> sur les substrats, les techniques d'ablation laser pulsé et de pulvérisation réactive assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire sont utilisées. Pour la caractérisation du VO<sub>2</sub>, différentes méthodes de diagnostic sont utilisées telles que la mesure 4 pointes pour déterminer l'hystérésis de résistivité du VO<sub>2</sub>, la diffraction par rayons X afin de déterminer l'arrangement des atomes ou leurs natures, la spectrométrie photoélectronique X afin de définir la composition chimique du matériau. Concernant la caractérisation optique, une technique d'échantillonnage par Transformée de Fourier Infra Rouge est utilisée afin de mesurer la réflectance spéculaire dans une plage de température déterminée. Cette mesure permet de trouver la valeur de la température où le dioxyde de vanadium change de phase. Le microscope électronique à balayage est aussi utilisé afin de mesurer l'épaisseur des couches minces de dioxyde de vanadium élaborées. La spectroscopie Raman permet de déterminer la composition moléculaire. La détection par recul élastique permet de l'échantillon.

## 2.1 Nettoyage des échantillons au banc humide

Avant de commencer toute déposition, la première étape primordiale est de nettoyer les substrats sur lesquels le dioxyde de vanadium va être déposé. En effet, le nettoyage des échantillons doit être rigoureux afin d'éviter toutes contaminations de l'échantillon.

La procédure de nettoyage utilisée dans ce projet pour les échantillons de quartz est la suivante :

- 10 min dans un bain d'acétone avec ultrason ;
- 10 min dans un bain d'IPA avec ultrason
- 10 min dans un bain d'eau à 50°C avec ultrason
- 30 min dans du Nanostrip
- Rinçage à l'eau chaude
- 10 min dans un bain d'eau chaude à 50°c avec ultrason.

Après ce nettoyage, les échantillons sont séchés un par un avec un jet d'azote et disposés dans des boîtes.

La procédure de nettoyage des feuilles de cuivre et d'aluminium est plus simple mais est fastidieuse. Il faut d'abord nettoyer avec un tissu de salle blanche imbibé d'acétone un objet lisse utilisé comme support, puis il faut le nettoyer à l'IPA et sécher le support. Il faut ensuite nettoyer

la feuille de cuivre et d'aluminium avec le même type de tissu imbibé d'acétone mais il faut faire attention à ne pas abîmer la feuille ou la déchirer car elle est très fragile. Il faut nettoyer la feuille des deux côtés avec de l'acétone puis de l'IPA. Ensuite, il faut découper la feuille de telle sorte qu'elle soit assez large pour pouvoir enrober un morceau de quartz de 1 pouce x 1 pouce. Après le nettoyage, il est nécessaire de vérifier au microscope que la surface est bien nettoyée et qu'aucun résidu ne soit présent. A la suite de ce processus de nettoyage, les couches minces de VO2 sont déposées sur les substrats.

Concernant le nettoyage et la préparation des substrats de Kapton, chaque morceau de Kapton est nettoyé avant dépôt. Les substrats sont disposés dans un bécher remplis d'acétone et sont soumis à des ultrasons pendant 5 à 10 min. Puis les morceaux sont disposés dans un autre bécher remplis d'isopropanol et sont soumis à 5 à 10 min d'ultrason. Ils sont ensuite séchés minutieusement à l'azote. Le morceau de cuivre utilisé comme support, le socle et les vis utilisés dans la configuration 3 décrite dans la partie 4.3.4 sont nettoyés de la même manière.

#### 2.2 Dépôt par ablation laser

Le processus de dépôt par ablation laser (PLD, *Pulsed Laser Deposition*) est la méthode qui sera principalement utilisée pour la déposition de VO<sub>2</sub> sur les feuilles de cuivre et d'aluminium.

#### Historique :

Depuis la découverte des lasers, les lasers pulsés sont utilisés en tant que source d'énergie dirigée afin d'effectuer des dépôts. Les premières expérimentations ont été effectuées dans les années 1960 mais c'est vers 1980 que la déposition par laser pulsé a été popularisée comme étant une technique de dépôt de couches minces d'oxyde rapide et facilement reproductible. La méthode d'ablation par laser pulsé (PLD) possède de nombreuses caractéristiques qui la rendent compétitive face à d'autre technique de dépôts. Les principaux atouts sont : la stœchiométrie, les espèces d'oxyde excitées et la simplicité du dispositif.

#### Principe :

Le dépôt par ablation laser est un procédé de déposition par vapeur de matériaux. Cette méthode de déposition partage des caractéristiques communes avec le dépôt par pulvérisation ainsi que l'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (Molecular Beam Epitaxie) qui consiste à envoyer des jets moléculaires vers un substrat afin d'obtenir une croissance épitaxiale de couches minces. Pour la PLD, le laser pulsé est orienté sur la cible de l'ablation. Chaque pulse laser vaporise ou ablate une petite quantité de matière créant un nuage de plasma. Ce nuage de

10

matière éjectée de la cible fournit un flux de matière permettant le dépôt de couches minces. Pour les composés inorganiques, le plasma d'ablation est surtout composé d'espèces atomiques, diatomiques et d'autres composés possédant une masse très petite. Les lasers UV de l'ordre de la nanoseconde sont utilisés car ils absorbent fortement une petite quantité de matériau ciblé. Que ce soit pour le dépôt de matière organique macromoléculaire, de matière polymère ou autre, le dépôt par ablation laser est très efficace. La PLD possède de nombreux attraits tels que : la stœchiométrie, la création d'espèces excitées, les réactions hyperthermiques entre certains composés vaporisés et le gaz utilisé dans le dispositif ainsi que la compatibilité du dispositif avec des pressions de UHV jusqu'à 1 Torr. Plusieurs points sont importants pour la PLD : le gaz utilisé, le matériau de la cible, la longueur d'onde du laser. Le gaz utilisé doit contenir des espèces participent au processus de dépôt et peuvent aussi réduire l'énergie cinétique des espèces du matériau vaporisé. Pour la cible, le minimum requis est que le matériau de la cible possède un coefficient d'absorption optique important pour une longueur d'onde laser choisie [28].

Il faut que le pulse laser soit court, avec une densité d'énergie haute. La quantité de dépôt par pulse dépend donc aussi des facteurs discutés précédemment (densité d'énergie, taux du pulse laser, coefficient d'absorption optique). À cela, il faut inclure la distance cible-matériau. Le taux de dépôt dans des conditions typiques est de 0.001 à 1 Å par pulse [28]. Dans le domaine de la croissance épitaxiale, la PLD est la technique qui offre le plus de conditions idéales afin de réaliser de la synthèse et la stabilisation cinétique de phases métastable dans des couches minces. Le bombardement d'espèces énergétiques venant de la cible pendant la croissance du film à chaque pulse mène à une grande diffusion en surface d'adatomes. Cela permet la croissance de couches cristallines de haute qualité sur des substrats possédant une température basse ou modérée. Le processus d'ablation laser atomise le matériau cible et est accompagné par la formation de particules telles que des gouttes, des débris ou même de la poudre de particules. Celles-ci sont transférées au substrat par la plume d'ablation et sont ensuite incorporées dans la couche en pleine croissance. C'est un problème majeur dans le cas de PLD utilisée directement sur le matériau. Avec des gouttes pouvant contenir jusqu'à encore plus de matériaux que la couche mince en elle-même, cela peut donner lieu à de mauvaises interprétations des caractéristiques de la couche mince produite.

#### 2.3 Pulvérisation réactive assistée par plasma micro-onde multi dipolaire

#### Principe du dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le principe de la PVD repose sur la vaporisation d'un matériau solide sous forme d'atomes, suivie de leur condensation sur un substrat. Il existe deux méthodes possibles pour l'obtention de la phase vapeur : la pulvérisation ou l'évaporation. Dans le cas de la pulvérisation, les atomes sont éjectés du matériau-cible par le bombardement avec des particules énergétiques. Généralement ces particules sont des ions extraits du plasma produit à l'intérieur du réacteur. La deuxième méthode est quant à elle réalisée par la chaleur. Dans les deux cas, l'idée générale est d'apporter suffisamment d'énergie à la surface du matériau-cible pour que les liaisons atomiques soient rompues.

En contrôlant les processus de pulvérisation, de transport et de croissance du film, il est possible de contrôler la composition et la microstructure des films minces de telle manière que le matériau résultant ait les propriétés visées.

## Principe de la déposition assistée par plasma micro-onde (PAPMM)

Cette méthode de déposition consiste à générer un plasma à l'intérieur de la chambre de déposition en utilisant des sources micro-ondes situées sur les parois de la chambre. Les micro-ondes sont transmises d'une extrémité d'un applicateur micro-onde à l'autre où se trouve un dipôle magnétique. Dans le champ magnétique, un phénomène de résonance est produit entre la fréquence micro-onde appliquée et la fréquence cyclotron électronique. En raison de cette résonance cyclotron électronique (RCE), les électrons du plasma, tournent en phase avec l'onde polarisée de manière circulaire, sous un champ électrique constant sur plusieurs de ces orbites en augmentant graduellement leur énergie avant d'entrer en collision avec les atomes du gaz. Il en résulte des électrons d'énergie suffisante pour ioniser le gaz et générer efficacement un plasma [29].

Un schéma du principe de la PAPMM (Figure 2) montre deux rangées de sources micro-ondes disposées sur la paroi de l'enceinte. La cible est alimentée par un générateur DC qui permet sa pulvérisation pendant le dépôt grâce au bombardement d'ions Ar. Le substrat quant à lui est soumis à une polarisation RF. Cette alimentation RF est aussi utilisée pour le nettoyage in-situ du substrat par plasma (sans pulvérisation des cibles de vanadium).



Figure 2 : Schéma du principe de la PAPMM

#### Théorie sur la croissance de couches minces

Lors de l'impact sur le substrat, les atomes incidents perdent en partie leur énergie cinétique limitant ainsi leur capacité à diffuser sur le substrat. Etant d'abord absorbés sur le substrat, ces atomes incidents sont appelés adatomes. Ceux-ci se déplacent sur la surface jusqu'à arriver à leur site de nucléation. Pendant ce déplacement les adatomes interagissent entre eux et créent des clusters. Ces derniers se déplacent, se rassemblent en clusters et finissent par former des ilots. Ce phénomène de rassemblement de groupes d'atomes en formations plus grandes est appelé la coalescence. Finalement, la coalescence des ilots permet peu à peu de recouvrir la surface du substrat qui n'est pas recouverte de matériau.

De manière générale, les propriétés finales d'une couche déposée sur un substrat dépendent à la fois des conditions de dépôts (température, pression, nature de la cible et du substrat...) mais également des premiers stades de croissance du film. Il existe alors quatre modes de croissance en PVD, schématisés sur la Figure 3. Les énergies libres de la surface du film  $\gamma_F$ , du substrat  $\gamma_S$  et de l'interface entre la couche et le substrat  $\gamma_I$  permettent de déterminer la morphologie du film et le mode de croissance [28].



Figure 3 : Schéma des modes de croissance : a) Frank-Van der Merwe ; b) Volmer-Weber ; c) Stranski-Krastanov et d) Step flow [28]

Le mode de croissance Frank-Van der Merwe (Figure 3 a) correspond à une croissance monocouche par monocouche du fait d'une forte interaction entre les espèces déposées et le substrat. Cette forte interaction réduit alors  $\gamma_I$ . Dans ce cas, l'énergie de surface totale  $\gamma_F + \gamma_I$  est inférieure à l'énergie libre à la surface du substrat soit  $\gamma_F + \gamma_I < \gamma_S$ .

Si les interactions entre les espèces déposées sont nettement supérieures aux interactions entre les espèces déposées et le substrat, des ilots en 3D sont alors formés. C'est le mode de croissance Volmer-Weber (Figure 3 b).

Le mode de croissance Strantski-Krastanov (Figure 3 c) correspond à une croissance en ilots précédée de la formation d'une monocouche. Ce mode de croissance a lieu lors d'une croissance hétéroépitaxiale. Le décalage du réseau entre le substrat et le film donne lieu à une contrainte biaxiale, ce qui entraîne une énergie élastique qui croît avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche.

Enfin, le dernier mode de croissance Step flow (Figure 3d) entre en jeu lorsque le substrat possède des sortes de marches à sa surface. Les atomes diffusent alors sur la surface jusqu'à atteindre la limite du substrat.

#### Avantages des plasmas multi-dipolaire

Les avantages de ces plasmas sont nombreux, d'où sa forte utilisation dans les procédés industriels, en voici une liste non exhaustive :

 Utilisation de plusieurs cibles différentes (métalliques ou isolantes) permettant le dépôt de composés complexes.

- Vitesse de dépôt augmentée du fait de la haute densité du plasma, mais également contrôlée par la pression à l'intérieur de la chambre et les tensions de polarisation sur les cibles (affectant le taux de pulvérisation) [30].
- Traitement de surface de grandes dimensions
- Production du plasma indépendante de la polarisation des cibles.
- Travail à très basses pressions (mTorr), avec de grandes densité ioniques et à des puissances micro-ondes relativement faibles [29].
- Possibilité d'effectuer un nettoyage des substrats in situ par plasma.
- Érosion uniforme des cibles.

## Description du dispositif expérimental

Le corps principal du dispositif expérimental est une enceinte cylindrique creuse en métal. Elle est mise à vide à l'aide d'un système de pompage composé d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire qui est une pompe turbo moléculaire. Ce système de pompage permet de garder une pression de l'ordre de 10<sup>-6</sup> Torr dans la chambre. Lors des étapes de nettoyage ou de dépôt, des débitmètres massiques sont utilisés pour contrôler la pression de travail. Le dispositif comprend également un sas contenant le substrat qui permet de manipuler ce dernier en y rétablissant la pression atmosphérique sans affecter le vide dans la chambre principale.



Figure 4 : Schéma du réacteur de pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire [31]

Un ensemble de 20 sources micro-ondes(Figure 5 b) sont disposées à l'intérieur du réacteur. Le porte-cible utilisé est composé de 3 cibles de vanadium pur (Figure 5 a). Ces 3 cibles ont été disposées de telle manière à obtenir une couche uniforme pendant le dépôt.



Figure 5 : Photo du : a) Porte-cible avec 3 cibles de vanadium pur; b) Intérieur du réacteur

# 2.4 Dopage électrochimique

La méthode utilisée pour doper les échantillons de VO2 est le dopage électrochimique par voltammétrie cyclique. Il s'agit d'une technique électrochimique basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué à l'échantillon.

Les ions Li+ sont insérés dans les couches minces de VO2 dans une cellule électrochimique contenant de l'électrolyte liquide qui est composé d'une solution de sel d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF6) dans un mélange avec un rapport 1:1 en masse de carbonate d'éthylène (EC) [17].

Une interface électrochimique est utilisée dans une configuration standard de 3 électrodes : l'électrode positive est constituée de notre échantillon de VO2 déposé sur une feuille d'aluminium ou de cuivre, l'électrode négative est composée de lithium. Les deux électrodes sont séparées par 2 feuilles de fibre de verre borosilicate Whatman, trempées dans l'électrolyte pour maintenir une bonne conductivité ionique et une bonne séparation physique des deux électrodes. L'électrode de référence sert à enregistrer le potentiel.

Dans notre étude, nous avons employé un taux de scan bas et nous nous sommes systématiquement arrêtés à la moitié de cycle c'est-à-dire au moment où le lithium est à l'intérieur

de l'électrode positive pour pouvoir caractériser et étudier l'influence de ce dopage sur les propriétés du dioxyde de vanadium.

#### 2.5 Diffraction par Rayons X

La Diffraction par Rayons X ou DRX est une technique reposant sur la loi de Bragg, qui permet de caractériser les matériaux possédant une structure cristalline.

Les cristaux sont constitués d'un arrangement régulier d'atomes tandis que les rayons X sont des ondes de rayonnement électromagnétique. Les atomes du cristal diffusent les rayons X incidents par l'intermédiaire de leurs électrons. Il s'agit d'une diffusion élastique puisqu'il n'y a pas d'échange. Un réseau de diffusion régulier diffusera les rayons X dans toutes les directions. Dans la majeure partie des directions, ces ondes s'annuleront en raison d'interférences destructrices, mais elles s'ajouteront de manière constructive dans certaines directions selon la loi de Bragg :

#### $2d\sin\theta = n\lambda$

où d est l'espacement entre les plans de diffraction,  $\theta$  est l'angle d'incidence, n est un entier et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau.

Ces directions spécifiques sont affichées sous forme de points sur le diagramme de diffraction.

Les rayons X sont utilisés pour générer des diagrammes de diffraction car leur longueur d'onde  $\lambda$  est généralement du même ordre de grandeur que la distance d (1 à 100 Å) entre les plans cristallins.

