



Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications

## Synthèse et caractérisation de couches minces de VO<sub>2</sub> et de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> par ablation laser réactive et application au refroidissement radiatif des nanosatellites

Par

Jérémie Chaillou

Thèse présenté(e) pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.) en sciences des matériaux et de l'énergie

### Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne	Prof. Andreas Ruediger Centre EMT INRS
Examinateur externe	Prof. Jan J. Dubowski Département de génie électrique et génie informatique Université de Sherbrooke
Examinateur externe	Prof. Ahmad Hamdan Département de physique Université de Montréal
Directeur de recherche	Prof. Mohamed Chaker Centre EMT INRS

© Droits réservés de Jérémie Chaillou, 2022

### REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu le professeur Mohamed Chaker, qui m'a permis de réaliser ce travail de doctorat en m'accueillant au sein de son laboratoire, pour ses conseils, pour sa disponibilité, pour sa confiance et tout particulièrement pour ses enseignements quant au déroulement et à la concrétisation d'un projet scientifique ainsi qu'à la réalité de la profession de chercheur. Je tiens également à remercier le professeur Emanuele Orgiu et le professeur François Légaré de l'INRS-EMT, qui ont collaboré aux travaux de cette thèse en élargissant les horizons de ces recherches, pour les échanges fructueux et les riches enseignements qu'ils m'ont apporté.

Je souhaite remercier le professeur Andreas Ruediger de l'INRS pour avoir accepté de présider le jury de thèse, ainsi que les examinateurs externes, le professeur Jan Dubowski de l'Université de Sherbrooke et le professeur Ahmad Hamdan de l'Université de Montréal, pour avoir consacré de leur temps précieux à l'évaluation de ce travail dans des délais particulièrement courts.

Comme tout projet scientifique, ce doctorat n'aurait pu se dérouler sans l'aide de nombreuses personnes. Je tiens donc à remercier l'équipe des chercheurs et techniciens du LMN, Boris Le Drogoff, Étienne Charrette, Amine Zitouni et Sébastien Delprat. Ils ont fait tout leur possible pour que je puisse travailler dans les meilleures conditions et j'ai appris continuellement à leur contact. Je tiens également à remercier le personnel scientifique et technique de l'INRS qui m'a permis de réaliser de nombreuses expériences indispensables à cette thèse, tout particulièrement Christophe Chabanier, Catalin Harnagea, Joël Leblanc-Lavoie, David Barba et Claude Sirois. Sans oublier le personnel administratif de l'INRS, notamment Hélène Sabourin, Tatiana Brahmi et Sandra Poirier, qui ont dû me secourir à de nombreuses reprises.

Bien évidemment, je tiens à remercier tous les collègues qui ont pris part à cette longue aventure, en particulier Nicolas Émond, qui aura agi comme un mentor pour moi et dont la rigueur scientifique m'a grandement enrichi, mais aussi Zineb Matouk et Romain Magnan, pour leur soutien indéfectible. Je souhaite également remercier tous les étudiants et postdocs avec qui j'ai échangé et progressé, Badr, Thameur, Sabeur, Kirtiman, Aminat, Jun, Dominic, Simon, Mina, Élissa, Vincent, Yan-Fang et Rocio.

Finalement, je dois remercier tous mes amis de part et d'autre de l'atlantique, toute ma famille, spécialement mes parents et ma sœur, qui ont redoublé d'encouragements quand j'en avais le plus besoin. Et enfin un grand merci à Maïlys, qui aura été là dans les moments les plus importants.

### RÉSUMÉ

Le dioxyde de vanadium est un matériau étudié depuis plus d'un demi-siècle en raison de sa transition de phase d'un état semiconducteur vers un état métallique (*SMT – Semiconductor to Metal Transition*) autour d'une température de 341 K (68 °C). Cette transition de phase comprend une composante électronique (transition de Mott) et une composante structurale (transition de Peierls) et est accompagnée d'un changement des propriétés électriques et optiques du matériau, qui se transforme d'un semiconducteur transparent dans l'infrarouge et électriquement isolant vers un métal conducteur réfléchissant dans l'infrarouge.

Ce matériau fascinant associé à la technologie des couches minces se révèle prometteur pour la fabrication de dispositifs novateurs dans le domaine de la gestion de la chaleur, du stockage de l'énergie, de la détection et de la microélectronique. Le dépôt par ablation laser (PLD – *Pulsed Laser Deposition*) permet d'obtenir des films de VO<sub>2</sub> stœchiométriques et de haute qualité cristalline sur une large variété de substrats tout en offrant la possibilité de maitriser les propriétés structurelles des couches. La température de transition du matériau peut en outre être modifiée par l'ajout d'un faible pourcentage de dopant métallique.

Durant ce travail, nous verrons comment les contraintes interfaciales et leur relaxation modifient la température de transition et la morphologie de la couche en question. Cet effet sera combiné au dopage dans le système épitaxial  $W_xV_{1-x}O_2/TiO_2(001)$ . L'ajout de tungstène permet d'annuler la relaxation des contraintes et de maximiser l'efficacité du dopage, avec une réduction de la température de transition d'environ -30 K / % W pour des couches de  $W_xV_{1-x}O_2/TiO_2(001)$  contre -15 K / W % pour des couches polycristallines de référence  $W_xV_{1-x}O_2/SiO_2$ .

Le changement de régime d'ablation permet de contrôler la rugosité. L'utilisation d'impulsions picosecondes permet l'obtention de nanosphères de VO<sub>2</sub>. Ces couches nanostructurées présentent une rugosité accrue de ~ 30 nm RMS et une activité électrochimique de ~ 280  $\mu$ F/cm<sup>2</sup> contre 4 nm RMS et ~ 2  $\mu$ F/cm<sup>2</sup> pour les couches issues de PLD nanoseconde conventionnelle. De plus, le contrôle de l'oxydation des nanosphères permet de moduler la largeur d'hystérésis entre 6 et 19 K.

Le VO<sub>2</sub> en couches minces trouve une utilité particulière pour le refroidissement radiatif des nanosatellites. L'utilisation de  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  permet la fabrication d'un radiateur intelligent résistant aux conditions spatiales et doté d'une modulation d'émissivité de ~ 40 % entre -10 et 100 °C (263 et 373 K). Un tel dispositif de 4 x 4 cm<sup>2</sup> pèse moins de 5 g et est capable de dissiper jusqu'à 1.2 W à 100 °C (373 K).

Mots-clés : dioxyde de vanadium, couches minces, transition de phase, contrôle des propriétés, PLD, refroidissement radiatif

### ABSTRACT

Vanadium dioxide has been studied for more than half a century due to its semiconductor *to metal transition (SMT)* around a temperature of 341 K (68 °C). This phase transition includes an electronic component (Mott transition) and a structural component (Peierls transition) and is accompanied by a change in the electrical and optical properties of the material, which transforms from an infrared transparent and electrically insulating semiconductor to a conductive infrared reflective metal.

This fascinating material combined with thin film technology shows promise for the manufacture of innovative devices in the field of heat management, energy storage, sensing and microelectronics. *Pulsed Laser Deposition* (PLD) makes it possible to obtain stoichiometric  $VO_2$  films of high crystalline quality on a wide variety of substrates while offering the possibility of tuning the structural properties of the films. The transition temperature of the material can also be changed by adding a small percentage of metal dopant.