La Figure 6 illustre la loi de Bragg.



Figure 6 : Schéma de principe de la loi de Bragg [32]

En terme de matériel, un diffractomètre de rayons X comporte un goniomètre, un tube à rayons X, un porte-échantillon et un détecteur de rayons X. Le principe de la technique DRX est le suivant : un faisceau monochromatique de rayons X produits par le tube à rayons X est dirigé sur l'échantillon qu'on désire analyser. Ce faisceau est diffracté par les atomes de l'échantillon selon les différents plans cristallins dépendamment de l'angle d'incidence  $\theta$  du faisceau. On a alors un signal intense dans certaines directions de l'espace qui est collecté par le détecteur à rayons X. On enregistre alors un diffractogramme en mesurant ces angles ainsi que l'intensité des rayons diffractés. Par l'analyse des pics de par leur position, leur largeur et leur intensité, il est possible de déduire l'arrangement des atomes dans l'espace constituant le cristal analysé et sa nature.

La Figure 7 montre un exemple de diffractogramme obtenu avec un échantillon de VO<sub>2</sub> déposé sur du quartz par PLD. La courbe rouge correspond à l'intensité en fonction de l'angle 2 thêta.



Figure 7 : Diffractogramme d'un échantillon de VO2 déposé sur quartz par PLD

Afin de déterminer si le diffractogramme obtenu correspond bien à celui du VO<sub>2</sub>, on utilise le logiciel X'Pert HighScore. Ce logiciel permet de déterminer les pics présents sur le diffractogramme et de les faire correspondre avec les pics présents dans une base de donnée. Afin de restreindre la recherche, on peut choisir les éléments qu'on pense être présents sur le diffractogramme. Ici, après avoir restreint la recherche et comparé les résultats avec plusieurs éléments, on retrouve bien la signature du dioxyde de vanadium, VO<sub>2</sub> (M). En effet, les pics de la base de donnée, représentés par des traits verticaux gris, coïncident avec le diffractogramme obtenu.

#### 2.6 Spectroscopie photoélectronique par rayons X

La spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) est une technique analytique sensible à la surface qui repose sur l'effet photoélectrique expliqué par Einstein. Il s'agit d'une méthode semi-quantitative pour obtenir des informations sur la composition et l'état chimique de la surface d'un matériau et permet aussi d'identifier les éléments présents, les liaisons chimiques, les concentrations. Comme il s'agit d'une technique sensible à la surface et que les photoélectrons ont généralement de faibles énergies cinétiques, les expériences XPS doivent être menées dans un environnement à ultra-vide (UHV) (10<sup>-9</sup> - 10<sup>-10</sup> Torr).

Les spectres XPS sont obtenus en irradiant un matériau avec un faisceau de rayons X d'une longueur d'onde fixée causant l'ionisation des atomes en surface du matériau via l'effet photoélectrique. Lors de l'interaction d'un photon avec un atome, une partie de l'énergie du photon est utilisée pour rompre une liaison chimique. Cette énergie correspond à l'énergie de la liaison  $E_L$ . L'autre partie de l'énergie est transférée à un électron sous forme d'énergie cinétique  $E_C$  (Figure 8).

$$E_C = h\nu - E_L$$

où h est la constante de Planck et v est la fréquence des rayons X.



Figure 8 : Schéma du processus de photoémission

Ce sont les électrons de cœur de l'atome (et non les électrons de valence) qui sont alors éjectés par les rayons X incidents avec cette énergie cinétique E<sub>c</sub>. Les électrons sont éjectés et parcourent une certaine distance dépendant de E<sub>c</sub> et du matériau.

Si E<sub>c</sub> est suffisamment importante, il y a extraction des électrons du matériau et ils passent dans le vide. Ces photoélectrons ont des énergies qui sont caractéristiques des éléments présents à la surface du matériau analysé. L'énergie des électrons éjectés est alors mesurée par le détecteur. Un spectre XPS est créé en traçant l'intensité de photoémission en fonction de l'énergie de liaison  $E_L = hv - E_c$ .

La profondeur analysée de l'échantillon est inférieure à 10 nm de la surface de l'échantillon. La mesure XPS est donc sensible à la contamination de surface dû majoritairement au carbone et à l'oxygène. Malgré tout, en érodant quelques nanomètres de matériau à la surface de l'échantillon en utilisant un faisceau d'argon, il est possible d'enlever ces contaminants et les oxydes.

Un spectre XPS est présenté sur la Figure 9 pour un échantillon de VO<sub>2</sub> déposé sur du quartz par PLD.



Figure 9 : Spectre XPS d'un échantillon de VO2 déposé par PLD

Des pics correspondant aux énergies de liaison du vanadium et de l'oxygène sont retrouvés sur le spectre XPS de l'échantillon. On retrouve les énergies de liaisons du vanadium V4+ [33] : V 2P<sub>3/2</sub> et V 2P<sub>1/2</sub>. Le pic d'oxygène O 1s est aussi obtenu sur l'échantillon témoin de VO<sub>2</sub> déposé par PLD sur quartz.

#### 2.7 Sonde à 4 pointes

Afin d'effectuer la caractérisation électrique des couches minces de VO<sub>2</sub> déposées, on mesure la résistivité avec une sonde à 4 pointes. Ces mesures servent à vérifier la transition M-R du VO<sub>2</sub> déposé et d'en déterminer la température à laquelle cette transition se produit. La méthode de mesure de la résistivité par 4 pointes consiste à appliquer un courant entre les deux sondes extérieures (1 et 2) et à mesurer la différence de potentiel entre les deux sondes intérieures (3 et 4), tel que montré sur la Figure 10 :



Figure 10 : Schéma de la mesure 4 pointes

Pour obtenir la résistance entre les pointes se trouvant vers l'intérieur, il suffit de calculer le rapport courant injecté/différence de potentiel I/U. Si les distances entres les pointes sont les mêmes alors la résistivité ρ se calcule avec l'équation [34] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} tRF$$

La variable t correspond à l'épaisseur de la couche mince, R correspond à la mesure de la résistance et F est un facteur de correction qui dépend de la forme/géométrie du matériau.

Le système utilisé dans ce projet est couplé à un dispositif de refroidissement et chauffage. Avec ce dispositif, les mesures de résistance sont effectuées pour des températures allant de 25 °C à 100 °C en phases descendante et montante.

Afin d'éviter de fausser les mesures à cause de la présence d'eau sur l'échantillon, il faut passer par plusieurs phases de montée en température jusqu'à 100 °C et phases de refroidissement jusqu'à une vingtaine de degrés. Cela permettra à l'eau présente sur la surface de s'évaporer. Une fois ces préparatifs effectués on peut alors mesurer la résistance de l'échantillon. Cette méthode de caractérisation ne peut pas être utilisée sur nos échantillons car le VO<sub>2</sub> est déposé sur des feuilles de cuivre et d'aluminium, matériaux conducteurs. Cet outil de diagnostic sert surtout à vérifier les caractéristiques électriques du VO<sub>2</sub> déposé sur le quartz pendant les expériences.

#### 2.8 Microscope Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau focalisé d'électrons de haute énergie pour générer une variété de signaux à la surface des échantillons solides. Ce faisceau est balayé à la surface de l'échantillon afin d'imager des structures de tailles nanométriques. Les interactions électron-échantillon provoquent une émission d'électrons secondaires et une rétrodiffusion de certains électrons incidents. L'image d'une zone sélectionnée de la surface de l'échantillon est alors reconstituée en détectant ces électrons. Ces signaux révèlent des informations sur l'échantillon, comprenant la morphologie externe (texture) en surface de l'échantillon mais aussi parallèlement à l'axe de croissance, la composition chimique par différences de contraste de l'image, la structure cristalline et l'orientation des matériaux constituant l'échantillon.



Figure 11 : Schéma d'un dispositif de microscope électronique à balayage [35]

Dans le cas d'un échantillon isolant, il faut déposer une fine couche de métal, ici de l'or, avant l'utilisation du microscope à balayage afin d'éviter que les électrons surchargent la surface de l'échantillon ce qui engendrait une altération de l'image et de sa qualité.

Dans le cadre de ce projet, le microscope électronique à balayage permet de vérifier l'épaisseur des couches minces déposés et observer les grains de VO2 sur la surface des échantillons.

#### 2.9 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Afin d'étudier les propriétés optiques du VO2 déposé, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisé.

Le but des techniques de spectroscopie d'absorption, telle que la FTIR est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon à chaque longueur d'onde. Le principe est fondé sur l'interféromètre de Michelson. Un diviseur de faisceau permet de transmettre et de réfléchir 50% du signal incident. Le signal est réfléchi par une jeu de miroirs, recombiné et transmis à un détecteur. Celui-ci fournira un signal qui sera ensuite converti en résultat exploitable. Pour cela, il faut passer par la transformation de Fourier afin de convertir les données brutes en données qu'on puisse exploiter.

Les informations collectées proviennent de la surface. L'échantillon doit être réfléchissant ou sur une surface réfléchissante.

La Figure 12 représente des mesures de réflectance et de transmittance d'un échantillon de VO<sub>2</sub>, tirées de la littérature [36].



Figure 12 : Transmission et réflexion d'un film de VO2 de 50nm d'épaisseur dans la gamme de longueurs d'onde des radiations solaires. Figure tiré de [36].

Dans nos expériences, la plage de mesure est comprise entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup> (soit 2500 et 25000 nm). La surface de l'échantillon est soumise à une température comprise entre -6 °C et

100 °C en phase de montée en température et entre 100 °C et -6 °C en phase descendante selon l'échantillon.

Le spectre de la réflectance est pris à chaque température sur la plage de mesure du FTIR.

#### 2.10 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode *non destructive* d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau. C'est une technique spectroscopique utilisée pour détecter les états vibratoires, rotatifs et autres dans un système moléculaire, qui est aussi capable de sonder la composition chimique des matériaux.

La spectroscopie Raman est basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. En effet, un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Il en résulte un décalage en fréquence dit effet Raman. Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ce décalage permettent de remonter à certaines propriétés du milieu, par la spectroscopie.

#### Principe de base : Interaction lumière-matière

L'irradiation d'une molécule avec une lumière monochromatique se traduit toujours par deux types de diffusion de la lumière, élastique et inélastique. En diffusion élastique, il ne se produit aucun changement de la fréquence, de la longueur d'onde ou de l'énergie du photon. En diffusion inélastique il y a un décalage de la fréquence des photons dû à un transfert d'énergie entre la molécule et le photon diffusé. Il peut y avoir une perte ou un gain d'énergie [37].

Il existe donc trois types de phénomènes qui peuvent se produire comme indiqué dans la Figure 13.


Figure 13 : Diagramme des niveaux d'énergie impliqués dans la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman

Lorsque la lumière est incidente sur une molécule, elle peut interagir avec la molécule mais sans échanger d'énergie, donc la fréquence de la lumière diffusée v est la même que celle de la lumière incidente  $v_0$ . On a alors :  $v = v_0$ . Ceci est appelé diffusion Rayleigh.

Si l'interaction amène le photon lumineux à gagner de l'énergie vibratoire vv de la molécule, la fréquence de la lumière diffusée sera alors plus élevée que celle de la lumière incidente. Alors, on a : v = v0 + vv. C'est la diffusion Raman anti-Stokes.

Si l'interaction amène la molécule à gagner de l'énergie du photon incident, alors la fréquence de la lumière diffusée sera inférieure à celle de la lumière incidente. On a alors : v = vo – vv. Ce phénomène est la diffusion Raman Stokes.

La longueur d'onde de la lumière diffusée Raman dépendra de la longueur d'onde de la lumière d'excitation. Comme la longueur d'onde de diffusion Raman est un nombre peu pratique pour la comparaison entre les spectres mesurés à l'aide de différents lasers, on utilise plutôt un décalage donné par [38] :

$$\Delta \omega = 10^7 \left( \frac{1}{\lambda_{laser}} - \frac{1}{\lambda} \right)$$

où Δω est le décalage Raman en cm<sup>-1</sup>,  $\lambda_{laser}$  est la longueur d'onde d'excitation du laser en nm et  $\lambda$  est la longueur d'onde de la diffusion Raman en nm.

Les mesures Raman sont prises rapidement, ce qui est un avantage pour certains échantillons qui, par exemple, s'oxydent rapidement.

Dans le cadre ce projet, la spectroscopie Raman a été une méthode privilégiée pour sa sensibilité importante aux modes Raman spécifiques correspondant aux vibrations V – V et V – O qui permettent de fournir des informations importantes sur la transformation structurelle du VO2 [39-41]

#### 2.11 Détection de recul élastique

L'analyse de détection de recul élastique (ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis) est une technique d'analyse par faisceau d'ions permettant d'obtenir des profils de composition chimique quantitatifs dans des couches minces.

Un faisceau d'ions énergétique est dirigé vers l'échantillon qu'on désire caractériser. Les collisions de ces ions avec la cible ont pour conséquence d'éjecter des atomes légers de l'échantillon, qui sont alors recueillis par le détecteur. Cette technique d'analyse ne détruit pas l'échantillon et permet de quantifier les éléments présents en fonction de la profondeur. La caractéristique unique de cette technique est le profilage en fonction de la profondeur d'un large éventail d'éléments, de l'hydrogène à l'uranium.

L'ERD exploite donc le recul de l'atome cible suite à une interaction avec un ion incident plus lourd à haute énergie [42]. Afin de détecter les atomes éjectés vers l'avant, le projectile doit être incident avec un angle soigneusement choisi. C'est la spectrométrie de ces atomes éjectés vers l'avant qui permet de générer le profil de profondeur quantitatif de ces espèces dans l'échantillon.

Le temps de vol (TOF) est utilisé pour la séparation des ions et pour le profilage de la profondeur dans l'analyse ERD. Le système se compose de deux détecteurs de temps et d'un détecteur d'énergie. Les ions lourds incidents sont généralement produits par un accélérateur à haute tension [43].

Le schéma du principe de fonctionnement est illustré sur la Figure 14. L'énergie de chaque atome éjecté de l'échantillon lors d'un bombardement avec une particule de haute énergie est alors mesurée par temps de vol et sa masse est déterminée. Ceci permet de construire le profil de l'abondance des espèces atomiques en fonction de la profondeur.



Figure 14 : Schéma de principe du TOF-ERD

Le dispositif utilisé se trouvant à l'Université de Montréal (UdeM) est composé d'une caméra de temps de vol (TOF) combinée au système de mesure ERD. La caméra est composée de deux détecteurs de synchronisation. La position du premier détecteur est fixée à 18 cm de la cible, le deuxième détecteur peut être positionné entre 50 et 90 cm du premier détecteur. Ce positionnement contribue à augmenter la résolution temporelle. [44]

Les mesures ERD nous ont permises de quantifier les éléments présents sur nos échantillons dopés et non dopés.

# 3 Synthèse et dopage au lithium de l'oxyde de vanadium

La première étape de l'étude sur la synthèse et le dopage au lithium de l'oxyde de vanadium est de produire des couches minces de VO<sub>2</sub> sur les matériaux choisis, c'est-à-dire l'aluminium et le cuivre. Puis ces échantillons sont caractérisés afin de confirmer la qualité du VO<sub>2</sub>. Ensuite, l'échantillon obtenu est dopé au Lithium avec des conditions expérimentales optimisées et est de nouveau caractérisé afin de déterminer les changements qui se sont produits dans le VO<sub>2</sub>. Pour caractériser les échantillons obtenus divers moyens de diagnostic sont utilisés, leur principe a été résumé dans la partie précédente portant sur la théorie.

## 3.1 Production et caractérisation des couches minces de VO<sub>2</sub> sur les matériaux : cuivre et aluminium

# 3.1.1 Étude d'optimisation des conditions expérimentales pour dépôt sur feuilles d'aluminium et de cuivre

La première étape de ce projet porte sur le dépôt de VO<sub>2</sub> sur le cuivre et l'aluminium.

Le procédé de dépôt par ablation laser est utilisé pour les dépôts sur des feuilles aussi bien en aluminium qu'en cuivre. Le dépôt de VO<sub>2</sub> se fait également sur des substrats de quartz, utilisés comme témoin, pour vérifier les caractéristiques du dépôt effectué, ou sur un substrat de silicium afin de vérifier l'épaisseur déposée. L'appareil utilisé pour le dépôt est le PVD3000. Le porte-échantillon permet le dépôt sur 3 échantillons de 1 pouce x 1 pouce en même temps. De cette manière, le dépôt de VO<sub>2</sub> par PLD se fait sur des substrats de quartz et sur les feuilles de cuivre ou d'aluminium en même temps. Afin que la feuille de cuivre ou d'aluminium très flexible reste plane pendant le dépôt, elle est enrobée préalablement autour d'un morceau de quartz de 1 pouce x 1 pouce.

Afin de déposer du VO<sub>2</sub> sur le substrat témoin (quartz), les conditions expérimentales résumées dans le Tableau 1 sont utilisées.

Paramètres	Valeur
Distance cible-substrat	65 mm
Fluence laser	2 J/cm <sup>2</sup>
Fréquence	10 Hz
Pression	15 mtorr O2
Température de consigne	510 °C
Temps de déposition	1 h

Tableau 1 : Résumé des conditions expérimentales pour le dépôt de VO<sub>2</sub> par PLD sur quartz

Après le dépôt sur quartz, l'échantillon obtenu est caractérisé par diffraction des rayons X (DRX). La phase présente sur cet échantillon (voir Figure 15) correspond à du VO<sub>2</sub> (M), le numéro de référence sur le logiciel Highscore est : 00-043-1051. Cette signature VO<sub>2</sub> (M) sert de référence pour savoir si le matériau déposé sur les feuilles de cuivre et d'aluminium correspond bien au VO<sub>2</sub>.



Figure 15 : Diffractogramme d'un échantillon de  $VO_2$  déposé sur du quartz avec les annotations des orientations de la phase du  $VO_2$  présent sur l'échantillon

Pour déposer du VO<sub>2</sub> sur la feuille d'aluminium, les conditions expérimentales utilisées pour le dépôt de VO<sub>2</sub> par PLD sur le quartz sont d'abord utilisées. Après un dépôt de 4h sur la feuille d'aluminium, l'échantillon est caractérisé par DRX afin de vérifier la nature du matériau déposé.

La Figure 16 représente le diffractogramme obtenu.



Figure 16 : Diffractogramme d'un échantillon de VO2 déposé sur une feuille d'aluminium

L'identification des pics avec la base de données du logiciel confirme que la phase présente sur l'échantillon correspond à du VO<sub>2</sub> (M).

Afin d'avoir une épaisseur plus importante de  $VO_2$  sur la feuille d'aluminium, un dépôt de 4h qui correspond à environ 400 nm de  $VO_2$  (section 3.1.2) est réalisé sur les substrats d'aluminium. Dorénavant pour le dépôt de  $VO_2$  sur feuille d'aluminium, les conditions expérimentales pour le dépôt sur quartz sont utilisées, le seul paramètre qui change est la durée de déposition de 4h au lieu de 1h.

La croissance du VO<sub>2</sub> sur la feuille d'aluminium n'a pas posé de difficulté. Néanmoins, déposer du VO<sub>2</sub> sur la feuille de cuivre a été beaucoup plus compliqué. Les premiers dépôts sur feuille de cuivre ont d'abord été effectués avec les conditions expérimentales du tableau 1 pour 1h et 4h. Cependant, la signature DRX du VO<sub>2</sub> n'a pas été retrouvée sur la feuille de cuivre comme on peut l'observer sur la Figure 17.

Après identification des pics, seuls des pics d'oxydes de cuivre  $Cu_2O$  et  $Cu_3VO_4$  ont été retrouvés sur l'échantillon en plus des pics de cuivre. Cependant, aucun pic de  $VO_2$  n'a été retrouvé sur les diffractogrammes. Les conditions expérimentales utilisées pour le dépôt de  $VO_2$  sur aluminium et quartz ne permettent donc pas la croissance de  $VO_2$  sur la feuille de cuivre.



Figure 17 : Diffractogrammes de couches minces de matériaux déposés sur feuilles de cuivre avec les mêmes conditions expérimentales permettant le dépôt de VO<sub>2</sub> sur quartz ; la courbe verte correspond à l'équivalent de 80 nm de matériaux déposés, la courbe noire correspond à l'équivalent de 360 nm de matériaux déposés

Lorsque la feuille de cuivre est soumise aux mêmes conditions de pression et température que celles utilisées pour le dépôt sur feuille d'aluminium, sans présence de laser, elle s'oxyde. En effet, la Figure 18 présentant les diffractogrammes de la feuille de cuivre de référence et de la feuille de cuivre oxydée pendant 1h montre la présence de Cu<sub>2</sub>O, un oxyde de cuivre sur le substrat recuit.



Figure 18 : Diffractogrammes : en noir la feuille de cuivre vierge, en rouge la feuille de cuivre soumise à une température de 510 °C et à une pression de 15 mTorr de dioxygène pendant 1h

La feuille de cuivre s'oxyde en présence d'oxygène et d'une température élevée ; la formation de VO<sub>2</sub> sur ces substrats sera donc difficile à obtenir. Un travail important d'optimisation a alors été mis en place. D'abord, l'optimisation a porté sur les conditions expérimentales utilisées précédemment pour la feuille d'aluminium. On a varié un paramètre à la fois, par exemple la

température de consigne mais le diffractogramme (Figure 19) n'a pas montré la signature du VO<sub>2</sub> (M). D'autres paramètres ont aussi été modifiés mais cela n'a pas donné de résultats positifs.



Figure 19 : Diffractogrammes : couches minces de vanadium déposées dans l'objectif d'obtenir du VO<sub>2</sub> sur la feuille de cuivre ; les différents paramètres expérimentaux utilisés pour la déposition de VO<sub>2</sub> sur l'aluminium sont gardés fixes sauf la température de consigne qui varie entre 470 °C et 600 °C

Une autre procédure consiste à déposer des couches minces de différents éléments sur les feuilles de cuivre et sur le quartz, en tant que témoin, afin de protéger la feuille de cuivre de l'oxydation et favoriser la croissance du VO<sub>2</sub>. Étant donné que le VO<sub>2</sub> se dépose sans difficultés sur la feuille d'aluminium, on a déposé de l'aluminium sur nos feuilles de cuivre par sputtering puis les conditions expérimentales du Tableau 1 ont été appliquées mais le VO<sub>2</sub> ne s'est pas formé sur l'échantillon (Figure 20).



Figure 20 : Diffractogrammes : 100 nm d'aluminium déposé par sputtering sur une feuille de cuivre (courbe verte) ; 20 nm d'aluminium déposé par sputtering (courbe noire) et 3 nm d'aluminium déposé par sputtering (courbe rouge)

Enfin, en déposant du vanadium ou du nitrure de vanadium et en déposant ensuite du VO<sub>2</sub> avec la cible V ou la cible VN sur ces couches on a réussi à obtenir du VO<sub>2</sub> sur la feuille de cuivre. En effet, il y a bien un pic de VO<sub>2</sub> aux alentours de 27.8° sur la Figure 21a mais le pic est peu intense, contrairement au pic présent sur la Figure 21b. Malgré tout, les pics d'oxydes sont encore présents. La méthode de dépôt de VO<sub>2</sub> comprenant le dépôt d'une couche tampon de V ou VN suivi d'un dépôt de VO<sub>2</sub> avec la cible de V ou VN ne sera pas retenue pour déposer du VO<sub>2</sub> sur la feuille de cuivre. Les conditions expérimentales qui seront utilisées systématiquement pour obtenir du dioxyde de vanadium sont décrites dans les paragraphes suivants.



Figure 21 : Diffractogrammes : (a) 30 nm de vanadium déposé sur la feuille de cuivre suivie de 180 nm de VO<sub>2</sub> déposé avec la cible V par PLD ; (b) 30 nm de VN déposé sur la feuille de cuivre suivie de 180 nm de VO<sub>2</sub> déposé avec la cible VN par PLD

La dernière méthode utilisée, et qui a apporté des résultats très positifs, consiste à déposer du VN par sputtering suivi d'un recuit.

Par sputtering, on dépose 168 nm de VN sur du quartz et des feuilles de cuivre puis en utilisant le PVD3000 en tant que four, on effectue une thermalisation à 430 °C sans oxygène pendant 10 minutes suivie d'un recuit à 430 °C en présence de 20 mTorr O<sub>2</sub> pendant 1h. Le refroidissement se fait sans oxygène.

En 1h tout le VN est transformé en VO<sub>2</sub> (Figure 22a) et les oxydes de cuivre sont présents mais l'intensité des pics est moindre (Figure 22a) comparée aux autres méthodes de dépôt utilisées précédemment. Les pics de VO<sub>2</sub> présents sur la feuille de cuivre sont positionnés à :  $27.9^{\circ}$ , 55.4° et 64.9°. Cette méthode est celle qui est utilisée dorénavant afin de produire des échantillons VO<sub>2</sub>/Cu.



Figure 22 : Diffractogrammes d'échantillons constitués de couches minces de nitrure de vanadium (VN) déposées sur une feuille de cuivre avec le PLD3000 suivie d'un dépôt de VO<sub>2</sub> avec la cible VN : (a) 168nm de VN déposé par sputtering suivi d'une heure d'oxydation ; (b) 340nm de VN déposé par sputtering suivi d'1h30 d'oxydation

Sur la Figure 22b, 340nm de VN a été déposé par sputtering sur la feuille de cuivre puis l'ensemble a été oxydé pendant 1h30 avec 20 mTorr O2 à 430 °C. Pour 1h30 d'oxydation, on a à peu près 400 nm de VO<sub>2</sub>.

### Récapitulatif des conditions expérimentales pour dépôt de VO2/Cu et VO2/AI :

Les conditions expérimentales utilisées pour déposer du VO<sub>2</sub> sur la feuille d'aluminium et pour obtenir du VO<sub>2</sub> par oxydation du VN sur la feuille de cuivre sont résumées dans les tableaux 2 et 3.

Tableau 2 : Résumé des conditions expérimentales pour le dépôt de VO2 par PLD sur la feuille d'aluminium

Paramètre	Valeur
Cible	Vanadium
Fluence laser	2 J/cm <sup>2</sup>
Distance cible-substrat	65 mm
Pression et nature du gaz	15 mTorr O2
Température	510 °C
Durée	4 h

Le Tableau 3 ne comprend pas l'épaisseur de VN déposé, donc il est à noter que 300 nm de VN a été préalablement déposé sur le substrat avant d'utiliser le PVD3000 comme four et d'appliquer les conditions expérimentales suivantes.

	Paramètre	Valeur
Thermalisation .	Température	430 °C
	Durée	10 min
	Pression et gaz	20 mTorr, O2
Recuit	Température	430 °C
	Durée	1h30

Tableau 3 : Résumé des conditions expérimentales pour l'obtention du VO<sub>2</sub> par oxydation du VN sur la feuille de cuivre

#### 3.1.2 Mesure MEB

Afin de mesurer l'épaisseur des couches minces de VO<sub>2</sub> déposées ou obtenues par oxydation sur les échantillons, on a utilisé le MEB. Il suffit de découper l'échantillon de telle sorte que la coupe soit droite et propre et de déposer une très fine couche d'or sur la tranche du morceau découpé. Puis avec le MEB-JEOL, il faut paramétrer l'appareil afin d'avoir une image claire de l'épaisseur de matériau déposé. Les paramètres sont affichés dans le bandeau noir sous les images MEB.

Pour l'obtention des couches de VO<sub>2</sub> sur la feuille de cuivre, nous avons utilisé les paramètres cités dans la partie précédente. Nous avons préalablement déposé du VN par sputtering sur un morceau de silicium de 1 pouce x 1 pouce et gardé un morceau de côté. L'autre partie de l'échantillon déposé a été oxydé en même temps que d'autres échantillons de feuille de cuivre avec les mêmes paramètres : 430 °C, 20 mTorr O<sub>2</sub>, 1h30.

L'épaisseur de VN déposé et l'épaisseur de VN transformé en VO<sub>2</sub> par oxydation sont mesurées par MEB (Figure 23). Les épaisseurs moyennes mesurées sont résumées dans le Tableau 4.

Échantillon	Épaisseur moyenne (nm)
VN/Si	340
VO2/Si (VN oxydé)	406

Tableau 4 : Résumé des épaisseurs de VN/Si et VO<sub>2</sub>/Si obtenu par oxydation du VN



Figure 23 : Image MEB de l'épaisseur des matériaux déposés : (a) Tranche de VN/Si déposé par sputtering; (b) Tranche de VN/Si oxydé

De la même manière, l'épaisseur de la couche VO<sub>2</sub> déposée par PLD sur la feuille d'aluminium est mesurée par MEB (Figure 24).



Figure 24 : Image MEB de l'épaisseur de VO2 déposé par PLD sur silicium pendant 3h de dépôt

Le VO<sub>2</sub> a été déposé pendant 3h donc cela revient à une épaisseur moyenne de 100 nm de VO<sub>2</sub> déposé par heure, soit 300 nm de VO<sub>2</sub> pour 3h.

#### 3.1.3 Mesures XPS

Pour vérifier le matériau déposé sur la feuille d'aluminium, des mesures de spectroscopie photo électronique par rayons X sont effectuées. Voici le résultat obtenu entre 512 et 540 eV :



Figure 25 : Spectre XPS d'un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al entre 540 et 512 eV : (a) avant d'être érodé ; (b) après avoir été érodé d'environ 6 nm de matériaux à la surface

Les pics présents sur ces spectres correspondent à l'état chimique correct du vanadium présent dans les couches minces de dioxyde de vanadium pur. Les Figure 25a et 25b présentent des valeurs d'énergie de liaison caractéristiques de la séparation spin-orbite du vanadium, c'està-dire V  $2p_{3/2}$  à 515.7 eV et V  $2p_{1/2}$  à 523.2 eV. Cela signifie que le vanadium est présent à l'état d'oxydation + 4 (V<sup>4+</sup>) [33]. Le pic à 530.3 eV correspond à l'énergie de liaison O 1s.

Le vanadium est présent à l'état d'oxydation V<sup>5+</sup> à une énergie de liaison de 516.9 eV avant d'être érodé. La raison de l'existence de ce mélange de différents états de valence du vanadium est que la profondeur de détection du XPS n'est que de quelques nanomètres, dans laquelle la valence +4 du vanadium est facilement oxydée à +5 valences [45].

#### 3.1.4 Mesure de réflectance FTIR

Afin de vérifier la commutation optique, la réflectance spéculaire du dioxyde de vanadium déposé sur une feuille de cuivre est mesurée en fonction de la température de 25 °C à 100 °C, en phase de montée en température et en phase descendante. La plage de fréquence est comprise entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>, soit le domaine de l'infrarouge moyen (MIR).



Figure 26 : Mesure de réflectance spéculaire d'un échantillon de VO<sub>2</sub>/Cu pour différentes températures comprises entre 25 °C et 100 °C ; la première courbe en bleu foncé correspond à la mesure de réflectance prise à 25 °C et la courbe de réflectance en rouge est prise à 100 °C

La Figure 26 montre la mesure de réflectance de l'échantillon VO<sub>2</sub>/Cu non dopé en fonction de la longueur d'onde prise systématiquement pour des températures allant de 25 °C à 100 °C, avec un pas de 5°C. Il y a un net changement dans le pourcentage de la réflectance du film de VO<sub>2</sub> sur la feuille de cuivre. En effet, à 25 °C, soit à température ambiante, le pourcentage de réflectance est d'environ 50% et à 100 °C, le pourcentage de réflectance a diminué pour atteindre environ 35% au niveau de 400 cm<sup>-1</sup>.

Deux barres sont positionnées sur la Figure 26 à f = 833 cm<sup>-1</sup> et f = 2500 cm<sup>-1</sup>. Ces deux valeurs de fréquence sont choisies arbitrairement dans deux zones différentes où soit la réflectance diminue avec la température soit la réflectance monte avec la température afin de tracer le pourcentage de réflectance en fonction de la température dans les Figure 27a et Figure 28a.

La Figure 27a représente la commutation optique du VO<sub>2</sub> déposé sur une feuille de cuivre. Le pourcentage de réflectance est tracé en fonction de la température pour f = 833 cm<sup>-1</sup> soit  $\lambda$  = 12000 nm. Après avoir dérivé les courbes de la réflectance prise en montée de température et en phase de refroidissement, deux courbes représentées sur les Figure 27b et Figure 27c sont tracées. En faisant la moyenne de ces valeurs, on obtient une valeur de température de transition à environ 75 °C.



Figure 27 : (a) Mesure de réflectance en fonction de la température en phase montante et descendante pour  $\lambda$  = 833 cm-1 pour VO<sub>2</sub>/Cu ; (b) dérivée de la courbe de la réflectance en phase montante ; (c) dérivée de la courbe de la réflectance en phase descendante

Sur la Figure 28 le pourcentage de réflectance est tracé en fonction de la température pour f = 2500 cm<sup>-1</sup> soit  $\lambda$  = 4000 nm (Figure 28). En dérivant de nouveau les courbes de la réflectance prise en montée de température et en phase de refroidissement, nous obtenons les deux autres courbes représentées sur les Figure 28b et Figure 28c. En faisant la moyenne de ces valeurs, on obtient une valeur de température de transition à environ 75 °C.