During this work, we will see how interfacial strain and its relaxation modify the transition temperature and morphology of the film. This effect will be combined with doping in the epitaxial system  $W_xV_{1-x}O_2/TiO_2(001)$ . The addition of tungsten makes it possible to quench the strain relaxation and maximize the efficiency of the doping, with a reduction of the transition temperature of about -30 K / % W for films of  $W_xV_{1-x}O_2$  / TiO<sub>2</sub> (001) versus -15 K / % W for reference polycrystalline films  $W_xV_{1-x}O_2$  / SiO<sub>2</sub>.

The change of ablation regime allows roughness control. The use of picosecond pulses leads to  $VO_2$  nanospheres. These nanostructured films show an increased roughness of ~ 30 nm RMS with an electrochemical activity of ~ 280  $\mu$ F/cm<sup>2</sup> versus 4 nm RMS and ~ 2  $\mu$ F/cm<sup>2</sup> for layers for conventional nanosecond PLD. In addition, the control of the nanosphere oxidation allows to modulate the hysteresis width between 6 and 19 K.

VO<sub>2</sub> thin films are particularly useful for radiative cooling of nanosatellites. The use of  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  allows the manufacturing of intelligent radiators resistant to space conditions, with an emissivity modulation of ~ 40 % between -10 and 100 °C (263 and 373 K). Such a 4 x 4 cm<sup>2</sup> device weighs less than 5 g and can dissipate up to 1.2 W at 100 °C (373 K).

Keywords: vanadium dioxide, thin films, phase transition, property control, PLD, radiative cooling

# TABLE DES MATIÈRES

REME	RCIEME	ENTS	III
RÉSU	MÉ		v
ABST	RACT		. VII
TABL	E DES N	IATIÈRES	XI
LISTE	DES FI	GURES	xv
LISTE	DES TA	ABLEAUX	XIX
СНАР	ITRE 1.	INTRODUCTION	1
1.	1 Lei	DIOXYDE DE VANADIUM ET SES PROPRIÉTÉS	1
1.:	2 Mo	DIFICATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION DE COUCHES DE $VO_2$	6
1.3	3 Infi	LUENCE DES CONDITIONS DE DÉPÔT SUR LA NANOSTRUCTURE DES COUCHES DE $VO_2$	9
1.4	4 Apf	PLICATION DU VO <sub>2</sub> AU REFROIDISSEMENT RADIATIF DES NANOSATELLITES	. 11
1.	5 Aut	TRES DISPOSITIFS UTILISANT LE VO <sub>2</sub> EN COUCHES MINCES	. 11
1.0	6 Coi	NTRIBUTIONS AU PROJET DE THÈSE ET AUX PROJETS ANNEXES	. 14
CHAP COUC	ITRE 2. HES MI	PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES	. 16
2.	1 Cro	OISSANCE DE COUCHES MINCES	. 16
	Mécani	ismes de croissance	. 16
	Technic	ques de dépôt des couches minces	. 17
2.2	2 TEC	CHNIQUES DE DÉPÔT	. 18
	Principe	e de l'ablation laser pulsée	. 18
	Montag	e expérimental d'un réacteur PLD	. 21
	Autres	techniques de dépôt	. 22
2.3	3 Mé <sup>.</sup>	THODES DE CARACTÉRISATION	. 23
	2.3.1	La diffraction des rayons X (DRX)	. 24
	2.3.2	La spectroscopie à photoélectrons induits par rayons X	. 26
	2.3.3	Microscopie optique et électroniques à balayage	. 28
	2.3.4	Spectroscopie optique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	. 29
	2.3.5	Caractérisation électrique par sonde quatre pointes et par méthode Van Der Pauw	. 31
	2.3.6	Microscopie à force atomique	. 33
	2.3.7	Voltamperométrie cyclique	. 34
CHAP DU SL	ITRE 3. JBSTRA	MODIFICATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION PAR EFFET CONJOINT	. 35

3.1		. 35
3.2	MÉTHODES UTILISÉES	. 35
3.3	RÉSULTATS	. 37

	3.3	3.1	Analyse DRX des couches de VO <sub>2</sub> sur TiO <sub>2</sub>	. 37
	3.3	3.2	Analyse DRX des couches de W <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> sur TiO <sub>2</sub> (001)	. 41
	3.3	3.3	Analyse AFM de la topographie des couches de VO <sub>2</sub> et W <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> sur TiO <sub>2</sub>	. 44
	3.3	8.4	Analyse électrique des couches de VO <sub>2</sub> sur TiO <sub>2</sub> (001)	. 46
	3.3	8.5	Analyse électrique des couches W <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> sur TiO <sub>2</sub>	. 48
	3.3	8.6	Comparaison des propriétés électriques des couches de VO <sub>2</sub> et W <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> sur TiO <sub>2</sub>	. 50
	3.3	8.7	Propriétés de transport électrique des couches de VO <sub>2</sub> et W <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> sur TiO <sub>2</sub>	. 52
3	3.4	Con	CLUSIONS	. 54
СНА	PITR	F 4	SYNTHÈSE DE COUCHES DE VO2NANOSTRUCTURÉES PAR ABI ATION	
PICC	DSEC	OND	E	. 57
Z	4.1	Intr	ODUCTION	. 57
Z	4.2	MÉT	HODES EXPÉRIMENTALES	. 57
	4.2	2.1	Préparation des substrats	. 57
	4.2	2.2	Configuration en ablation nanoseconde (ns-PLD)	. 58
	4.2	2.3	Configuration en ablation picoseconde (ps-PLD)	. 58
	4.2	2.4	Caractérisation des échantillons	. 58
2	4.3	Rés	ULTATS	. 60
	4.3	3.1	Analyse DRX et comparaison des échantillons ns-PLD et ps-PLD	. 60
	4.3	3.2	Mesures électriques et comparaison des échantillons ns-PLD et ps-PLD	. 63
	4.3	3.3	Topographie AFM et comparaison des échantillons ns-PLD et ps-PLD	. 66
	4.3	8.4	Transmission infrarouge et comparaison des échantillons ns-PLD et ps-PLD	. 68
	4.3	8.5	Analyse XPS échantillons ps-PLD	. 69
	4.3	8.6	Absorption optique des échantillons ps-PLD	. 70
	4.3	3.7	Mesures de voltamétrie cyclique et comparaison des échantillons ns-PLD et ps-PLD	. 72
2	4.4	CON	CLUSION	. 75
CHA DE V	.PITR ∕O₂	E 5.	DISPOSITIFS DE REFROIDISSEMENT RADIATIF DE NANOSATELLITES À BASE	: . 77
5	5.1	Intr	ODUCTION	. 77
	5.1	1.1	Principe du refroidissement radiatif appliqué aux nanosatellites	. 77
	5.1	1.2	Principe de fonctionnement du piège interférentiel d'un SRD	. 79
5	5.2	MÉT	HODES	. 80
	5.2	2.1	Méthodes de fabrication	. 80
	5.2	2.2	Mesures et calcul d'émissivité	. 81
5	5.3	Rés	ULTATS	. 83
	5.3	3.1	Comparaison du SiO <sub>2</sub> et du CaF <sub>2</sub> pour la fabrication de la lame quart d'onde	. 84
	5.3	3.2	Utilisation d'un substrat d'aluminium poli	. 86
	5.3	3.3	Réduction de la température de transition avec le W <sub>0.025</sub> V <sub>0.975</sub> O <sub>2</sub>	. 87