Figure 28 : (a) Mesure de réflectance en fonction de la température en phase montante et descendante pour f = 2500 cm<sup>-1</sup> pour VO<sub>2</sub>/Cu ; (b) dérivée de la courbe de la réflectance en phase montante ; (c) dérivée de la courbe de la réflectance en phase descendante

Les valeurs de la température de transition calculée sont proches de  $T_{MIT}$  = 68 °C théorique. Les erreurs de mesure et la qualité du VO<sub>2</sub> présent sur la feuille de cuivre peuvent être responsables de cet écart. Quoiqu'il en soit, un changement de réflectance s'effectue avec la température. La réflectance est plus importante vers les longueurs d'ondes dans linfrarouge moyen et plus faible vers le domaine du proche infrarouge.

#### 3.2 Caractérisation des échantillons de VO<sub>2</sub>/Al et VO<sub>2</sub>/Cu dopés au Lithium

Les échantillons constitués de couches minces de VO<sub>2</sub> sont dopés avec du lithium selon la procédure de dopage électrochimique présentée dans la section 2.4.

Après le dopage, l'échantillon est protégé de tout contact avec l'air dans un gaz inerte afin d'éviter l'oxydation du matériau. Ensuite, il s'agit de caractériser l'échantillon dopé avec plusieurs méthodes. Les mesures Raman permettent d'abord de vérifier un possible changement dans les phonons signe d'une insertion d'un composé voire d'un changement de structure dans le VO<sub>2</sub>.

#### 3.2.1 Spectroscopie Raman

Afin de vérifier si le lithium s'est inséré dans l'échantillon, on a opté pour une méthode de caractérisation rapide et sensible aux phonons : la mesure Raman. La mesure doit être rapide car il faut éviter l'oxydation de l'échantillon dopé qui a été conservé dans un gaz inerte.

La Figure 29 est un spectre Raman tiré de la littérature [46] avec la signature du dioxyde de vanadium. Concernant les mesures de spectroscopie Raman prises sur les échantillons non dopés et dopés de VO<sub>2</sub> déposé sur feuille de cuivre ou d'aluminium on s'attend à obtenir un spectre similaire.



Figure 29 : Exemple de signature Raman de VO<sub>2</sub> tiré de la littérature [46]

Les phonons à basse fréquence à 192 et 223 cm<sup>-1</sup> concernent les vibrations du réseau impliquant des liaisons V-V [47].

Les autres pics sont affectés aux modes vibrationnels des liaisons V-O [47]. On va s'intéresser au pic proche de 615 cm<sup>-1</sup> correspondant au mode V-O.

Après avoir dopé plusieurs échantillons de VO<sub>2</sub>/Al par dopage électrochimique, on a effectué des mesures Raman sur ces derniers. Les échantillons ont été dopé sur un demi-cycle avec un : taux de scan variable (0.1, 0.5, 2) mV/s. Les paramètres Raman utilisés pour les mesures sont rassemblés dans le Tableau 5.

Paramètre	Valeur
Laser	532.1 nm (polarisation H)
Puissance	1 mW
Objectif	100x
Fente d'entrée (pinhole)	50 nm
Réseau	600 lignes/mm
Temps d'acquisition	300 sec

Tableau 5 : Résumé des paramètres utilisés pour la mesure Raman

La Figure 30 comprend les 3 spectres Raman des échantillons dopés (bleu, violet, vert) et le spectre Raman pris sur un échantillon non dopé qui est notre référence (noir).

Les pics Raman sur l'échantillon de référence possèdent les fréquences suivantes : 144, 196, 225, 262, 311, 341, 391, 445, 501, 594 et 615 cm<sup>-1</sup>. Ces pics sont conformes aux pics présents en phase M1 du VO2 [48] qui sont présents à : 149, 199, 225, 259, 265, 313, 339, 392, 395, 444, 453, 489, 503, 595 et 618 cm-1 [49].

Sur la Figure 30, les pics présents sur les spectres Raman des échantillons dopés ne correspondent pas tous à ceux de l'échantillon de référence.

Concernant le VO<sub>2</sub> dopé au lithium, on observe systématiquement un élargissement des bandes Raman avec une réduction significative de leur intensité (Figure 30) comparé au VO<sub>2</sub>/Al de référence non dopé.



Figure 30 : Mesures Raman effectuées avec le laser 532.1nm sur un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al de référence (en noir) et 3 échantillons de VO<sub>2</sub>/Al dopé au Lithium pour différentes conditions expérimentales : (0.1; 0.5; 2) mV/s, 0.5 cycle

Ces changements dans les spectres Raman de VO<sub>2</sub>/Al dopé sont dus à la présence de défauts provoqués par les ions dopants dans le réseau du VO2 [50]. La présence de cations Li+ dans l'échantillon est aussi responsable du décalage des fréquences Raman [51].

Les fréquences Raman du mode V-O [52] sont résumées dans le Tableau 6.

Échantillons	Pics du mode V-O (cm <sup>-1</sup> )
VO <sub>2</sub> /Al, référence	615
VO <sub>2</sub> /Al dopé au lithium (2 mV/s)	616
VO <sub>2</sub> /Al dopé au lithium (0.5 mV/s)	621
VO <sub>2</sub> /Al dopé au lithium (0.1 mV/s)	628

Tableau 6 : Résumé des fréquences Raman du mode V-O pour différents échantillons de VO<sub>2</sub>/Al non dopés et dopés au lithium pour différentes vitesses de scan

Comme on peut le constater en considérant les résultats résumés dans le Tableau 6, il semble que plus le taux de scan utilisé pour le dopage est bas, plus le lithium est capable de s'insérer dans le  $VO_2$  ce qui entraine un décalage en fréquence plus important. En effet, le décalage vers la droite du pic à une fréquence de 615 cm<sup>-1</sup> signifie que la longueur de la liaison V - O devient de plus en plus courte en raison du dopage au lithium [53,54]. De manière simultanée, le décalage à gauche des deux pics à 193 et 224 cm<sup>-1</sup> signifie l'adoucissement du mode V - V, indiquant la déstabilisation de la structure monoclinique [55]. Généralement, l'intensité des pics s'affaiblit et leur largeur s'élargit, ce qui est probablement dû à l'augmentation du nombre de défauts provoquées par le lithium dans le réseau. C'est pourquoi nous allons garder les conditions de dopage fixées à 0.1 mV/s pour le taux de scan et 0.5 pour le nombre de cycle pour le dopage du  $VO_2/AI$  et  $VO_2/Cu$  car c'est avec ce taux de scan que le décalage dans la fréquence du pic à 615 cm<sup>-1</sup> est le plus important.

En d'autres termes, pour les parties suivantes sur les mesures XPS, de réflectance, DRX et EDS, l'échantillon mesuré est dopé selon les conditions citées précédemment.



Figure 31 : Mesures Raman effectuées avec le laser 473 nm sur un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al de référence (en rouge) et 3 échantillons de VO<sub>2</sub>/Al dopé au Lithium pour différentes conditions expérimentales : (0.3; 0.6; 1) mV/s, 0.5 cycle ; mesure Raman (laser 532.1 nm) d'un échantillon VO<sub>2</sub>/Al dopé au Lithium pour 0.1 mV/s et 0.5 cycle (en violet)

Afin d'avoir plus de résultats sur d'autres conditions de dopage, des échantillons de  $VO_2AI$  ont été dopés pour un nombre de cycle toujours fixé à 0.5 et un taux de scan de 0.3, 0.6 et 1 mV/s.

Échantillons	Pic du mode V-O (cm <sup>-1</sup> )
VO <sub>2</sub> /Al, référence	614
VO <sub>2</sub> /Al dopé au lithium (1 mV/s)	620
VO <sub>2</sub> /Al dopé au lithium (0.6 mV/s)	634
VO <sub>2</sub> /Al dopé au lithium (0.3 mV/s)	626

628

Tableau 7 : Résumé des fréquences Raman du mode V-O pour différents échantillons de VO<sub>2</sub>/Al non dopés et dopés au lithium pour un taux de scan variable entre 0.1 et 1 mV/s

Le comportement du pic du mode V-O n'est pas linéaire cette fois-ci car on passe de 626 cm<sup>-1</sup> pour un taux de scan de 0.3 mV/s à 634 cm<sup>-1</sup> pour un taux de 0.6 mV/s et pour finir à 620 pour un taux de scan de 1 mV/s. Il est possible que le dopage n'ait pas été fait dans les mêmes conditions d'où l'écart du résultat obtenu avec le taux de scan 0.6 mV/s. Sinon le décalage du pic du mode V-O augmente lorsque le taux de scan diminue. Dans cette optique, il serait intéressant de diminuer le taux de scan encore plus afin d'observer l'influence de ce paramètre sur le déplacement ou élargissement des pics mais ce n'est pas possible avec le dispositif à disposition.

#### Dopage uniforme de l'échantillon :

 $VO_2$ /Al dopé au lithium (0.1 mV/s)

Pour s'assurer que la mesure soit bien la même aux différents endroits de l'échantillon mesuré, on a effectué des mesures Raman à différents points d'un même échantillon de VO<sub>2</sub>/Al dopé à 0.1 mV/s et 0.5 cycle (Figure 32).

Étant donné que les pics sont positionnés aux mêmes endroits peu importe le point mesuré, cela signifie que le dopage est relativement uniforme. On peut noter le signal se dégrade avec le temps malgré le fait que la mesure ait été prise rapidement.



Figure 32 : Spectres Raman d'un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al de référence (en noir) et d'un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al dopé au lithium (conditions expérimentales : taux de scan de 0.1 mV/s, 0.5 cycle) sur différents points de l'échantillon

Afin de vérifier la reproductibilité du dopage électrochimique, j'ai réitéré la mesure Raman sur un autre échantillon de VO<sub>2</sub>/Al dopé dans les conditions de dopages que nous avons fixées. A cela, nous avons ajouté le spectre Raman d'un échantillon dopé avec un taux de scan de 0.1 mV/s mais cette fois-ci on s'est arrêté à 3.5 cycles.



Figure 33 : Mesures Raman effectuées sur un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al de référence (en noir) et deux échantillons de VO<sub>2</sub>/Al dopé au lithium pour différentes conditions expérimentales : 0.1 mV/s, (0.5; 3.5) cycles

Si les spectres semblent augmenter avec une certaine pente c'est à cause de la polarisation. Les valeurs des pics du mode V-O sont résumées dans le Tableau 8. Tableau 8 : Résumé des fréquences Raman du mode V-O pour différents échantillons de VO<sub>2</sub>/Al non dopés et dopés au lithium

Échantillon	Pic du mode V-O (cm <sup>-1</sup> )
VO2/Al, référence	612
VO2/Al dopé au lithium (0.5 cycle)	621
VO2/Al dopé au lithium (3.5 cycles)	616

Il semble que malgré l'augmentation du nombre de cycle le déplacement du pic du mode V-O n'augmente pas pour autant. Cependant, il faut plus de résultats afin d'étudier le rapport entre le nombre de cycle de dopage et le déplacement du pic du mode V-O. Concernant la reproductibilité du dopage, étant donné que l'appareil doit être recalibré avant chaque série de mesure, la fréquence des pics est légèrement modifiée selon la séance de mesure. Il est aussi possible que le dopage ne soit pas tout à fait reproductible et que la quantité de lithium varie un peu d'un dopage à l'autre, d'où les changements dans les fréquences Raman.

Mesure Raman en fonction de la température :

Pour la mesure Raman en fonction de la température et les autres résultats qui vont suivre, les paramètres du Tableau 9 ont été utilisés.

Paramètre	Valeur
Laser	473 nm (polarisation V)
Puissance	3.9 mW
Objectif	50x
Fente d'entrée (pinhole)	50 nm
Réseau	2400 lignes/mm
Temps d'acquisition	500sec

Tableau 9 : Résumé des paramètres utilisés pour la mesure Raman

En effet, on a utilisé un autre dispositif possédant un laser de 473 nm afin d'effectuer les mesures Raman en fonction de la température.

Les mesures en fonction de la température ont été prises sur un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al dopé (0.1 mV/s, 0.5 cycle). La plage de température est comprise entre 0 °C et 100 °C pour la phase montante et entre 100 °C et 10 °C pour la phase de refroidissement. Les figures suivantes montrent les résultats obtenus.



Figure 34 : Spectre Raman d'un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al non dopé (courbe rouge en bas) prise à température ambiante et spectres de VO<sub>2</sub>/Al dopé pris à différentes températures : (a) cycle de chauffage de l'échantillon de 0 °C à 100 °C ; (b) cycle de refroidissement de 100 °C à 10 °C

Les pics Raman sur l'échantillon de référence possèdent les fréquences suivantes : 143, 195, 224, 260, 310, 340, 390, 443, 501, 593 et 614 cm<sup>-1</sup>.

Lorsque la température augmente, on perd la signature Raman du VO<sub>2</sub> sur les spectres. Tous les modes Raman disparaissent aux alentours de 80 °C. Cela confirme le passage de la phase M isolante à la phase R métallique [56] [57].

#### Mesure Raman du VO<sub>2</sub>/Cu dopé au lithium :

Afin d'étudier également le dopage au lithium d'un échantillon de VO<sub>2</sub> déposé sur feuille de cuivre, nous avons dopé celui-ci avec un taux de scan de 0.1 mV/s et on s'est arrêté à 0.5 cycle (Figure 35).

Les pics Raman sur l'échantillon de référence  $VO_2/Cu$  possèdent les fréquences suivantes : 109, 142, 195, 224, 262, 310, 340, 391, 443, 500, 593 et 616 cm<sup>-1</sup>.

Comme on peut le remarquer sur la Figure 35, le spectre Raman de l'échantillon de VO<sub>2</sub> déposé sur feuille de cuivre dopé au lithium ne possède pas les mêmes pics que l'échantillon de VO<sub>2</sub>/Cu non dopé.



Figure 35 : Mesures Raman effectuées sur un échantillon de VO<sub>2</sub>/Cu de référence (en rouge) et un échantillon de VO<sub>2</sub>/Cu dopé au lithium (en noir) avec les conditions de dopage suivantes : 0.1 mV/s, 0.5 cycle

Il semble qu'on ait perdu la signature du VO<sub>2</sub> sur la feuille de cuivre avec le dopage. Malgré tout, certains pics sont encore présents notamment le pic du mode V-O dont les positions sont indiquées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Résumé des fréquences Raman du mode V-O pour un échantillon de VO<sub>2</sub>/Cu de référence et un échantillon dopé au lithium

Échantillon	Pic du mode V-O (cm <sup>-1</sup> )
VO <sub>2</sub> /Cu, référence	616
VO <sub>2</sub> /Cu, dopé : 0.1 mV/s, 0.5 cycle	642

Le pic V-O à 616 cm<sup>-1</sup> sur l'échantillon non dopé s'est déplacé vers des fréquences un peu plus hautes aux alentours de 642cm<sup>-1</sup>. Ce décalage est considérable comparé au décalage dû au lithium dans l'échantillon de VO<sub>2</sub>/Al dopé. Les ions Li+ sont possiblement à l'origine de ce décalage [50]. Il semble que le lithium s'est inséré dans la structure, modifiant le VO<sub>2</sub> présent sur la feuille de cuivre d'où la perte de la signature Raman du VO<sub>2</sub> sur le spectre Raman de l'échantillon dopé. Cela peut signifier qu'une grande quantité de lithium a été insérée dans l'échantillon d'où le décalage conséquent de la fréquence [50].

#### 3.2.2 Mesure de réflectance FTIR

Après avoir dopé un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al avec les conditions de dopage fixées à un taux de scan de 0.1 mV/s et 0.5 cycle, la réflectance de l'échantillon a été mesurée. Le spectre de la réflectance est pris pour chaque valeur de température. La mesure a d'abord été effectuée entre 25 °C et 100 °C, mais étant donné l'absence d'une commutation optique dans la mesure de la réflectance, des mesures vers des températures plus basses ont été prises (Figure 36).



Figure 36 : Mesure de réflectance spéculaire d'un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al dopé au lithium (0.1 mV/s, 0.5 cycle) pour différentes températures comprises entre -6 °C et 100 °C ; la première courbe en rouge foncé qui se décale un peu vers le haut correspond à la mesure de réflectance prise à -6 °C et la courbe de réflectance noire qui se décale un peu vers le bas est prise à 100 °C

Malheureusement, il n'y a pas eu de commutation dans la mesure de la réflectance contrairement au résultat précédent avec un échantillon non dopé. Plusieurs hypothèses se posent : (1) il est possible que le VO<sub>2</sub> ait été rendu métallique avec le dopage au lithium; (2) la mesure de la réflectance a été effectuée sur un petit morceau d'échantillon dopé alors que l'échantillon non dopé était de plus grande taille; il est possible que la taille de l'échantillon ait pu jouer sur le résultat de la mesure.