5.3.1	Réduction de l'absorbance solaire	88
5.3.1	Test en conditions spatiales	91
5.3.1	Calcul des performances du dispositif final	94
5.4 CON	CLUSIONS	95
CONCLUSION	GÉNÉRALE	97
PERSPECTIVE	S	99
BIBLIOGRAPH	IE	102
ANNEXE	SYNTHÈSE DE COUCHES LISSES DE VO₂ PAR ABLATION À FAISCEAUX	
CROISES		113
INTRODUCTI	DN À L'ABLATION À FAISCEAUX CROISÉS (CBPLD)	113
CONFIGURA	ION DE L'ABLATION À FAISCEAUX CROISÉS (CBPLD)	113
RÉSULTATS		444
	DBTENUS POUR LE VO <sub>2</sub> POLYCRISTALLIN	114
RÉSULTATS	DBTENUS POUR LE VO2 POLYCRISTALLIN DBTENUS POUR LE VO2 ÉPITAXIÉ SUR SAPHIR PLAN M	114

## LISTE DES FIGURES

FIGURE 1-1 (A) STRUCTURE ATOMIQUE ET DIAGRAMME DE BANDES DU (A) VO <sub>2</sub> MONOCLINIQUE SEMICONDUCTEUR ET (B) VO <sub>2</sub> RUTILE MÉTALLIQUE
FIGURE 1-2 DIAGRAMME SCHÉMATIQUE DES PHASES DU VO2 SELON LE DOPAGE ET LES CONTRAINTES APPLIQUÉES
FIGURE 1-3 SCHÉMA DE FONCTIONNEMENT D'UNE FENÊTRE INTELLIGENTE
FIGURE 2-1 LES TROIS MODES DE CROISSANCE PRINCIPAUX POUR DES COUCHES MINCES SUR UN SUBSTRAT PLAT : (A) MODE VOLMER-WEBER DE CROISSANCE PAR ILOTS (B) MODE FRANK VAN DE MERWE DE CROISSANCE COUCHE PAR COUCHE (C) MODE STRANSKI-KRASTANOV, HYBRIDE DES DEUX PREMIERS
FIGURE 2-2 MONTAGE D'UNE CHAMBRE DE DÉPÔT PLD (SYSTÈME IPEX)
FIGURE 2-3 (A) CONFIGURATION SCHÉMATIQUE DU DIFFRACTOMÈTRE À 4 CERCLES UTILISÉ ET (B) SCHÉMA D'UNE CONDITION DE DIFFRACTION SELON LA LOI DE BRAGG
Figure 2-4 (a) diffractogramme en incidence rasante d'une couche de VO <sub>2</sub> polycristalline et (b) diffractogramme $\theta$ -2 $\theta$ d'une couche épitaxiée de VO <sub>2</sub> sur saphir plan R : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1-102)26
FIGURE 2-5 SCHÉMA DE FONCTIONNEMENT D'UNE MESURE DE SPECTROSCOPIE XPS
Figure 2-6 Spectre XPS du niveau $V_{2^p}$ et $O_{1s}$ d'un échantillon de VO <sub>2</sub> et modélisation des états d'oxydation
FIGURE 2-7 SCHÉMA DE PRINCIPE D'UN SPECTROMÈTRE INFRAROUGE A TRANSFORMÉE DE FOURIER
FIGURE 2-8 SPECTRE FTIR EN TRANSMISSION D'UNE COUCHE DE 100 NM DE VO <sub>2</sub> / SIO <sub>2</sub> dans l'état métallique (réfléchissant) et semiconducteur (transparent)
FIGURE 2-9 GÉOMÉTRIES POUR LES MESURES ÉLECTRIQUES : (A) SONDE 4 POINTES ET (B) GÉOMÉTRIE DE VAN DER PAUW
FIGURE 2-10 (A) MESURE 4 POINTES DE LA RÉSISTIVITÉ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE D'UNE COUCHE DE VO <sub>2</sub> ET (B) PARAMÈTRES DE TRANSITION EXTRAITS DE (A)
FIGURE 2-11 SCHÉMA DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM
FIGURE 3-1 DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X. A) BALAYAGES $\Theta$ -2 $\Theta$ MESURÉS SUR DES FILMS VO <sub>2</sub> NON DOPÉS DE DIFFÉRENTES ÉPAISSEURS, DÉPOSÉS SUR DU TIO <sub>2</sub> MONTRANT UNIQUEMENT L'ORIENTATION HORS PLAN (-402). (B) LES SCANS $\Phi$ CORRESPONDANTS POUR LES PLANS (220) DE VO <sub>2</sub> (M1) MONTRANT LA MÊME SYMÉTRIE POUR LES FILMS (LIGNES PLEINES) ET LES PLANS DU SUBSTRAT (121) (LIGNES POINTILLÉES)

FIGURE 3-2 MESURES XRD À TEMPÉRATURE AMBIANTE DU PIC (A) (-402)<sub>M1</sub> EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS NON DOPÉS ET (B) PARAMÈTRES C<sub>R</sub> DÉDUITS DE CES MESURES. LES LIGNES POINTILLÉES AFFICHENT LES VALEURS DE RÉFÉRENCE POUR LA PHASE MONOCLINIQUE (BLEU) ET POUR LA PHASE RUTILE (ROUGE) DU VO<sub>2</sub>... 39

FIGURE 3-4 SCHÉMA DE LA CONTRAINTE À L'INTERFACE POUR LE SYSTÈME VO2/TIO2(001) ......41

Figure 3-13 a) Diagrammes d'Arrhenius de la région semi-conductrice des mesures électriques pour des échantillons de 70 nm d'épaisseur de VO<sub>2</sub> et de  $W_xV_{1-x}O_2$ . L'énergie d'activation est donnée par la