#### 3.2.3 Mesure ERD

Etant donné que le dopage au lithium des échantillons de VO<sub>2</sub>/Al semble avoir porté des résultats positifs, il s'agit maintenant de quantifier le lithium présent dans l'échantillon dopé (0.1 mV/s, 3.5 cycle).

Pour mesurer la quantité de lithium présent dans l'échantillon dopé, des mesures ERD ont été effectuées sur des échantillons dopés et non dopés. La technique d'analyse de détection par recul élastique permet de tracer un profil en profondeur des différents éléments sur et dans l'échantillon.

Pour l'échantillon de VO<sub>2</sub>/Al non dopé on s'attend à observer uniquement du vanadium et de l'oxygène pour un pourcentage atomique de 33.33 et 66.67 respectivement.

Les résultats obtenus sur un échantillon non dopé de VO<sub>2</sub>/Al sont représentés sur les Figure 37a et 37b.



Figure 37 : Spectres ERD de la concentration atomique des éléments en fonction de la profondeur en nm sur deux échantillons de VO<sub>2</sub> déposés sur feuille d'aluminium par PLD : a) premier échantillon; b) deuxième échantillon

Comme on peut observer sur la Figure 37a, le pourcentage atomique de vanadium et d'oxygène à la surface de l'échantillon est d'environ 23 % et 60 %. Il y a plusieurs hypothèses pour expliquer ce résultat : premièrement, la couche de VO<sub>2</sub> sur l'échantillon a peut-être décollé du fait que la feuille d'aluminium est très fragile et flexible ; deuxièmement, d'autres éléments sont présents en surface et dans l'échantillon en petite quantité. De ce fait on ne peut obtenir 66 % d'oxygène et 33 % de vanadium.

La mesure ERD a été refaite afin de vérifier le précédent résultat (Figure 37b). Cette fois-ci il y a bien que du vanadium et de l'oxygène dans l'échantillon à hauteur d'environ 60 et 40 %at.

Afin de vérifier le comportement du VO<sub>2</sub> en présence de lithium, la mesure par détection par recul élastique est réitérée sur un échantillon dopé au lithium de VO2/AI.



Figure 38 : Mesure ERD sur deux échantillons de VO<sub>2</sub>/Al dopés au lithium

Sur la Figure 38a, on a le même comportement précédent que sur la Figure 37a par rapport aux concentrations d'oxygène et de vanadium : la concentration en pourcentage atomique du vanadium augmente avec la profondeur et la concentration d'oxygène reste fixée à 60 % at. Par contre on note de faibles concentrations de Fluor dans l'échantillon probablement dues au dopage. En effet, la cellule électrochimique utilisée lors du dopage contient une solution de LiPF<sub>6</sub>.

Pour plus de visibilité sur la concentration de lithium, les valeurs ont été multipliées par 10 sur les Figure 38a et b. La Figure 39 ci-dessous ne comprend que la concentration de lithium en fonction de la profondeur.



Figure 39 : Concentration atomique de Li dans un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al dopé en fonction de la Profondeur

La concentration de lithium dans l'échantillon de VO<sub>2</sub>/Al dopé est très faible, à hauteur de 2 %at jusqu'à 0.5 %at, mais malgré ces faibles valeurs il y a un effet significatif sur les spectres Raman qu'on a pu observer précédemment. Ce dopage a aussi des répercussions sur les propriétés du VO<sub>2</sub> qui semble devenir métallique (cf Figure 36).

Mesure ERD sur le VO2 déposé sur cuivre dopé au lithium :

La mesure ERD d'un échantillon de VO<sub>2</sub>/Cu dopé au lithium a été effectuée. Les concentrations des différents éléments en fonction de la profondeur sont tracées sur la Figure 40. Le résultat est étonnant. VO2/Cu



Figure 40 : Mesure ERD d'un échantillon de VO<sub>2</sub>/Cu dopé au lithium

La concentration de Vanadium à surface de l'échantillon est de 0 % mais augmente avec la profondeur. La concentration d'oxygène passe de 50 % à 38 % avec l'augmentation de la profondeur. Cela signifie que l'on a perdu le vanadium qui était à la surface de l'échantillon. On a plus de VO<sub>2</sub> sur la surface. Par contre, les quantités de lithium et de fluor sont très importantes. La présence de fluor vient probablement du dopage électrochimique car on n'utilise pas de fluor pendant le dépôt de VO<sub>2</sub>. Du carbone est aussi présent en quantité sur l'échantillon, cela est probablement dû au dopage également.



Figure 41 : Concentration atomique de Li dans un échantillon de VO<sub>2</sub>/Cu dopé en fonction de la profondeur

La quantité de lithium s'étant insérée dans le VO<sub>2</sub> déposé sur cuivre est beaucoup plus importante, une concentration de 23 en pourcentage atomique en surface jusqu'à 12 % à 110 nm, comparé aux 2 % de l'échantillon de VO<sub>2</sub>/Al dopé. Il est possible que le dopage ne s'est pas bien effectué, ou que la méthode d'obtention du VO<sub>2</sub> sur la feuille de cuivre ait causé ce résultat en raison des oxydes ou de la feuille de cuivre elle-même.

Il est à noter que cette forte concentration de lithium dans le VO<sub>2</sub>/Cu dopé est possiblement responsable du fort décalage dans la fréquence Raman illustré sur la Figure 35.

#### 3.2.4 Mesure XPS

Ayant pris les spectres XPS avant dopage, j'ai de nouveau pris les spectres XPS après avoir dopé un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al avec du lithium afin de déterminer les composants présents sur la surface de l'échantillon.

Les éléments suivants sont présents à la surface de l'échantillon : Li, O, V, F, P et C. Le fluor, le phosphore et le carbone sont présents à cause du dopage électrochimique ; la présence en particulier du carbone s'explique par l'utilisation d'éthylène carbonate (EC) utilisé dans l'électrolyte. Cela signifie que le dopage électrochimique ne s'est pas déroulé comme prévu.



Figure 42 : Spectre XPS d'un échantillon de VO2/Al dopé au lithium après avoir été érodé de 5 nm

Les pics présents sur le spectre de Figure 42 correspondent à l'état chimique du vanadium présent dans les couches minces de dioxyde de vanadium. Le spectre présente des valeurs d'énergie de liaison qui sont proches des valeurs caractéristiques de la séparation spin-orbite du vanadium. Les valeurs d'énergie de liaison relevées sont : V  $2p_{3/2}$  à 516 eV et V  $2p_{1/2}$  à 523.9 eV. Il y a un décalage par rapport au VO<sub>2</sub> déposé sur feuille d'aluminium sans dopage. En effet, précédemment le pic V  $2P_{3/2}$  était à 515.7 eV et le pic V $2P_{1/2}$  était à 523.2 eV. Le vanadium présent sur l'échantillon dopé semble être encore présent à l'état d'oxydation + 4 (V<sup>4+</sup>) [33]. Le pic à 532.5 eV correspond à l'énergie de liaison O 1s. Lui aussi a subi un décalage, le pic précédent était à 530.3 eV. Il a aussi subi une sorte d'épaulement vers 530.5 eV. Globalement les pics du VO<sub>2</sub> ont subi une diminution de leur intensité, ils ont été divisés par 10 par rapport aux données de l'échantillon de référence. Le vanadium est possiblement présent à l'état d'oxydation V<sup>5+</sup> car l'énergie de liaison est centrée sur 516.9 après avoir été érodé. La raison de l'existence de ce mélange de différents états de valence du vanadium est que la profondeur de détection du XPS n'est que de quelques nanomètres, dans laquelle la valence +4 du vanadium est facilement oxydée à +5 valences [58].

Un pic de lithium Li 1s est aussi présent sur l'échantillon dopé (Figure 43a) ce qui valide la présence de lithium dans l'échantillon dopé. La Figure 43b montre aussi la présence de fluor confirmant les résultats ERD précédents. Le fluor est présent à cause du dopage électrochimique au lithium.



Figure 43 : Spectre XPS d'un échantillon de VO<sub>2</sub>/Al dopé au lithium après avoir été érodé de 5 nm : (a) spectre centré sur le lithium ; (b) spectre centré sur le fluor

# 4 Synthèse et caractérisation de couches minces de VO<sub>2</sub> réalisées par PAPMM

Dans ce chapitre est expliqué le déroulement des différentes parties du stage concernant la déposition du VO<sub>2</sub> par Pulvérisation Assistée par Plasma Micro-Onde Multi-dipolaire (PAPMM), soit le contrôle de l'épaisseur de VO<sub>2</sub> déposé, l'étude effectuée sur la polarisation du substrat et son influence sur la qualité du VO<sub>2</sub> ainsi que les étapes d'optimisation des conditions expérimentales pour le dépôt de VO<sub>2</sub> à basse température. Pour caractériser les échantillons obtenus, les moyens de diagnostic résumés dans le chapitre précédent ont été utilisés.

#### 4.1 Description du procédé. Exemples de dépôts sur substrats SiO2/Si à 625 °C

Dans ce projet, il s'agit de déposer des couches minces de dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>) par PAPMM. Le dispositif utilisé comporte un porte-cible constitué de trois cibles de vanadium pur (Figure 44a). Les conditions expérimentales précisées dans ce qui suit ont été obtenues après de nombreux essais/optimisations effectués par mes prédécesseurs [21]. Le mélange de gaz utilisé est composé d'argon et 7.2 % d'oxygène pour une pression totale de 2 mTorr. Les cibles de vanadium sont soumises à une tension pulsée de -600 V, le rapport cyclique appliqué au signal carré est de 40 % et la fréquence est de 5 Hz. La puissance micro-onde totale d'alimentation des sources élémentaires est fixée à 4 kW. Le substrat est soumis à une tension de polarisation de 0 V par le biais d'une alimentation RF. Afin de suivre l'évolution des raies d'émission du vanadium et de l'oxygène présents dans le plasma pendant le dépôt, un spectromètre optique est relié au système. Ce dernier est connecté à un ordinateur permettant de visualiser les signaux en temps réel, signaux nous permettant de choisir le bon moment pour arrêter le procédé aux différents phases du dépôt.

Dans ce qui suit, le procédé est décrit à partir des exemples réalisés sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si chauffés à une température de consigne de 625 °C, ce qui correspond à ~450 °C au niveau du substrat.

Le procédé de dépôt développé consiste en plusieurs étapes. Le substrat est d'abord chauffé en présence d'argon. Lorsque la température de dépôt voulue est atteinte, la vanne d'alimentation en oxygène est ouverte et la pulvérisation des cibles de vanadium, les sources micro-ondes ainsi que la polarisation du substrat à 0 V sont enclenchées. Après une durée prédéterminée, appelée aussi « temps métallique », la pulvérisation des cibles de vanadium est arrêtée et à partir de ce moment-là commence « temps d'oxydation ». Ces durées, « temps métallique » et « temps d'oxydation » sont associées aux différentes phases d'oxydation de la couche déposée et des cibles. Lors du processus de déposition, la couche de vanadium s'oxyde en permanence mais de manière graduelle. Il existe deux étapes lors de la déposition qu'on peut visualiser sur les Figure 44a et 44b. Les courbes représentées correspondent aux signaux optiques de vanadium et d'oxygène en fonction du temps (Figure 44a) et aux signaux d'oxygène et de la dérivée du signal de l'oxygène en fonction du temps (Figure 44b).

La première étape de la déposition (temps métallique) correspond, dans l'exemple donné, à une durée de 0 à 7.5 min (partie gauche de la Figure 44a). Durant cette phase, la quantité de vanadium est très importante et à contrario, celle en oxygène est faible. En effet, l'oxygène du plasma interagit avec toutes les surfaces en présence (parois du réacteur, cibles de vanadium et le vanadium en croissance sur le substrat) et il est absorbé par celles-ci, d'où la très faible intensité enregistrée en volume. Etant donné la forte intensité du vanadium et la composition du matériau obtenue pendant cette phase (sous-oxydes VO<sub>x</sub> avec x<2), dans ce qui suit, cette phase est appelée « phase métallique ».



Figure 44 : (a) Évolution de la quantité de vanadium et d'oxygène en fonction du temps pour un temps métallique de 7.5 min lors du dépôt de VO<sub>2</sub> par PAPMM ; (b) Évolution de la quantité d'oxygène et sa dérivée en fonction du temps pour un temps métallique de 7.5 min

La deuxième étape de la déposition débute lorsque la pulvérisation des cibles de vanadium est arrêtée. L'oxygène, dont l'intensité est en forte croissance, permet la poursuite de l'oxydation

du matériau déposé pendant le temps métallique. Cette étape correspond à la durée du procédé en régime « d'oxydation (sans pulvérisation des cibles) ».

Afin d'obtenir la phase VO<sub>2</sub> (VO<sub>x</sub> avec x=2), il est nécessaire d'arrêter le procédé à un moment bien précis, avant la suroxydation (x>2) du vanadium. En effet, si cette phase d'oxydation dure trop longtemps, la couche de matériau obtenu sera suroxydée (VO<sub>x</sub> avec x>2 tel que le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Les travaux antérieurs conduits au LPSC ont permis de déterminer que le dépôt doit être arrêté à environ 2 min après le pic le plus important de la dérivée (voir Figure 44b, courbe bleue) du signal de l'oxygène. Ce pic, le 3ème sur la Figure 44b, se situe juste après le point d'inflexion de la courbe noire correspondant au signal de l'oxygène. Dans le cas de ce dépôt, le temps d'oxydation correspond à environ 13.8 min en incluant les deux minutes après le pic de la dérivée du signal de l'oxygène.

A titre d'exemple, les signaux de l'oxygène et leurs dérivées sont présentés sur la Figure 45 pour deux autres procédés. La Figure 45a correspond aux signaux en fonction du temps d'un dépôt arrêté prématurément, avant le pic d'intérêt, et la Figure 45b correspond aux signaux d'un dépôt arrêté très tardivement, après le pic.



Figure 45 : Évolution de la quantité d'oxygène et sa dérivée en fonction du temps pour un temps métallique de 10 min : a) Dépôt arrêté juste avant le pic ; b) Dépôt arrêté longtemps après le pic

Les images MEB de ces 3 échantillons (FR407, FR404 et FR414), obtenus par les procédés décrits sur les Figure 44 et Figure 45, sont présentées sur la Figure 46. Si le dépôt est arrêté
avant le pic (Figure 46a / FR407), le film présente des grains de petite taille. Le film a une apparence plutôt métallique et la valeur de la résistance (d'une centaine d'ohm) prise au ohmmètre en sortie de réacteur, confirme une composition de sous-oxyde.

Si le dépôt est arrêté beaucoup plus tard après le 3ème pic, la couche obtenue est suroxydée (Figure 46c / FR414). Elle est formée d'un empilement de grands grains aplatis et les valeurs de la résistance mesurées (10-100 k $\Omega$ ) ne correspondent pas à celles attendues pour un film de composition de VO<sub>2</sub> (~M $\Omega$ ).

Enfin, lorsque le dépôt est arrêté en suivant la règle fixée, soit un arrêt complet du dépôt 2 minutes après le pic maximum (3ème pic) de la dérivée du signal d'oxygène, une image MEB telle que présentée sur la Figure 46b / FR404 est obtenue. Sur cette image, on peut observer des grains joints et bien facettés. La résistance mesurée sur l'échantillon en sortie de réacteur est de l'ordre de 3 à 9 M $\Omega$  qui est bien de l'ordre de grandeur attendu pour un film de composition de VO<sub>2</sub>.



Figure 46 : Image MEB des surfaces des substrats des échantillons : a) FR407, b) FR404 et c) FR414

## 4.2 Contrôle de l'épaisseur du film sur des substrats de SiO2/Si à 625°C

La première partie du projet a d'abord été de prendre en main le dispositif et de parvenir à obtenir des films de VO2 d'épaisseur contrôlée. Ce projet de contrôle de l'épaisseur a débuté avant mon stage. À mon arrivée au LPSC, j'ai donc rejoint une post-doctorante travaillant déjà sur ce projet.

Différentes épaisseurs de VO<sub>2</sub> ont été déposées sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si à une température de consigne de 625 °C, soit une température de substrat estimée à 450 °C. Chaque procédé de dépôt a été arrêté selon la règle fixée à 2 min après l'observation du 3ème pic sur la dérivée du signal optique de l'oxygène. Des épaisseurs de films d'environ 55, 92, 148, 186, 277 et 337 nm ont été obtenues pour des temps métalliques de 2.5, 5, 7.5, 10, 15 et 20 min, respectivement. Le Tableau 11 regroupe les temps caractéristiques (métallique, oxydation et total) et l'épaisseur obtenue pour chaque dépôt réalisé.