PENTE DE L'AJUSTEMENT LINÉAIRE PRÈS DE LA TRANSITION. B) ÉNERGIE D'ACTIVATION DÉPENDANTE DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS VO <sub>2</sub> ET $W_xV_{1-x}O_2$
FIGURE 4-1 DIFFRACTOGRAMMES GIXRD DE FILMS DE VO <sub>x</sub> déposés sur des substrats de silice fondue à différentes pressions d'oxygène à l'aide de la configuration d'ablation nanoseconde
FIGURE 4-2 DIFFRACTOGRAMMES GIXRD ET (B) ÉVOLUTION DU PIC VO <sub>2</sub> (M) (011) DES FILMS DÉPOSÉS SUR DES SUBSTRATS DE SILICE FONDUE À DIFFÉRENTES PRESSIONS D'OXYGÈNE À L'AIDE DE LA CONFIGURATION D'ABLATION PICOSECONDE
FIGURE 4-3 (A) DISTANCE INTERRÉTICULAIRE $D_{011}$ DU VO <sub>2</sub> MONOCLINIQUE ET (B) TAILLE DES CRISTALLITES MESURÉE SELON L'ORIENTATION (011)
FIGURE 4-4 RÉSISTIVITÉ DÉPENDANTE DE LA TEMPÉRATURE DES FILMS DE VO <sub>x</sub> DÉPOSÉS SUR DES SUBSTRATS DE SILICE FONDUE À DIFFÉRENTES PRESSIONS D'OXYGÈNE À L'AIDE DES CONFIGURATIONS D'ABLATION (A) NANOSECONDE ET (B) PICOSECONDE
FIGURE 4-5 RÉCAPITULATIF DE L'ÉVOLUTION DE $T_{\text{SMT}}$ et de $\Delta H$ pour les films de $VO_2$ déposés par PS-PLD65
FIGURE 4-6 IMAGES AFM DE FILMS DE VO <sub>2</sub> DÉPOSÉS AVEC LA CONFIGURATION PICOSECONDE À DES PRESSIONS D'OXYGÈNE DE (A) 5 MTORR (B) 20 MTORR (C) 100 MTORR ET (D) AVEC LA CONFIGURATION NANOSECONDE À 15 MTORR
FIGURE 4-7 IMAGES DE MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE MONTRANT UN FILM DE VO <sub>2</sub> DÉPOSÉ PAR PLD (A) NANOSECONDE ET (B) PICOSECONDE
FIGURE 4-8 (A) TRANSMISSION IR DES FILMS PS-PLD ET (B)TRANSMISSION IR À 4 MM (CARRÉS, AXE GAUCHE) ET RÉSISTIVITÉ (CERCLES OUVERTS, AXE DROIT) DES FILMS DE VO <sub>2</sub> DÉPOSÉS À L'AIDE DE LA CONFIGURATION PICOSECONDE À 25 °C (298 K) (COURBES ROUGES) ET 100 °C (373 K) (COURBES NOIRES) POUR
FIGURE 4-9 SPECTRES XPS DE NIVEAU DE CŒUR V2P3/2 ACQUIS POUR LES FILMS PS-PLD DE VO <sub>2</sub> DÉPOSÉS À DIFFÉRENTES PRESSIONS D'OXYGÈNE
FIGURE 4-10 TRACÉ TAUC DU FILM DÉPOSÉ À UNE PRESSION D'OXYGÈNE DE 20 MTORR
FIGURE 4-11 VOLTAMMOGRAMMES CYCLIQUES MESURÉES DANS UNE SOLUTION KOH À 0.1M AVEC UN TAUX DE BALAYAGE DE 20 MV/S POUR UNE COUCHE DE VO2 DÉPOSÉE À 15 MTORR EN CONFIGURATION NANOSECONDE DANS
SES ÉTATS MONOCLINIQUE (A) ET RUTILE (B). MÊME EXPÉRIENCE POUR UNE COUCHE DE VO <sub>2</sub> DÉPOSÉE À 20 M I ORR
ASSOCIÉE EST INDIQUÉE DANS CHAQUE GRAPHIQUE. LES VOLTAMMOGRAMMES ENREGISTRÉES SUR DES FILMS
DÉPOSÉS PAR PS-PLD À DIFFÉRENTES VITESSES DE BALAYAGE SONT TRACÉS EN (E), LES VALEURS EXTRAITES DE
DÉPOSÉS PAR PS-PLD À DIFFÉRENTES VITESSES DE BALAYAGE SONT TRACÉS EN (E), LES VALEURS EXTRAITES DE LA CAPACITÉ DE SURFACE SONT PRÉSENTÉES EN (F), OÙ LA DIMINUTION DE LA CAPACITÉ AVEC L'AUGMENTATION DE

FIGURE 5-1 PRINCIPE DU REFROIDISSEMENT RADIATIF POUR SATELLITES DANS L'ÉTAT DE : (A) FAIBLE ÉMISSIVITÉ ET FIGURE 5-2 SCHÉMA DU PIÈGE INTERFÉRENTIEL DANS L'ÉTAT DE : (A) FAIBLE ÉMISSIVITÉ ET (B) HAUTE ÉMISSIVITÉ. FIGURE 5-3 (A) ABSORBANCE IR D'UNE COUCHE DE 1350 NM DE SIO2 (COURBE ROUGE) ET DE CAF2 (COURBE NOIRE). VARIATION DE L'ÉMISSIVITÉ SPECTRALE D'UN SRD (B) VO2/SIO2/AU ET (C) VO2/CAF2/AU. (D) MESURE HÉMISPHÉRIQUE DE LA RÉFLECTIVITÉ SPECTRALE DU SRD PRÉSENTÉ EN (C). (E) IMAGE MEB EN TRANCHE DE LA FIGURE 5-4 MODULATION DE LA RÉFLECTIVITÉ SPECTRALE IR D'UN SRD VO2/SIO2/CAF2 SUR ALUMINIUM À BASSE TEMPÉRATURE (25 °C (298 K), COURBE NOIRE) ET HAUTE TEMPÉRATURE (100 °C (373 K), COURBE ROUGE)...87 FIGURE 5-5 MODULATION DE LA RÉFLECTIVITÉ SPECTRALE IR D'UN SRD W0.025 V0.975 O2/SIO2/CAF2 SUR ALUMINIUM À BASSE TEMPÉRATURE (25°C – 298 K, COURBE NOIRE) ET HAUTE TEMPÉRATURE (100°C – 373 K, COURBE FIGURE 5-6 SCHÉMA DE L'ABSORPTION SOLAIRE UV POUR UN SRD (A) SANS FILTRE ET (B) AVEC L'AJOUT D'UN FIGURE 5-7 INFLUENCE DE L'AJOUT DU FILTRE SOLAIRE SUR (A,B) LA RÉFLECTIVITÉ SPECTRALE IR ET SUR (C,D) FIGURE 5-9 CALCUL DE L'ÉMISSIVITÉ D'UN SRD (COURBE BLEUE) ET LA PUISSANCE DISSIPÉE PAR 4 SRD (4 X 4 CM<sup>2</sup>) FIGURE A-1 SCHÉMA D'UN DISPOSITIF À EFFETS DE CHAMP DANS LEQUEL UNE GOUTTELETTE (DROPLET) ISSUE DU FIGURE A-2 SCHÉMA D'UN MONTAGE DE PLD À DOUBLE FAISCEAUX MONTRANT LA TRAJECTOIRE OBLIQUE DES GOUTTELETTES PORTÉES PAR LES PLUMES PRIMAIRES (COLINÉAIRES AUX DEUX LASERS) AINSI QUE LA PLUME FIGURE A-3 IMAGES EN MICROSCOPIE OPTIQUE DES COUCHES DE VO2 DÉPOSÉES PAR (A) PLD CONVENTIONNELLE ET (B) CBPLD; IMAGES AFM ET RUGOSITÉ RMS DES COUCHES DE VO2 DÉPOSÉES PAR (C) PLD CONVENTIONNELLE ET (D) CBPLD ; IMAGES MEB EN TRANCHE DES COUCHES DE VO2 DÉPOSÉES PAR (E) PLD FIGURE A-4 TOPOGRAPHIE AFM ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE COUCHES DE 80 NM DE VO2 DÉPOSÉES SUR SAPHIR PLAN M À UNE TEMPÉRATURE DE SUBSTRAT DE (A) 560 °C, (B) 500 °C ET (C) 450 °C. ..... 118

# LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1-1 QUELQUES OXYDES CORRÉLÉS ET LEUR TEMPÉRATURE DE TRANSITION DE PHASE
TABLEAU 1-2 PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES DU VO <sub>2</sub>
TABLEAU 3-1 ÉQUIVALENCE ENTRE LES PLANS DU VO2(R) ET DU VO2(M) ET LES ANGLES DE DIFFRACTION ASSOCIÉS
TABLEAU 3-2 PARAMÈTRES DE LA TRANSITION DES COUCHES DE VO <sub>2</sub> / TIO <sub>2</sub> (001)47
TABLEAU 3-3 PARAMÈTRES DE LA TRANSITION DES COUCHES DE $W_{0.015}V_{0.985}O_2$ / TIO <sub>2</sub> (001)49
TABLEAU 3-4 PARAMÈTRES DE LA TRANSITION DES COUCHES DE $W_{0.025}V_{0.975}O_2 / TIO_2 (001) \dots 50$
TABLEAU 4-1  PARAMÈTRES LASER POUR LES DEUX RÉGIMES D'ABLATION
TABLEAU 4-2 COMPARAISON DES CARACTÉRISTIQUES DE TRANSITION EXTRAITES DES MESURES DE RÉSISTIVITÉ DES    FILMS DE VO2 DÉPOSÉS À DIFFÉRENTES PRESSIONS D'OXYGÈNE À L'AIDE DES CONFIGURATIONS NS-PLD ET PS-    PLD  64
TABLEAU 4-3 BANDGAPS, ÉTATS DE VALENCE ET DEGRÉ D'OXYDATION MOYEN DU VANADIUM DES FILMS VO2 DÉPOSÉS À DIFFÉRENTES PRESSIONS D'OXYGÈNE AVEC LA CONFIGURATION D'ABLATION PICOSECONDE
TABLEAU A-1 CONDITIONS DE DÉPÔT CBPLD POUR LE VO2 POLYCRISTALLIN
TABLEAU A-2 CONDITION DE DÉPÔT CBPLD POUR LE VO2 ÉPITAXIÉ

### CHAPITRE 1. INTRODUCTION

#### 1.1 Le dioxyde de vanadium et ses propriétés

Le dioxyde de vanadium a été découvert en 1959 par Morin [1]. Ses propriétés ont rapidement intéressé les chercheurs, en raison de la présence d'une transition de phase semiconducteur vers métal (SMT – Semiconductor to Metal Transition). De nombreux oxydes de métaux de transitions, notamment les oxydes de vanadium, de titane et de nickel, parfois alliés à des terres rares, présentent une transition de phase. Ces transitions de phase proviennent de la structure électronique particulière de ces matériaux, appelés matériaux corrélés [2]. La plupart des matériaux sont décrits par le modèle des électrons libres, supposant que ces derniers n'interagissent pas entre eux. Les électrons viennent alors peupler les bandes d'énergie qui leur sont permises. Ces bandes d'énergie sont classées en deux catégories : la bande de valence, composée des orbitales liantes et la bande de conduction, composée des orbitales non liantes et dont les électrons de cette dernière vont circuler librement dans le matériau pour participer notamment à la conduction électrique.

La population d'électrons dans un matériau est usuellement décrite par l'énergie de Fermi ( $E_F$ ), qui correspond à l'énergie maximale occupée par les électrons du système à température nulle. La position de cette valeur d'énergie définit la nature du matériau : Si l'énergie de Fermi se trouve dans la bande de conduction, des électrons peuvent librement contribuer à la conduction et le matériau est métallique. Si l'énergie de Fermi se trouve entre la bande de conduction et la bande de valence, aucun électron n'est disponible dans la bande de conduction, le matériau est alors isolant. Dans ce cas, la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction est appelée énergie de gap ou band gap ( $E_g$ ). Le band gap correspond à l'énergie qu'il faut fournir au système pour peupler la bande conduction. Lorsque cette valeur est élevée, le matériau est appelé isolant mais lorsque cette valeur correspond à une quantité réaliste d'énergie thermique, électrique ou optique, qui peut être fournie au système pour activer la conduction, le matériau est appelé semiconducteur. Cette différenciation est arbitraire mais une limite fréquemment admise est de 1.5 eV

Dans le cas des matériaux corrélés, ces définitions ne sont plus tout à fait valables. Si la répulsion coulombienne entre les électrons du système est prise en compte, des matériaux qui devraient être métalliques se comportent comme des isolants. La répulsion entre ces électrons a pour effet de les fixer proche de leur site atomique et d'empêcher leur mobilité et donc leur participation à la conduction. Le modèle de Mott établit un paramètre de corrélation pour ces électrons qui définit

l'énergie à fournir aux matériaux corrélés pour les rendre conducteurs, définissant ainsi une transition de phase électronique isolant de Mott – métal. Le modèle de bandes de ces matériaux est raffiné par Hubbard qui explique ce phénomène en montrant que la bande d des oxydes de métaux de transition (et la bande f de certains oxydes de terres rares) est séparée en deux composantes autour du niveau de Fermi, créant ainsi un band gap dans le matériau [3]–[5].

La physique, les propriétés et les potentielles applications des matériaux corrélés ont été largement étudiés depuis leur découverte [5]–[7]. Parmi tous ces matériaux, dont quelques exemples sont listés dans le tableau 1-1, le dioxyde de vanadium est celui dont la température de transition de phase est la plus proche de la température ambiante, ce qui permet d'entrevoir des applications plus accessibles. Pour cette raison, le groupe de professeur Mohamed Chaker ainsi que de nombreux autres groupes de recherche se focalisent sur ce matériau et ses propriétés en recherchant des méthodes de fabrication permettant de capitaliser sur sa transition de phase. Étant relativement difficile à synthétiser, le VO<sub>2</sub> sous forme de couches minces et de nanoparticules concentre une grande partie des études [8]–[10]. Dans la suite de ce travail de doctorat, le dioxyde de vanadium en couche minces sera présenté, puis les différents enjeux concernant sa mise en application dans des dispositifs couches minces seront exposés.

Les oxydes de vanadium en général sont complexes à synthétiser en raison des propriétés complexes de l'ion vanadium [11]. Le vanadium admet généralement 4 degrés d'oxydation fréquents :  $V^{2+}$  (VO),  $V^{3+}$  ( $V_2O_3$ ),  $V^{4+}$  ( $VO_2$ ) et  $V^{5+}$  ( $V_2O_5$ ), mais aussi une multitude de phases annexes de valence mixte appelées phases de Magnéli ( $V_nO_{2n-1}$ ) et phases de Wadsley ( $V_nO_{2n+1}$ ). Le VO<sub>2</sub> lui-même possède plusieurs phases polymorphiques stables ou métastables telles que VO<sub>2</sub> (A), VO<sub>2</sub> (B), VO<sub>2</sub> (M2) ou VO<sub>2</sub> (T) [12]–[14]. Cette multitude de phases rend la synthèse du VO<sub>2</sub> (M1) monoclinique très sensible aux conditions de dépôt mais offre de nombreuses possibilités pour ce matériau au niveau des applications électrochimiques [15]–[17].

Oxyde	Т <sub>ѕмт</sub> (К)	Т <sub>ѕмт</sub> (°С)
VO	126	-147
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165	-108
V <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	250	-23
VO <sub>2</sub>	341	68
SmNiO₃	403	130
Ti₃O₅	448	175

Tableau 1-1 Quelques oxydes corrélés et leur température de transition de phase

Dans le cas du dioxyde de vanadium, la transition de phase électronique est accompagnée par une transition de phase cristallographique appelée transition de Peierls. Lors de cette transition de phase, le matériau passe d'une structure monoclinique semiconductrice (VO<sub>2</sub> M1) à une structure tétragonale (rutile, VO<sub>2</sub>(R)) métallique [3], [5], [7]. Cette transition se déroule autour de 341 K (68 °C). Dans la phase monoclinique, les atomes de vanadium sont organisés en dimères formant une chaine en zigzag le long de l'axe  $a_M$ . Ces paires d'atomes de vanadium dimérisés sont de distances différentes et cette différence ne permet pas la conduction électronique et explique la séparation de la bande V 3d en deux parties comme montré sur la figure 1-1(a). Audessus de la température de transition, le VO<sub>2</sub> adopte une structure rutile tétragonale dans laquelle les atomes de vanadium sont équidistants, formant ainsi une chaine permettant la conduction. Cette structure est présentée à la figure 1-1(b).