Après chaque dépôt, l'échantillon est caractérisé par différentes techniques. Des mesures de résistance en fonction d'un cycle de température (ascendante et descendante) de 300 à 375 K ont été effectuées pour vérifier les propriétés électriques du matériau. Des images MEB de la surface du matériau et en tranche ont été prises afin de déterminer la taille des grains de VO<sub>2</sub> et l'épaisseur du VO<sub>2</sub> déposé. Enfin, un diffractogramme DRX de l'échantillon a été réalisé afin de vérifier la présence du VO<sub>2</sub> dans le film.

Pour plus de clarté dans la présentation des résultats, les caractérisations réalisées sur les échantillons sont séparées en deux séries : la série 1 correspond aux dépôts de faible épaisseur (obtenus pour des temps métalliques de 2.5, 5 et 7.5 min) et la série 2 concerne les dépôts de plus grande épaisseur (obtenus pour des temps métalliques de 10, 15 et 20 min). Cette séparation va permettre de montrer, d'une part, les dépôts de VO<sub>2</sub> ayant de bonnes propriétés électriques telles qu'attendues et, d'autre part, les difficultés rencontrées à obtenir du bon VO<sub>2</sub> lors de la déposition d'une grande épaisseur de VO<sub>2</sub>. Ces résultats permettent également de déterminer le taux de dépôt du VO<sub>2</sub> qui est d'environ 10 nm/min dans les conditions expérimentales précisées dans la section précédente (Section 4.1).

Temps métallique (min)	Temps d'oxydation(min)	Durée totale du dépôt (min)	Épaisseur (nm)
2.5	12.9	15.4	55
5	15	20	92
7.5	13.8	20.3	148
10	16.3	26.3	186
15	18	33	277
20	20	40	337

Tableau 11 : Résumé de la durée de déposition de VO2 ainsi que l'épaisseur mesurée pour chaque échantillon

Sur les images MEB (Figure 47a à 47f), on peut observer une évolution de la taille de grains selon l'épaisseur de la couche de VO2. La taille de grains la plus petite (< 100 nm) est obtenue pour un dépôt de 55 nm d'épaisseur. Pour les dépôts de 92, 148 et 186 nm, la taille de grains est d'environ 200 nm et, enfin, pour les dépôts les plus épais (> 250 nm), la taille de grains peut atteindre 600 nm.



Figure 47 : Image MEB des surfaces des échantillons déposés à 625 °C pour des temps métalliques de : a) 2.5 min ; b) 5 min ; c) 7.5 min ; d) 10 min ; e) 15 min et f) 20 min

#### <u>Série 1</u> :

Nous pouvons maintenant observer les caractérisations réalisées sur la série des dépôts de faible épaisseur. Les mesures de résistivité sur ces échantillons de la série 1 montrent (Figure 48) plusieurs ordres de grandeur de l'hystérésis : ~2.5 décades (entre  $10^{-2}$  et  $10 \Omega$ .cm) pour les couches minces de VO<sub>2</sub> de 55 et 92 nm d'épaisseur, et ~3 décades (entre  $10^{-1}$  et  $10^2 \Omega$ .cm) pour l'échantillon de VO<sub>2</sub> déposé pendant 7.5 min de temps métallique, soit une épaisseur de 148 nm. Il est à noter que ce dernier, plus épais, est plus résistif que ceux d'épaisseur plus fine.

Ces hystérésis sont donc des signatures typiques du dioxyde de vanadium. En effet, sur un cycle de température, le dioxyde de vanadium passe d'un état isolant à état métallique avec un gap de plusieurs ordres de grandeur, dépendant de la qualité de la couche de VO<sub>2</sub>.



Figure 48 : Résistivité de la première série d'échantillons déposés à une température de consigne de 625 °C pour un temps métallique de : a) 2.5 min ; b) 5 min et c) 7.5 min

Les diffractogrammes pris sur ces mêmes échantillons montrent (Figure 49) la signature du  $VO_2$  (M). En effet les pics obtenus sont identifiés comme étant des pics de  $VO_2$  de la référence 00-043-1051 de la base donnée du logiciel HighScore correspondant à du  $VO_2$  (M). Le pic principal du  $VO_2$  monoclinique se trouve à 27.796° et ce pic est présent sur les 3 diffractogrammes de nos échantillons. Toutefois, il est à noter qu'un léger élargissement à la base du pic à 27.8° commence à être visible sur la Figure 49c montrant la caractéristique DRX de l'échantillon de 7.5 min de temps métallique.



Figure 49 : Diffractogrammes de la première série d'échantillons déposés à une température de consigne de 625 °C pour un temps métallique de : a) 2.5 min ; b) 5 min et c) 7.5 min

#### <u>Série 2</u> :

Les caractérisations de la série 2, correspondant aux dépôts de grande épaisseur de VO2, montrent une dégradation des propriétés électriques du dioxyde de vanadium déposé. En effet, la Figure 50 montre des hystérésis de moins en moins bonnes et moins marquées pour les échantillons de 277, 337 et 504 nm d'épaisseur. Par exemple, la Figure 50a montre une hystérésis avec une résistivité encore plus importante (maximum à  $3.10^2 \Omega.cm$ ) que celle de l'échantillon de 148 nm et on retrouve les zones à peu près constantes aux extrémums de la température. Pour la Figure 50b et la Figure 50c, la signature électrique typique du VO2 est perdue. Les échantillons sont aussi très isolants et la valeur minimale de la résistivité de ces échantillons pour trouver une réponse à cette dégradation des propriétés électriques DRX de ces échantillons pour trouver une réponse à cette dégradation des propriétés électriques des couches de grande épaisseur.



Figure 50 : Résistivité de la deuxième série d'échantillons déposés à une température de consigne de 625 °C pour un temps métallique de : a) 10 min ; b) 15 min et c) 20 min

La Figure 51 regroupe les diffractogrammes obtenus sur les échantillons FR412, FR400 et FR398 soit les dépôts de 10, 15 et 20 min de temps métallique.



Figure 51 : Diffractogrammes de la deuxième série d'échantillons déposés à une température de consigne de 625 °C pour un temps métallique de : a) 10 min ; b) 15 min et c) 20 min

On observe un élargissement à la base du pic à 27.8° sur la Figure 51a. Cet élargissement devient de plus en plus important et on observe surtout un dédoublement du pic à mesure que le dépôt devient plus épais. Ce deuxième pic, identifié comme étant du VO2(R), confère la référence utilisée dans la base de donnée du logiciel HighScore qui est 01-071-0565. Le pic principal de VO2(R) se trouve à 27.676°.

Afin d'avoir une meilleure visibilité sur le comportement du pic principal du VO2(M) qui a été identifié sur les résultats DRX, les diffractogrammes de l'ensemble des échantillons de la série 1 et 2 sont superposés dans la Figure 52.



Figure 52 : Comparaison des pics aux alentours de 28° de la caractéristique DRX en fonction de l'épaisseur de VO2

On peut voir de manière plus claire l'élargissement, le décalage vers la gauche et le dédoublement du pic à 27.8° présent initialement à faible épaisseur.

Afin de déterminer l'influence de ce double pic sur la caractéristique électrique, une déconvolution de Lorentz du double pic a été effectuée sur chaque échantillon (Figure 53a à f). Le Tableau 12 résume le pourcentage du pic à gauche, VO<sub>2</sub> (R), et du pic à droite identifié comme étant du VO2(M) pour tous les échantillons. A mesure que le temps métallique augmente, le pourcentage du pic de VO<sub>2</sub> (R) augmente progressivement jusqu'à constituer environ 24% du double pic (Tableau 12). Ce pic de VO<sub>2</sub> (R) se décale peu à peu vers la gauche. A contrario, l'angle 20 du pic de VO<sub>2</sub> (M) augmente avec le temps métallique, et son pourcentage diminue passant de 100% à environ 75.7%. Ces résultats permettent de corréler la dégradation des propriétés du VO<sub>2</sub> lorsque l'épaisseur de VO<sub>2</sub> déposé augmente avec la présence de plus en plus importante du pic de VO<sub>2</sub> rutile.

La présence de la phase rutile VO<sub>2</sub> (R) est donc responsable de la dégradation des propriétés électriques des films qui deviennent très résistifs et sans hystérésis.



Figure 53 : Déconvolution des pics centrés aux alentours de 28° pour les dépôts à 625 °C pour un temps métallique de : a) 2.5 min ; b) 5 min ; c) 7.5 min ; d) 10 min ; e) 15 min et f) 20 min

Temps métallique (min)	Position pic VO <sub>2</sub> (R) (°)	Pourcentage pic VO <sub>2</sub> (R) (%)	Position pic VO <sub>2</sub> (M) (°)	Pourcentage pic VO <sub>2</sub> (M) (%)
2.5			27.927	100
5	27.789	13.7	27.956	86.3
7.5	27.743	14.5	27.958	85.5
10	27.734	18.7	27.960	81.3
15	27.700	20.9	28.035	79.1
20	27.675	24.3	28.045	75.7

Tableau 12 : Résumé des pourcentages et des positions des pics de VO2(R) et VO2(M)

# 4.3 Etude d'optimisation des conditions expérimentales pour dépôt à basse température

L'objectif principal de ce stage étant la diminution de la température de chauffage intentionnel du substrat, cette section présente l'étude et les résultats obtenus pour des procédés réalisés à différentes températures (400, 425, 450, 475 °C) et leur comparaison avec celui obtenu à 625 °C (présenté dans la section 4.2).

Comme la température du substrat joue un rôle important dans la cinétique de formation du VO<sub>2</sub>, on peut s'attendre à ce que l'allure des signaux otiques soit également modifiée. Pour cette raison, une étude des signaux optiques a été préalablement réalisée afin d'identifier le pic marqueur de fin de procédé à basse température, et ce, pour différents temps métalliques.

#### 4.3.1 Analyse de procédé à 475 °C en fonction du temps métallique

Dans cette étude, la température de consigne est fixée à 475 °C (ce qui correspond à environ 400 °C au niveau du substrat) et les temps métalliques choisis sont de 5, 10 et 20 min. Pour observer l'évolution du signal de l'oxygène et de sa dérivée à cette température (475 °C), les dépôts ont été délibérément effectués avec une longue oxydation. Les signaux enregistrés sont présentés sur la Figure 54.



Figure 54 : Évolution de la quantité d'oxygène et sa dérivée en fonction du temps pour une température de consigne de 475 °C et un temps métallique de : a) 20 min ; b) 10 min et c) 5 min

Sur chaque figure, deux barres verticales sont positionnées : la 1<sup>ère</sup> (à gauche) est placée à la fin du temps métallique ; la 2<sup>ème</sup> est positionnée au niveau du dernier pic de la dérivée de l'oxygène (pic d'intérêt pour l'arrêt du procédé de dépôt de composition VO<sub>2</sub>). On peut remarquer sur ces figures que, à l'exception du 1<sup>er</sup> pic (qui pointe le temps métallique), les autres sont moins bien marqués lorsque la durée du temps métallique et, donc, l'épaisseur du film diminuent. Le temps d'arrêt du procédé s'avère être donc plus difficilement identifiable si le pic d'intérêt ne peut

pas être repéré correctement lors du procédé. Malgré cette difficulté, pour continuer notre analyse des procédés à plus basses températures du substrat, la durée du temps métallique sera de 5 min et 10 min. En effet, d'après la section 3.1, les films plus minces (temps métalliques plus courts) sont censés être dépourvus de la phase rutile.

#### 4.3.2 Analyse de procédé à 475 °C et pour 5 et 10 min de temps métallique

Pour une température de consigne de 475 °C, nous cherchons à bien identifier le pic marqueur d'arrêt du procédé pour des temps métalliques courts, 5 min et 10 min.

Etant donné la saturation du signal optique constatée sur les Figure 54a à 54c et les variations irrégulières sur la dérivée du signal de la Figure 54c, le procédé à 5 min de temps métallique a été repris après un changement d'échantillonnage effectué au niveau du spectromètre afin d'obtenir un signal d'oxygène non saturé. Ce procédé a été réalisé pour 3 temps d'arrêt différents, comme il est montré sur la Figure 55.



Figure 55 : Évolution de l'oxygène et de sa dérivée en fonction du temps pour une température de consigne de 475 °C et une oxydation de : a) 11.15 min ; b) 13.8 min et c) 23.3 min

Les images MEB correspondant à ces échantillons sont présentées sur la Figure 56. Les deux premiers échantillons (11.5 et 13.8 min d'oxydation) ont un aspect métallique avec des grains qui ne sont pas bien formés (Figure 56a et Figure 56b). Par contre, pour l'échantillon à 23.3 min d'oxydation, de petits grains distinctifs peuvent être observés (Figure 56c). Dans les conditions d'un procédé à 625 °C pour un même temps métallique de 5 min, la taille de grains de VO2 était en moyenne de 200 nm. Ici, dans les mêmes conditions mais à plus basse température, la taille moyenne de grains est d'environ 90 nm.



Figure 56 : Micrographies de surface des échantillons : a) 11.15 min (FR422) ; b) 13.8min (FR423) et c) 23.3 min (FR424)

Les résistances mesurées avec un ohmmètre sur les substrats lorsqu'ils ont été extraits de l'enceinte correspondent respectivement à 150  $\Omega$ , 220  $\Omega$  et 1.7 M $\Omega$ . Ces valeurs confirment le caractère métallique des 2 premiers échantillons (à 11.15 et 13.8 min d'oxydation) et indique la présence du VO<sub>2</sub> dans le 3ème (23.3 min).

Pour mémoire, le dépôt de VO<sub>2</sub> obtenu à 625 °C, présentait une résistance de 5 M $\Omega$ . Pour une résistance ~400  $\Omega$ , la couche mince correspondait à du VO<sub>x</sub> avec x<2 et pour des valeurs de 10 à 100 k $\Omega$ , la couche mince correspondait à du VO<sub>x</sub> avec x>2.

Malheureusement les mesures de résistivité en fonction du temps et RDX pour ces échantillons n'ont pas pu être réalisées pendant ce court stage de 2 mois et demi. Toutefois, de cette étude, on en déduit que pour atteindre le pic marqué d'arrêt de procédé (le 3<sup>ème</sup> pic), il faut que le signal enregistre et dépasse bien la « bosse » notée comme 2<sup>ème</sup> pic. Le 3<sup>ème</sup> pic est ici obtenu à ~22 min (Figure 55c) et non pas à 17 min (Figure 55b) comme on pourrait le croire lors du déroulement du procédé. A titre de comparaison, pour un procédé à 625 °C et 5 min de temps métallique le temps pour atteindre ce même pic est d'environ 15.7 min. La cinétique de formation du VO2 à plus haute température est donc plus rapide qu'à basse température, il faut donc plus de temps pour que le VO2 se cristallise à basse température.

Etant donné la petite taille de grains (< 100 nm) et la valeur de la résistance (1.7 M $\Omega$ ), la question de la poursuite du procédé au-delà des 2 minutes après le 3<sup>ème</sup> pic se pose. Des tests supplémentaires doivent être effectués pour voir si, en augmentant ce temps de 2 minutes, la cristallisation et la taille des grains peuvent être améliorées, mais sans passer à un état de suroxydation.

Comme les procédés à 10 min de temps métallique (~186 nm d'épaisseur) ont donné des films d'assez bonne qualité pour une température de consigne de 625 °C (voir Figure 47d, Figure

50a et Figure 52), ce procédé a été repris pour 475 °C. Le signal optique mesuré simultanément avec différents moyennages des valeurs, la morphologie, la résistivité et le diffractogramme de l'échantillon réalisé (FR426) sont regroupés sur la Figure 57. Comme pour le procédé à 5 min de temps métallique, sur la Figure 57 on peut noter la présence du 4<sup>ème</sup> pic (à ~30 min) bien après la « bosse » qui s'étale de 12 à 27 minutes. Avec un arrêt du procédé à 2 min après le 3<sup>ème</sup> pic, le film obtenu est composé majoritairement du VO2(M) sans présence de la phase VO2(R). Malgré les deux pics (autour de 20°) d'une autre phase non identifiée, le film présente une hystérésis de plus de 3 décades en résistivité. Néanmoins, la taille du grain et sa morphologie ne sont pas tout fait comme les grains obtenus à 625°C (Figure 47 d), mais on observe bien des grains séparés se distinguant les uns des autres.



Figure 57 : Résultats du signal de spectroscopie optique et des caractérisations effectuées sur l'échantillon FR426 (Temps métallique : 10 min, 475 °C)

## 4.3.3 Analyse de procédé à différentes températures du substrat et à 5 min de temps métallique

Cette section présente une investigation rapide du procédé à 5 min de temps métallique à des températures de consigne inférieures à 475°C : 450°C, 425°C et 400°C. Les dérivées des signaux optiques sont présentées sur la Figure 58. A titre de comparaison, les signaux obtenus à 475 et 625 °C sont ajoutés sur cette même figure.