Figure 1-1 (a) Structure atomique et diagramme de bandes du (a) VO<sub>2</sub> monoclinique semiconducteur et (b) VO<sub>2</sub> rutile métallique

Les structures ont été dessinées à l'aide du logiciel VESTA, les diagrammes de bandes proviennent de [5], [6] Bien que les changements physiques de la position des atomes soient très minimes, les règles cristallographiques définissent des structures très différentes au niveau des paramètres de maille et des angles cristallographiques. Ces paramètres ainsi que les fiches de référence cristallographiques (JCPDS) sont présentés dans le tableau 1-2. Le dioxyde de titane sous sa forme rutile a également été ajouté à cette table, il sera utilisé en tant que substrat dans le chapitre 2 en raison de ses paramètres très proches du VO<sub>2</sub>(R).

Phase	VO <sub>2</sub> M1	VO <sub>2</sub> R	TiO₂ R
JCPDS	043-1051	044-0253	004-0551
Système	Monoclinique	Tetragonal	
Groupe d'espace	P21/c	P42/mnm	
Paramètres	а <sub>м</sub> = 5.7517 Å b <sub>м</sub> = 4.5378 Å c <sub>м</sub> = 5.3825 Å	a <sub>R</sub> = b <sub>R</sub> = 4.5541 Å c <sub>R</sub> = 2.8557 Å	a = b = 4.5940 Å c = 2.9580 Å
Angles	α = γ = 90 ° β = 122.64 °	$\alpha = \beta = \gamma$	γ = 90 °
Distance V-V	a <sub>M</sub> /2 ou 2 d₋₄₀₂ = 2.8758 Å	c <sub>R</sub> = 2.8557 Å	

Tableau 1-2 paramètres cristallographiques des phases du VO<sub>2</sub>

La transition de phase de VO<sub>2</sub> est accompagnée par un changement drastique des propriétés du matériau. Outre la structure cristallographique présentée avant, la résistivité électrique décroit brutalement de plusieurs ordres de grandeur (ODG) lors du passage de l'état semiconducteur à l'état métallique en raison du peuplement de la bande de conduction présenté à la figure 1-1(b). Pour cette même raison, la réflectivité infrarouge du VO<sub>2</sub> augmente fortement lors du passage vers l'état métallique [18]–[23]. Les électrons de conduction participant à la fois au passage du courant électrique et à l'écrantage du champ électromagnétique. L'étude de la cinétique temporelle de cette transition de phase et la séparation de la transition électronique de Mott et structurelle de Peierls ont fait l'objet de nombreuses études et est toujours sujette à débat [22], [24]–[27]. Nombre de ces études, notamment celles réalisées à l'aide de lasers à impulsions ultrabrèves, montrent que la transition électronique s'effectue en dessous d'une picoseconde (10<sup>-12</sup> s). Dans les nombreuses études explorant les propriétés de couches minces de VO<sub>2</sub> en fonction de la température au voisinage de la transition, un caractère percolatif de la transition au niveau microscopique est généralement observé, ce qui donne naissance à un phénomène d'hystérésis thermique [28]–[30].

Cette transition rapide d'un état isolant électrique et transparent aux rayonnements infrarouges vers un état conducteur électrique et réfléchissant aux infrarouges est à l'origine de nombreux dispositifs novateurs qui seront abordés dans la prochaine section. Afin d'envisager l'utilisation du VO<sub>2</sub> dans des dispositifs fonctionnels, plusieurs enjeux se posent. Il faut pouvoir maitriser la synthèse de couches minces de haute qualité tout en pouvant modifier les propriétés du matériau.

Durant ce travail de doctorat, nous verrons quelles sont les stratégies possibles pour contrôler les propriétés des couches minces de VO<sub>2</sub>. En particulier, dans le chapitre 3, nous allons nous intéresser au contrôle de la température de transition en étudiant l'effet des contraintes interfaciales induites par le substrat et l'influence du dopage au tungstène, ainsi qu'à l'effet conjoint de ces deux paramètres sur la température de transition et les propriétés de transport. Nous étudierons également, dans le chapitre 4, l'effet de la pression d'oxygène pendant le dépôt et la durée de l'impulsion laser sur la structure et les propriétés des couches. Enfin, dans le chapitre 5, nous verrons comment les couches de VO<sub>2</sub> peuvent être intégrées dans un dispositif multicouche conçu pour le refroidissement radiatif de nanosatellites.

#### 1.2 Modification de la température de transition de couches de VO<sub>2</sub>

Malgré de nombreuses études théoriques et expérimentales, l'origine réelle de la transition de phase du VO<sub>2</sub> reste à déchiffrer [4], [7], [22], [31]–[35]. Cependant, le changement de propriétés accompagnant le SMT, telles que la résistivité électrique [36], [37] ou la transmission infrarouge [38], [39], a conduit à des recherches intenses sur les dispositifs actifs et passifs à base de VO<sub>2</sub> en couche mince, tels que les systèmes de gestion thermique [40]–[44], les transistors [45], [46], les dispositifs mémoire [48], [49], les commutateurs électriques[50] ainsi que les dispositifs pour le stockage de l'énergie [15], [51], [52] et pour des applications de détection [53], [54].

Afin d'exploiter pleinement le potentiel technologique de ces dispositifs innovants, il est important de maîtriser les propriétés morphologiques, structurelles et électroniques du VO<sub>2</sub>. En particulier le contrôle de la température de transition ( $T_{SMT}$ ) des films de VO<sub>2</sub>, tout en préservant une amplitude de modulation optimale de la résistivité électrique et de la réflectance infrarouge lors de la transition de phase. Deux stratégies pour contrôler les propriétés mentionnées ci-dessus sont généralement considérées comme efficaces dans la littérature : le dopage et l'ingénierie des contraintes. Tout d'abord, le dopage électronique via l'inclusion de cations métalliques de type donneur comme le tungstène W<sup>6+</sup> est connu pour réduire  $T_{SMT}$  en injectant des électrons excédentaires dans la structure et en créant des sites de nucléation locaux pour la transition [55] dans le matériau, réduisant ainsi l'énergie nécessaire pour déclencher la transition [56], [57].

Certains dopants stabilisent d'autres phases du film, comme le chrome stabilisent d'autres phases monocliniques [58], [59] en faisant varier la pression à l'intérieur du cristal, mais le tungstène est connu pour préserver la qualité épitaxiale des films VO<sub>2</sub> monocliniques (M1). Les porteurs libres contribuent également à augmenter la conductivité électrique et la réflectivité IR dans l'état semi-conducteur du VO<sub>2</sub>, réduisant ainsi la modulation d'amplitude de ces grandeurs lors de la transition par rapport au matériau non dopé [56].