Figure 58 : Compilation des signaux d'oxygène dérivés en fonction du temps pour l'étude basée sur la variation de la température de consigne

Sur la Figure 58, on observe clairement une dégradation du signal à mesure que la température de consigne de dépôt est diminuée. Toutefois, pour le temps d'arrêt du procédé, choisi plus par rapport au temps du procédé à 475 °C que par rapport à un 3<sup>ème</sup> pic (difficilement détectable lors du procédé), les mesures de résistance prouvent (Figure 59) la présence du VO2 dans les films. Pour l'échantillon à 400 °C le matériau est plus conducteur et l'écart dans les valeurs de résistance diminue. Ces premiers résultats sont très encourageants et les procédés à basse température méritent d'être continués pour mieux identifier le temps d'arrêt du procédé.



Figure 59 : Hystérésis de résistance des échantillons : a) FR418 ; b) FR419 et c) FR420

## 4.3.4 Essais préliminaires de dépôt sur des substrats de Kapton à 475 °C et 625 °C et 10 min de temps métallique

Suite à l'étude du procédé à 475 °C et 10 min de temps métallique sur SiO2/Si, présentée dans la section 3.2.2, nous avons décidé d'effectuer les premiers tests sur Kapton pour ces deux paramètres.

Du point de vue du procédé, une étape supplémentaire est nécessaire pour les dépôts sur du Kapton. Celle-ci consiste en un préchauffage du substrat, généralement réalisé la veille du dépôt. Cette étape permet le dégazage du Kapton et la préparation du substrat aux conditions de dépôt. Pendant ce préchauffage, le substrat est chauffé en présence d'argon jusqu'à atteindre la valeur de température utilisée pour le dépôt. Une fois à la température voulue, les sources microondes sont enclenchées. Après 15 min, le porte-substrat est descendu pour vérifier l'état du substrat à travers le hublot du sas. Le porte-substrat est ensuite remonté dans la chambre principale et la RF est enclenchée pendant 15 min. Quand le procédé est terminé, toutes les sources sont éteintes ainsi que le chauffage et le substrat est refroidi en présence d'argon.

#### Configuration 1 :

Dans cette première configuration, deux morceaux de Kapton de différentes épaisseurs ont été fixés au centre d'une gaufre de SiO<sub>2</sub>/Si à l'aide de scotch Kapton. Ensuite, un préchauffage du substrat a été opéré.

Pour ce premier dépôt sur Kapton, la valeur de résistance mesurée avec le multimètre est d'environ 400  $\Omega$  en sortie. Cette valeur de résistance correspond à du VO<sub>x</sub> avec x < 2. La signature typique du signal de la dérivée de l'oxygène qu'on est censé obtenir pour du VO<sub>2</sub> n'apparaît pas clairement (Figure 30). De plus, le signal qu'on voit correspond surtout à ce qui est présent sur la gaufre de SiO<sub>2</sub>/Si qu'on a utilisée en tant que support pour fixer les morceaux de Kapton du fait de la valeur de résistance mesurée sur le SiO<sub>2</sub> (1 M $\Omega$ ).



Figure 60 : Évolution de l'oxygène et sa dérivée en fonction du temps (mesurée pour différentes valeurs de moyennage) pour un dépôt de VO<sub>2</sub> sur Kapton (température de consigne : 475 °C, temps métallique : 10 min)

#### Configuration 2:

Dans la configuration 2 un autre morceau de Kapton, échantillon de référence, est collé sur la gaufre à côté des autres morceaux de Kapton. Des caractérisations MEB et DRX pourront être réalisées sur ce morceau. Cette fois-ci ce qui a été utilisé pour fixer les morceaux de Kapton est du scotch double face en carbone. Des dépôts à 475°C et 625°C ont été effectués dans cette configuration.



Figure 61 : Évolution de la quantité d'oxygène et sa dérivée en fonction du temps (mesurée pour différentes valeurs de moyennage) pour un dépôt de VO2 sur Kapton pour un temps métallique de 10 min : a) T= 475 °C, temps d'oxydation = 22.6 min; b) T= 475 °C, temps d'oxydation = 33.5 min; c) T= 625 °C, temps d'oxydation = 16.8 min

La Figure 61a et la Figure 61b correspondent aux résultats des signaux d'oxygène et leur dérivée obtenus pour des dépôts de 475 °C et un temps d'oxydation de 22.6 min et 33.5 min, respectivement. La résistance pour le premier dépôt sur les morceaux de Kapton est de 400 Ω. C'est pourquoi le dépôt a été réitéré avec un temps d'oxydation plus long et dans les mêmes

conditions, la résistance mesurée pour ce deuxième dépôt est de 20 k $\Omega$ . Ces valeurs de résistances ne sont pas suffisantes.

Le troisième dépôt est réalisé à une température de 625 °C pour faciliter la croissance, la cristallisation du VO<sub>2</sub> sur le film. Les signaux présents sur la Figure 61c montrent une signature proche du VO<sub>2</sub> avec un pic possédant une forte intensité vers la fin du signal qu'on obtient habituellement sur du SiO<sub>2</sub>/Si à 625 °C (confère Figure 44b). Néanmoins, une fois de plus la valeur de résistance mesurée en sortie est seulement de 200  $\Omega$ .

#### Configuration 3 :

Dans la configuration 3, une feuille de Kapton est fixée sur un substrat de cuivre polie utilisé comme support et l'ensemble est fixé à l'aide d'un dispositif à vis. De cette manière, le signal qui sera mesuré pendant le processus de déposition correspondra à ce qui a principalement été déposé sur le Kapton.

La Figure 62a correspond au dépôt effectué à 475 °C dans la configuration 3. Les signaux d'oxygène dérivés ne montrent pas de  $3^{eme}$  pic maximum à la fin du signal et la valeur de résistance mesurée en sortie de réacteur après dépôt est de seulement 400  $\Omega$ . Cela ne correspond pas à du VO<sub>2</sub>. La Figure 62b correspond aux résultats obtenus pour un dépôt à 625 °C, on peut voir à la fin du signal une dernier bosse se former, c'est peut-être le point d'inflexion qu'on recherche sur le signal et qui est typique du VO<sub>2</sub>, qu'on obtient à 625 °C sur SiO2/Si. Le dépôt a donc été arrêté prématurément. La valeur de résistance mesurée en sortie est de 500  $\Omega$ .



Figure 62 : Évolution de la quantité d'oxygène et sa dérivée en fonction du temps (mesurée pour différentes valeurs de moyennage) pour un dépôt de VO<sub>2</sub> sur Kapton pour un temps métallique de 10 min et une température de : a) 475 °C et b) 625 °C

Au vu du dernier résultat qui est plutôt encourageant, il serait intéressant de renouveler un dépôt avec les mêmes conditions expérimentales, excepté le temps d'oxydation qui doit être plus long avant de voir apparaître cette troisième bosse.

#### Remarque :

Ces dépôts effectués sur Kapton n'ont pas pu être caractérisés par mesure 4 pointes, MEB ou DRX par manque de temps ou indisponibilité de l'appareil de caractérisation. Seule une valeur de résistance mesurée au ohmmètre sur chaque morceau de Kapton en sortie du réacteur après dépôt a été effectué. On s'est donc appuyé sur cette seule valeur de résistance pour déterminer si le matériau déposé sur le Kapton dans les différentes configurations était du VO<sub>2</sub> ou non. La forme du signal de l'oxygène et sa dérivée a aussi été utilisée comme moyen de déterminer si le matériau correspond bien à du VO<sub>2</sub>, mais dans certaines configurations, les configurations 1 et 2, le signal reflète surtout ce qui a été obtenu sur le SiO<sub>2</sub>/Si qui est utilisé comme support. Ce n'est peut-être pas suffisant, c'est pourquoi effectuer des mesures de résistance en fonction de la température sur tous ces échantillons permettra d'avoir un meilleur avis sur la nature du matériau déposé.

## 4.4 Effet de la polarisation du substrat

Dans la section 4.2 nous avons noté la dégradation des propriétés électriques du VO<sub>2</sub> dues à la présence de la phase rutile dans les échantillons à temps métallique supérieur à 7.5 min, soit des épaisseurs de films supérieures à 148 nm. Dans cette section, nous présentons l'étude effectuée sur un procédé à 20 min, puis à 10 min, de temps métallique avec 3 polarisations de substrat différentes : 0, -10 et -20 V. L'objectif est d'examiner la suppression ou non de la phase rutile par une assistance ionique du dépôt plus conséquente et son effet sur les propriétés du VO<sub>2</sub>.

Les dépôts ont été réalisés, dans un premier temps, pour une température de consigne de 625 °C (~450 °C au niveau du substrat) et, ensuite, pour une température de consigne réduite à 475 °C (~400 °C au niveau du substrat).

## 4.4.1 Procédé à 625 °C et 20 min de temps métallique

Chaque procédé réalisé avec 0V, -10V et -20V de polarisation a été arrêté selon la règle établie, soit deux minutes après le troisième pic présent sur la dérivée du signal optique de l'oxygène. Les images MEB des films obtenus, présentées sur la Figure 63, montrent bien une régression de la taille des grains à mesure que la tension de polarisation du substrat est augmentée (en valeur absolue). Les valeurs sont indiquées dans le Tableau 13 : la taille des grains passe de 600 nm pour 0 V de polarisation à 220 nm pour -20 V.



Figure 63 : Image MEB de la surface des substrats des échantillons déposés à 625 °C pour un temps métallique de 20 min et une tension de polarisation de : a) 0 V (FR398) ; b) -10 V (FR403) et c) -20 V (FR429)

Tension de polarisation du substrat (V)	Taille des grains de VO2 (nm)	
0	600	
-10	350	
-20	220	

Tableau 13 : Récapitulatif de la taille du grain de VO2 pour les échantillons polarisés à 0, -10 et -20 V



Figure 64 : Hystérésis de résistivité des échantillons de VO<sub>2</sub> déposés pour une tension de polarisation de : a) 0 V ; b) -10 V et c) -20 V

L'effet de la polarisation est aussi constaté sur les propriétés électriques de ces 3 échantillons (FR398 pour 0V, FR403 pour -10 V et FR429 pour -20 V), comme il est montré sur la Figure 64. La résistivité du film à 0 V de polarisation est d'environ de  $10^2 - 10^3 \Omega$ .cm et diminue à  $10^1 - 10^2 \Omega$ .cm pour celui réalisé avec -10V de polarisation. Une hystérésis conforme à ce qui est attendu d'un bon VO2, avec plusieurs décades de résistivité, n'est obtenue que pour le film réalisé avec -20 V de polarisation. Cette amélioration nette des propriétés électriques pourrait être corrélée au changement de la microstructure du film (augmentation de la densité des joints de grains), mais en premier lieu à la composition du film. La tension de polarisation a donc bien un impact sur la qualité du film déposé. On a une nette amélioration des propriétés électriques de la couche de VO<sub>2</sub>.

Les diffractogrammes DRX des échantillons à 0 V (FR398) et à -10 V (FR403) ont pu être réalisés, mais, par manque de disponibilité de l'appareil, l'échantillon à -20 V (FR429) n'a pas pu

être caractérisé. La comparaison de ces 3 échantillons n'est donc malheureusement pas possible. Néanmoins, sur les diffractogrammes des deux échantillons on peut observer la présence de la phase rutile et une évolution du double pic correspondant à la phase mixte de  $VO_2(M)$  et  $VO_2(R)$ .



Figure 65 : Diffractogrammes des échantillons de VO<sub>2</sub> déposés pour une tension de polarisation de : a) 0 V ; b) -10 V et c) 0 et -10 V (zoom sur le double pic)

La déconvolution du signal aux alentours du pic à 28° et l'intégration des pics constituants ne montrent pas une diminution relative de la phase rutile par rapport à la phase monoclinique lorsque le potentiel passe de 0 V à -10 V mais montre plutôt un faible décalage du pic de VO2(R) vers la droite et du pic de VO2(M) vers la gauche. Il faudrait effectuer une caractérisation DRX de l'échantillon à -20 V et observer si la polarisation à -20 V permet d'augmenter les décalages du double-pic jusqu'à peut-être former un seul pic de VO2(M).



Figure 66 : Déconvolution des pics centrés aux alentours de 28° pour les dépôts à 625 °C pour une tension de polarisation de : a) 0 V et b) -10 V

Tension de polarisation	Position pic VO <sub>2</sub> (R) (°)	Pourcentage (%)	Position pic VO <sub>2</sub> (M) (°)	Pourcentage (%)
0V	27.68	20.58	28.05	79.42
-10V	27.69	28.42	28.02	71.58

Tableau 14 : Résumé des pourcentages et des positions des pics de VO2(R) et VO2(M)

## 4.4.2 Procédé à 475 °C et 20 min de temps métallique

Cette fois-ci, l'étude de la polarisation du substrat porte sur le dépôt de VO<sub>2</sub> à plus basse température (475 °C pour la consigne), mais à temps métallique maintenu à 20 min. Comme attendu, la polarisation du substrat à 0, -10 et -20 V a un effet évident sur les propriétés des films, aussi bien microstructurales, que électriques.





Tout d'abord, les micrographies de surface des échantillons montrent, pour ce procédé à plus basse température, un changement de la forme des grains (Figure 67) avec la polarisation du substrat. Par contre, les mesures de résistance montrent (Figure 68) que les trois échantillons possèdent de bonnes propriétés électriques. En effet, des hystérésis de plus de 3 décades sont observées pour les 3 échantillons ce qui signifie que, contrairement au dépôt à 625 °C (450 °C de température de substrat), la phase rutile n'est pas présente lorsque la température est diminuée à 425 °C (soir 400 °C pour le substrat), bien que le temps métallique soit le même (20 min). Par contre, un abaissement de la température de transition est observé : 66 °C pour 0 V, 65 °C pour -10 V et 62 °C pour - 20 V. Cette modification est en lien avec la microstructure (forme et taille des grains) du film.



Figure 68 : Hystérésis de résistance des échantillons de  $VO_2$  déposés pour un temps métallique de 20 min et pour une tension de polarisation de 0 V, -10 V et -20 V

#### 4.4.3 Procédé à 475 °C et 10 min de temps métallique

Enfin, la dernière étude de la polarisation du substrat porte sur le dépôt de VO<sub>2</sub> à basse température (475 °C pour la consigne), mais à un temps métallique maintenu à 10 min.

L'étude présentée dans la section 4.3.2 a montré que le dépôt à cette température et pour 10 min de temps métallique est dépourvu de la phase rutile (voir Figure 57), mais qu'une phase résiduelle subsiste (pics non-identifiés sur le diffractogramme). L'objectif de cette section est de vérifier l'effet de la polarisation sur la microstructure et la composition du film.



Figure 69 : Image MEB de la surface des substrats des échantillons déposés à 475 °C pour un temps métallique de 10 min et une tension de polarisation de : a) 0 V (FR426) et b) -10 V (FR427)

Tout d'abord, les micrographies de surface des échantillons montrent un changement de la forme des grains (Figure 69) avec la polarisation du substrat. Les mesures de résistivité montrent (Figure 70) également de bonnes propriétés électriques, avec 3 ordres de grandeur de

l'hystérésis et un léger décalage de la température de transition : de 64 °C pour 0 V et 65 °C pour - 10 V.



Figure 70 : Hystérésis de résistivité des échantillons de VO<sub>2</sub> déposés pour une tension de polarisation de 0 V et -10 V

Les diffractogrammes (Figure 71 a et b) montrent un pic centré à 27.98° et 27.97° pour les substrats polarisés à 0 et -10 V qui correspondent à la phase VO<sub>2</sub>(M). Par contre, l'intensité des deux pics situés autour de 20° correspondant à des phases résiduelles (non-identifiées) a diminuée pour -10 V de polarisation. En conclusion, une assistance ionique lors du procédé permet d'améliorer la microstructure et, donc, les propriétés électriques du film.