Une autre stratégie pour réduire T<sub>SMT</sub> des couches minces de VO<sub>2</sub> consiste à utiliser l'ingénierie de contraintes où divers effets entraînent l'abaissement de la barrière énergétique entre les phases semi-conductrice et métallique [60]. L'introduction d'une contrainte compressive le long de l'axe c du VO<sub>2</sub> du rutile ( $c_R$ ) tend à raccourcir la distance interatomique des paires V-V, facilitant ainsi la transition de l'état monoclinique composé de paires V-V dimérisées à l'état rutile avec des chaînes V-V à longue portée. Cet effet provient de la contrainte interne [61]-[63] et de la contrainte induite par le substrat, provenant de la différence entre les paramètres du réseau du film et du substrat [64]–[66], [66]–[68]. Cela pourrait également être dû à la présence de défauts atomiques [69] et/ou de défauts cristallographiques à l'interface [71]. Contrairement au dopage qui est un effet massif présent dans tout le matériau, les effets interfaciaux sont localisés dans les premières couches atomiques du film. La réduction la plus notable de la T<sub>SMT</sub> induite par le substrat est obtenue sur des substrats de TiO<sub>2</sub> rutile (R-TiO<sub>2</sub>) monocristallins orientés selon l'axe (001). Cet effet est plus prononcé dans les couches minces (< 50 nm) car les couches plus épaisses subissent une relaxation de la contrainte, ce qui entraîne une T<sub>SMT</sub> proche de celle du  $VO_2$  massif [65], [72], [73]. Le système  $VO_2$ /Ti $O_2$  et sa relaxation ont été largement étudiés et les phénomènes physiques régissant la transition ont fait et font encore l'objet de nombreux débats en ce qui concerne les propriétés élastiques [62], [71] et électroniques [74] des films.

Outre le contrôle de la température de transition et la maximisation de la résistivité et des changements de transmission optique à basse et à haute température (c'est-à-dire le contraste), il convient de noter que le dopage et la nature du substrat modifient l'acuité de la transition et la largeur du cycle d'hystérésis du matériau. De telles fonctionnalités sont d'un grand intérêt pour les applications. Par exemple, les dispositifs de mémoire nécessitent un large cycle d'hystérésis pour conserver l'information [48], [49], [75], les capteurs tels que les commutateurs thermiques et optiques nécessitent une transition nette avec une faible hystérésis [36], tandis que les capteurs de température continus tels que les bolomètres [56], [76] ont besoin d'une transition douce.

L'introduction de dopants cationiques, de défauts anioniques et de contraintes cristallographiques mènent à une modification de T<sub>SMT</sub>. Le dopage de type donneur avec un cation métallique de valence supérieure à +IV est la méthode la plus efficace pour réduire la température de transition du VO<sub>2</sub>, le tungstène est l'exemple le plus documenté [56], [57], [77], [78]. Les phénomènes mis en causes lors de cette réduction sont multiples et concomitants : injection de porteurs libres, augmentation de la pression interne au cristal et création de sites de nucléation pour la transition [55], [79], [80]. Le dopage du VO<sub>2</sub> par des cations métalliques consiste en la formation d'un alliage ternaire M<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> et préserve généralement la phase monoclinique du VO<sub>2</sub>. Les dopants de valence inférieure à +IV amènent une augmentation de la température de transition et stabilisent de nouvelles phases isolantes du VO<sub>2</sub> comme la phase M2 ou T [14], [38], [58], [59], [81]. D'une influence moindre que le dopage métallique, le dopage aux éléments légers ou l'introduction de lacunes d'oxygène dans le matériau réduisent également T<sub>SMT</sub> [82]-[84]. Une autre voie de réduction de T<sub>SMT</sub> régulièrement explorée consiste à exploiter les contraintes induites par le substrat dans une couche épitaxiée [64], [85]-[87]. Lors du dépôt de VO<sub>2</sub>, la température du substrat est très supérieure à T<sub>SMT</sub>, ce qui signifie que du VO<sub>2</sub> rutile est formé. Les mailles cristallines de  $VO_2(R)$  cherchent à se conformer à la structure de la surface du substrat. Si le substrat force les atomes de vanadium à se rapprocher les unes des autres, c'est-à-dire mène à une réduction du paramètre c<sub>R</sub>, la température de transition sera réduite. Cet effet d'interface est généralement limité aux couches très minces et implique également une action des défauts cristallographiques selon les conditions de croissance [69], [88]. L'ensemble de ces effets est résumé dans le diagramme de phase de la figure 1-2 et cette thématique est étudiée au chapitre 3. L'introduction de dopants et de lacunes d'oxygènes dans les films minces de  $VO_2$  a également pour effet de rendre la transition plus douce (augmentation de  $\delta T$ ) en raison notamment de la diminution de la taille des grains et de la présence de défauts. Un autre effet courant associé au dopage est de diminuer le contraste de résistivité ( $\Delta \rho$ ) et de transmission IR ( $\Delta T$ ) en raison de l'injection de porteurs de charges supplémentaires, électrons ou trous. Bien que des dopants comme le bore montrent de très fortes réductions de la température de transition (31 K / %), cette réduction s'accompagne d'une importante réduction du contraste  $\Delta \rho$ . Dans le chapitre 3, le tungstène a été utilisé comme cation pour doper le VO<sub>2</sub> car cet élément présente l'avantage de réduire la température de transition du VO<sub>2</sub> tout en conservant un bon contraste de la transition et présente l'avantage d'avoir été largement étudié dans la littérature.



Figure 1-2 Diagramme schématique des phases du VO<sub>2</sub> selon le dopage et les contraintes appliquées

#### 1.3 Influence des conditions de dépôt sur la nanostructure des couches de VO<sub>2</sub>

La forte modification de ces propriétés ainsi que la proximité de la SMT à la température ambiante font du VO<sub>2</sub> un candidat prometteur pour les dispositifs électriques et optiques tels que les mémoires [36], [89], les transistors [37], [91], les bolomètres [56], les thermomètres [93] et les dispositifs de gestion de rayonnement [44], [94]. De plus, il est envisagé comme un matériau propice pour la détection [95] et les applications de stockage de l'énergie [96], [97] en raison de ses propriétés redox intéressantes.

La synthèse de couches minces de  $VO_2$  pour de telles applications nécessite de contrôler les propriétés du matériau, telles que la température de transition, la netteté de transition, la largeur de l'hystérésis, la conductivité électrique et la transmission optique, ce qui peut être obtenu par dopage [57], [59], ingénierie des contraintes et des défauts [65], [70], [74], [100], [101] et par le contrôle de la microstructure [104], [105]. Compte tenu de l'existence de multiples états de valence du vanadium et de formes cristallisées stables [11], [13] d'oxydes de vanadium et de polymorphes du  $VO_2$  [12], [13], la stabilisation des films monocliniques de  $VO_2$  avec une teneur

en défauts contrôlée représente un défi. La présence de lacunes d'oxygène modifie les propriétés électriques et optiques des couches minces de VO<sub>2</sub> par dopage électronique [106] et/ou par gestion des contraintes interne [107], [108], le mécanisme sous-jacent étant toujours en débat. Alors que de nombreux procédés de dépôt chimique et physique permettent la synthèse de films de VO<sub>2</sub> de haute qualité [8], [67], [109], l'ablation par laser pulsé réactive (RPLD) apparaît comme l'une des techniques les plus polyvalentes et les plus efficaces qui permettent de contrôler la stœchiométrie et les niveaux de défauts. Dans les oxydes comme le VO<sub>2</sub> [110], la nature et les propriétés de la phase stable sont sensibles à de légères variations des paramètres de dépôt tels que la pression réactive du gaz [111], la température du substrat [70] et les paramètres laser (par exemple, la durée de l'impulsion) [112].