Figure 71 : Diffractogrammes des échantillons de VO2 déposés pour une tension de polarisation de : a) 0 V ; b) -10 V

## 5 Conclusion

La première partie du projet s'est déroulée en plusieurs étapes : études d'optimisation pour la synthèse de VO<sub>2</sub> sur les substrats de cuivre et d'aluminium ; caractérisation des couches de VO<sub>2</sub> à l'aide de divers procédés de diagnostic ; travail d'optimisation des paramètres de dopage pour le dopage électrochimique des échantillons de VO<sub>2</sub>/Cu et VO<sub>2</sub>/Al et caractérisation de ces échantillons dopés au lithium. L'obtention du dioxyde vanadium sur les matériaux choisis a nécessité un long travail d'optimisation dû à la difficulté d'obtenir du dioxyde de vanadium sur le cuivre. Du fait de la facilité à déposer du VO<sub>2</sub> sur l'aluminium par dépôt par ablation laser, cette technique de synthèse de couches minces a été privilégiée au début des expériences pour le dépôt de VO<sub>2</sub> sur cuivre. On a aussi déposé des couches minces intermédiaires afin de protéger la feuille de cuivre de l'oxydation et favoriser la croissance du VO<sub>2</sub>. Au final, le procédé permettant l'obtention du VO<sub>2</sub> sur feuille de cuivre consiste à faire un premier dépôt d'une couche de VN par sputtering suivi de son oxydation. Différents procédés tels que l'XPS (Figure 25), DRX (Figure 22) et spectroscopie Raman (Figure 30, Figure 35) ont montré la présence de VO<sub>2</sub> sur les échantillons. La caractérisation du VO2 a indiqué des changements de propriétés optiques (Figure 26) et une transition de phase aux alentours de 75°C.

Concernant le dopage, un taux de scan bas a été choisi car on a voulu laisser le temps aux ions de Li+ de s'insérer dans nos échantillons. Le cycle de lithiation a été arrêté à 0.5 cycle car c'est juste après le cycle de charge que le lithium est encore dans l'échantillon, de ce fait on peut alors enlever l'échantillon du dispositif de dopage électrochimique et caractériser l'échantillon dopé au lithium. Les résultats de caractérisation des échantillons ont montré des changements de fréquence et des élargissements dans les spectres Raman (Figure 30, Figure 31) montrant l'ajout de lithium dans la structure du VO<sub>2</sub> [51]. Les résultats d'ERD (Figure 38) et XPS (Figure 43a)) montrent bel et bien que le lithium est présent dans les échantillons de VO<sub>2</sub> déposés sur la feuille d'aluminium. Cependant, il est fort possible que les composés utilisés lors du dopage soient restés dans l'échantillon dopé (Figure 43b). Concernant la qualité du VO<sub>2</sub>, le dopage au lithium apporte effectivement des changements dans ses propriétés optiques (Figure 36). La réflectance ayant beaucoup diminuée après le dopage, le VO<sub>2</sub> semble être devenu métallique.

Pour aller plus loin, il faudrait s'intéresser au calcul de DFT (Density Functional Theory) afin de prédire par exemple quels paramètres à optimiser pour le dopage du VO<sub>2</sub> au lithium afin que la batterie possède de meilleures performances. Il faudrait également revoir le processus de dopage afin de limiter la présence de fluor et de phosphore dans l'échantillon dopé puisque seul

l'effet du dopage au lithium, et non pas celui d'un ensemble de plusieurs composés, qui nous intéresse.

Concernant le projet réalisé au LPSC, une étude sur le contrôle de l'épaisseur de dioxyde de vanadium déposée par pulvérisation réactive assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire à une température de 625 °C (soit 450 °C de température de substrat) a d'abord été effectuée. Les résultats des caractérisations ont montré d'excellentes propriétés électriques à faible épaisseur mais à mesure que la couche de VO<sub>2</sub> déposé est plus épaisse, le substrat devient plus résistif et la signature électrique typique du dioxyde de vanadium est perdue. Un grossissement dans la taille des grains est aussi remarqué. Les diffractogrammes DRX ont montré un dédoublement et un décalage du pic caractéristique du VO<sub>2</sub>(M) qui se trouvent à environ 27.8° à mesure que l'épaisseur du matériau déposé devient plus importante. Ce deuxième pic a été identifié comme étant du VO<sub>2</sub>(R). Ce pic semble être à l'origine de la détérioration des propriétés électriques des dépôts de forte épaisseur.

Afin de régler ce problème, l'effet de la polarisation du substrat sur les propriétés du VO<sub>2</sub> déposé a été étudié pendant mon stage. Des couches de VO<sub>2</sub> ont été déposées pour une température de consigne de 625 °C et une tension de polarisation de 0 V, -10 V et -20 V a été appliquée au substrat pendant le procédé. Après caractérisation, il a été montré qu'une polarisation du substrat à -20 V permet d'améliorer les propriétés électriques de la couche de VO<sub>2</sub>. En effet, une hystérésis de la résistance typique du dioxyde de vanadium est retrouvée grâce à l'application d'une tension de polarisation de -20 V. Pour aller plus loin, il serait intéressant d'obtenir la caractéristique DRX de ce même échantillon pour observer si le pic VO<sub>2</sub>(R) a bien disparu ou s'est résorbé.

Enfin, une optimisation des conditions expérimentales pour le dépôt de  $VO_2$  à basse température a été entreprise. Après l'optimisation de la durée de pulvérisation des cibles de vanadium (temps métallique), de la température du substrat et du temps d'arrêt du procédé, des dépôts de  $VO_2$  à 400 °C ont été obtenus avec succès.

Les dépôts de VO<sub>2</sub> sur Kapton n'ont quant à eux pas été réussis mais il est à noter que les mesures de résistance sur ces échantillons n'ont pas pu être réalisées par manque de temps ou à cause de l'indisponibilité de l'appareil. De plus, le dernier dépôt semble être le plus prometteur (cf Figure 62b). Il a malheureusement été stoppé prématurément. Pour aller plus loin, il faudrait donc faire les mesures de résistances qui n'ont pas été prises pendant la durée de mon stage et refaire le dernier dépôt dans les mêmes conditions mais avec un temps d'oxydation plus long.

## **6 BIBLIOGRAPHIE**

[1] J.M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414 (2001), pp. 359-367

[2] Whittingham, M. S. Electrochemical energy storage and intercalation chemistry. *Science* **192**, 1226 (1976).

[3] Murphy, D. W., DiSalvo, F. J., Carides, J. N. & Waszczak, J. V. Topochemical reactions of rutile related structures with lithium. *Mat. Res. Bull.* **13**, 1395–1402 (1978).

[4] Lazzari, M. & Scrosati, B. A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **127**, 773–774 (1980).

[5] R. Borah, F.R. Hughson, J. Johnston, T. Nann, On battery materials and methods, Materials Today Advances, Volume 6, 2020, 100046

[6] R. Yazami and Ph. Touzain, J. Power Sources, 1983, 9, 365-371

[7] Lee, J.T.; Chu, Y.J.; Peng, X.W.; Wang, F.M.; Yang, C.R.; Li, C.C. A novel and efficient waterbased composite binder for LiCoO2 cathodes in lithium-ion batteries. J. Power Sources 2007, 173, 985–989.

[8] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, LixCoO2 (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density, Materials Research Bulletin, Volume 15, Issue 6, 1980, Pages 783-789

[9] Li, H.; Zhou, H. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: Present and future. Chem. Commun. 2012, 48, 1201–1217.

[10] D. McNulty, D. N. Buckley and C. O'dwyer, Synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide materials and structures as Li-ion battery positive electrodes, J. Power Sources, 2014, 267(4), 831–873

[11] Lee, J.T.; Chu, Y.J.; Peng, X.W.; Wang, F.M.; Yang, C.R.; Li, C.C. A novel and efficient waterbased composite binder for LiCoO2 cathodes in lithium-ion batteries. J. Power Sources 2007, 173, 985–989.

[12] Aurbach, D. Review of selected electrode solution interactions which determine the performance of Li and Li-ion batteries. *J. Power Sources* **89**, 206–218 (2000).

[13] Yamei et al., Core-shell VO2@TiO2 nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings, Scientific reports, (2013), **3**, 1370

[14] Haverkort, M. W. et al. Orbital-Assisted Metal-Insulator Transition in VO2. Phys. Rev. Lett.95, 196404 (2005)

[15] Kim, H.-T. *et al.* Monoclinic and Correlated Metal Phase in VO<sub>2</sub> as Evidence of the Mott Transition: Coherent Phonon Analysis. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266401 (2006)

[16] Brückner, W. *et al.* Phase transitions and semiconductor-metal transition in V<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Single Crystals. *phys. status solidi A* **38**, 93–102 (1976)

[17] M.S. R. Khan et al, Electrochromism and thermochromism of Li<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> thin films, *Journal of Applied Physics* **69**, 3231 (1991)

[18] C. Leroux, G. Nihoul, G. Van TendelooFrom VO<sub>2</sub>(B) to VO<sub>2</sub>(R): theoretical structures of VO<sub>2</sub> polymorphs and in situ electron microscopy, Phys. Rev. B, **57** (1998), pp. 5111-5121

[19] C.G. Granqvist, P.C. Lansaker, N.R. Mlyuka, G.A. Niklasson, E. Avendano, Progress in chromogenics: new results for electrochromic and thermochromic materials and devices, Sol. Energ. Mat. Sol. C 93 (2009) 2032–2039.

[20] 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 VO2 thin films, Appl. Phys. Lett. 87 (2005).

[21] J.Y. Suh, R. Lopez, L.C. Feldman, R.F. Haglund, Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO2 nanoparticles and thin films, J.Appl. Phys. 96 (2004) 1209–1213.

[22] H. Zhang, L. Zhang, D. Mukherjee, Y. Zheng, R. Haislmaier, N. Alem, R. Engel-Herbert, Wafer-scale growth of VO2 thin films using a combinatorial approach, Nat. Commun. 6 (2015) 8475.

[23] H. Zhang, C. Eaton, H. Ye, R. Engel-Herbert, Phase stabilization of VO2 thin films in high vacuum, J. Appl. Phys. 118 (2015) 185306.

[24] Guo *et al*, Low temperature fabrication of thermochromic VO2 thin films by low-pressure chemical vapor deposition, RSC Adv., (2017), 7, 10798

[25] Petnikota, S., Chua, R., Zhou, Y. *et al.* Amorphous Vanadium Oxide Thin Films as Stable Performing Cathodes of Lithium and Sodium-Ion Batteries. *Nanoscale Res Lett* **13**, 363 (2018).

[26] S. Zhang, Y. Li, C. Wu, F. Zheng, Y. Xie Novel flowerlike metastable vanadium dioxide (B) micronanostructures: facile synthesis and application in aqueous lithium ion batteries, J. Phys. Chem. C, **113** (2009), pp. 15058-15067.

[27] G Ren, R Zhang, Z Fan, VO2 nanoparticles on edge oriented graphene foam for high rate lithium ion batteries and supercapacitors, Applied Surface Science 441, 466-473.

[28] Robert Eason. Pulsed Laser Deposition of thin films. Wiley, 2007.

[29] A. Lacoste, T. Lagarde, S. Béchu, Y. Arnal, and J. Pelletier. Multi-dipolar plasmas for uniform processing: physics, design and performance. Plasma Sources Science and Technology, 2002.

[30] Codrin Prahoveanu. Mg2Si, Mg2(Si,Sn) and diffusion barriers deposited as thin films by microwave plasma-assisted co-sputtering for automotive thermoelectric applications. Materials. Université Grenoble Alpes, (2015).

[31] Médard, Jérôme. 2007. « Réalisation de dépôts d'alliages Er-Ni par PAPVD. » Rapport de stage de Master, Laboratoire de physique subatomique et cosmologie.

[32] B. Sulochanadevi, Structure and Regulation of Yeast Glycogen Synthase, thesis, (2010).

[33] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, and R. D.Gryse, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom135, **1**67(2004).

[34] F. M. Smits, *Measurement of sheet resistivities with the four-point probe*, Bell Syst. Tech.J. 37, **711** (1958)

[35] Marturi, Naresh. (2013). *Vision and visual servoing for nanomanipulation and nanocharacterization in scanning electron microscope*.

[36] G. A. Niklasson et al, *«Thermochromic vanadium oxide thin films : Electronic and optical properties»*, J. Phys. : Conf. Ser., 559 012001 (2014)

[37] Ruchita S. Das, Y.K. Agrawal, Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications, Vibrational Spectroscopy, Volume 57, Issue 2, 2011, Pages 163-176

[38] John R. Ferraro, Introductory Raman Spectroscopy, United Kingdom, Academic Press, 2003

[39] Ying Huang, Dongping Zhang, Yi Liu, Jingcheng Jin, Yu Yang, Tao Chen, Huan Guan, Ping Fan, Weizhong Lv, *Phase transition analysis of thermochromic VO2 thin films by temperature-*

*dependent Raman scattering and ellipsometry*, Applied Surface Science, Volume 456, 2018, Pages 545-551

[40] P. Schilbe, D. Maurer, *Lattice dynamics in VO2 near the metal-insulator transition*, Mater. Sci. Eng., A, 370 (1) (2004), pp. 449-452

[41] B.Y. Qu, H.Y. He, B.C. Pan, *The dynamical process of the phase transition from VO2(M) to VO2(R)*, J. Appl. Phys., 110 (11) (2011), p. 113517

[42] David D. Cohen, Roger Bird, Nick Dytlewski, Rainer Siegele, Ion Beams for Material Analysis, Editor(s): Robert A. Meyers, Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), Academic Press, 2003, Pages 55-63

[43] Freddy Adams, Carlo Barbante, Chapter 8 - Particle-Based Imaging Techniques, Editor(s):Freddy Adams, Carlo Barbante, Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier, Volume 69, 2015,Pages 315-337

[44] M. Chicoine et al., *Oxy-nitrides characterization with a new ERD-TOF system*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 406, Part A, 2017, Pages 112-114

[45] Shi, Q.W.; Huang, W.X.; Xu, Y. J.; Zhang, Y. X.; Yue, F.; Quiao, S.; Zheng, S.P.; Yan, J. Z.; J. Phys. D: Appl. Phys., 2012, 45, 385302

[46] Vernadou et al., Amorphous thermochromic VO2 coatings grown by APCVD at low temperatures, December 2014, Advanced Materials Letters 6(7):660-663

[47] C.Marini, E.Arcangeletti, D.DiCastro, L.Baldassare, A.Perucchi, S.Lupi, L.Malavasi, L.Boeri, E.Pomjakushina, K.Conder, P.Postorino, *Optical properties of V1-xCrxO2 compounds under high pressure*, Phys.Rev.B 77 (2008) 235111.]

[48] Srivastava, R. & Chase, L. *Raman Spectrum of Semiconducting and Metallic VO2*. Phys. Rev. Lett. 27, 727 (1971).

[49] Schilbe, P. Raman scattering in VO2. Phys. B: Condensed Matter 316, 600-602 (2002).

[50] Manning T.D., Parkin I.P., Pemble M. E., Sheel D, Vernardou D., Chem. Mater., 2004, 16, 744.

[51] A. K. Yadav and P. Singh, *A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy*, RSC Adv., 2015, 5, 67583 –67609

[52] Okimura et al, *Temperature-dependent Raman and ultraviolet photoelectron spectroscopy studies on phase transition behavior of VO2 films with M1 and M2 phases*, Journal of Applied Physics **115**, 153501 (2014)

[53] D. Troy. P. Manning; Ivan, † Parkin, E. Martyn, a Pemble; David Sheel, D. Vernardou‡, *Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide*. ChemInform 35, 744–749 (2004)

[54] X. Wu, Z. Wu, H. Zhang, R. Niu, Q. He, C. Ji, J. Wang, Y. Jiang, *Enhancement of VO2 thermochromic properties by Si doping*. Surf. Coat. Technol. 276, 248–253 (2015)

[55] Z. Zhang, F. Zuo, C. Wan, A. Dutta, J. Kim, J. Rensberg, R. Naw-rodt, H.H. Park, T.J. Larrabee, X. Guan, Y. Zhou, S.M. Prokes, C. Ronning, V.M. Shalaev, A. Boltasseva, M.A. Kats, S. Ramana-than, *Evolution of metallicity in vanadium dioxide by creation of oxygen vacancies*. Phys. Rev. Appl. 2017, 7

[56] Eyert, V. *The metal-insulator transitions of VO2: A band theoretical approach*. Ann. Phys. (Leipzig) **11**, 650–702 (2002).

[57] Basu, R., Sardar, M., Bera, S., Magudapathy, P. & Dhara, S. *The role of 1-D finite size Heisenberg chains in increasing the metal to insulator transition temperature in hole rich VO2.* Nanoscale 9, 6537 (2017)

[58] Shi, Q.W.; Huang, W.X.; Xu, Y. J.; Zhang, Y. X.; Yue, F.; Quiao, S.; Zheng, S.P.; Yan, J. Z.; J. Phys. D: Appl. Phys., 2012, 45, 385302

[59] Chouteau, Simon. 2020. « Synthèse et caractérisation de couches minces de VO2 et HfO2 pour intégration aux régulateurs thermiques spatiaux SRD » Mémoire de maîtrise, Institut national de la recherche scientifique.