La morphologie des couches de VO<sub>2</sub> a également un effet sur les propriétés de la transition. La taille des grains, leurs orientations et la nature des joints de grains influencent l'hystérésis. Des couches de haute qualité épitaxiale formées de grands domaines fortement ordonnés auront une largeur d'hystérésis faible ( $\Delta$ H) et une transition très abrupte tandis que les couches polycristallines désorientées auront une transition plus douce [79], [113]–[115]. Les couches désorientées possédant des joints de grains oxydés montreront une large hystérésis en raison de la barrière énergétique représentée par les joints de grains. La rugosité des couches est également un paramètre important pour l'utilisation du VO<sub>2</sub>. Des couches lisses seront préférées pour la fabrication de dispositifs multicouches tandis que des couches, ce qui a pour effet de maximiser la surface de contact entre les couches de VO<sub>2</sub> et un réactif donné, comme par exemple avec un gaz pour des applications de détection, ou avec un électrolyte liquide pour des applications de stockage électrochimique de l'énergie.

Dans le chapitre 4, nous comparerons l'usage de deux sources laser, l'une produisant des impulsions nanoseconde et l'autre des impulsions picoseconde. L'effet de la pression d'oxygène lors du dépôt de couches de VO<sub>2</sub> avec ces deux systèmes sera étudié et nous investiguerons la qualité des couches et les modifications de la nanostructure provoquées par le changement de régime d'ablation. La modification de la nanostructure sera alors reliée aux performances électrochimiques des couches afin d'en évaluer le potentiel pour des applications de stockage de l'énergie. Dans le chapitre 4 et en annexe, nous nous pencherons également sur la présence de gouttelettes de métal fondus à la surface des films et nous étudierons l'influence de la géométrie de dépôt PLD sur ce phénomène en comparant l'ablation à impulsion nanoseconde, picoseconde et l'ablation à faisceaux croisés.

#### 1.4 Application du VO<sub>2</sub> au refroidissement radiatif des nanosatellites

Lors de la transition de semi-conducteur à métal, le VO<sub>2</sub> passe d'un matériau transparent aux infrarouges à un métal réfléchissant. Cette propriété peut être utilisée pour bloquer un flux de chaleur entrant de manière adaptative. Cette thématique sera abordée à la section 1.5. Il est également possible d'inverser ce mécanisme en créant une structure multicouche sur un substrat réfléchissant. Cette structure sera alors réfléchissante lorsque le VO<sub>2</sub> est dans l'état semiconducteur (transparent) et sera absorbante lorsque le VO<sub>2</sub> sera métallique. Cette absorbance n'est possible que si la couche de VO<sub>2</sub> est très mince et si la structure permet l'établissement d'interférences destructives. À l'équilibre thermique, l'absorption est égale à l'émissivité, ce qui signifie que cette structure basée sur le VO<sub>2</sub> est capable, pour des températures supérieures à la température de transition, de dissiper de la chaleur par rayonnement thermique de type corps noir, tandis qu'en dessous de la température de transition, la structure n'émet que peu de rayonnement. Cet effet est particulièrement important pour des applications spatiales puisqu'en l'absence d'atmosphère, il n'y a ni conduction ni convection. Le rayonnement est alors le seul mode de transfert de chaleur.

Lors de la fabrication d'une telle structure, la compatibilité du VO<sub>2</sub> avec les autres matériaux du dispositif devient un centre d'intérêt majeur, tout comme le contrôle de la température de transition afin d'obtenir une opération autour d'une température idéale de 25 °C (298 K).

Dans le chapitre 5, nous traiterons d'une application de couches minces de VO<sub>2</sub> dans un dispositif développé et breveté par le professeur Mohamed Chaker et son équipe [41], [42], [94], [116], [117]. À ce jour, l'INRS et la compagnie québécoise MPB Communications Inc mènent ce projet et sont soutenues par d'autres acteurs de l'industrie aérospatiale. L'objectif du chapitre 5 est de présenter les avancées réalisées pour transformer ces dispositifs de la phase de preuve de concept à la phase de prototypage en répondant aux exigences inhérentes à l'envoi dans l'espace d'une nouvelle technologie. En effet, l'environnement spatial présente des conditions spécifiques d'exposition aux rayonnements solaires et à des températures extrêmes et il convient de s'assurer en laboratoire de la survie du dispositif face à l'exposition à de telles conditions.

#### 1.5 Autres dispositifs utilisant le VO<sub>2</sub> en couches minces

Le changement de propriétés du VO<sub>2</sub> lors de la transition et son caractère ultrarapide ont rapidement intéressé les chercheurs en raison de l'immense potentiel de ce matériau pour des applications novatrices dans de nombreux domaines comme l'électronique logique, le stockage d'énergie et d'information, la modulation optique, la gestion thermique par rayonnement

infrarouge ou la fabrication de détecteurs ou de sondes de température. La transition des couches minces de  $VO_2$  utilisées dans ces dispositifs peut être déclenchée de manière passive par l'augmentation de la température ou de manière active par un stimulus optique, électrique, électrostatique ou mécanique. Dans cette section, une brève liste des dispositifs capitalisant sur le changement de propriétés du  $VO_2$  lors de la transition de phase est dressée.

Les dispositifs de gestion infrarouge visent à contrôler le flux de chaleur rayonné reçu et émis par un bâtiment ou un satellite, par exemple. Ce phénomène repose sur la capacité du VO<sub>2</sub> à passer d'un état transparent aux infrarouges à T <  $T_{SMT}$  vers un état réfléchissant aux infrarouges à T >  $T_{SMT}$ . L'exemple de ces applications le plus étudié est la fenêtre intelligente (smart window), dont le principe consiste à recouvrir la fenêtre d'un bâtiment d'une très mince couche de VO<sub>2</sub> qui laissera passer les rayons infrarouges solaires afin de chauffer la pièce si celle-ci est froide, et à bloquer ces rayonnements lorsque la température de la pièce est trop haute (supérieure à  $T_{SMT}$ ), comme décrit dans la figure 1-3 [39], [40], [118]-[120]. Une autre application de gestion thermique est la radiateur intelligent pour applications spatiales (SRD - Smart Radiator Device), un dispositif basé sur l'évacuation de chaleur d'un satellite par émissivité IR et qui sera détaillé au chapitre 4 [41], [42], [116], [117]. Les enjeux relatifs à de tels dispositifs sont la baisse de la température de transition vers des valeurs proches des températures usuelles (20-25 °C - 293-298 K), la maximisation de la modulation de la réflectivité infrarouge et le maintien d'une faible absorption aux longueurs d'onde UV-VIS.



Figure 1-3 Schéma de fonctionnement d'une fenêtre intelligente

- Les dispositifs logiques ou transistors pilotés par effet de champ, parfois appelés MottFETs (transistors à effet de champ basés sur la transition de Mott), visent à exploiter le caractère ultrabref de la transition de phase pour obtenir des transistors à commutation plus rapide que les transistors silicium actuels. Les enjeux sont énormes, certains chercheurs envisagent une multiplication par 100 de la vitesse de calcul des processeurs par rapport aux technologies actuelles. En revanche, la fabrication de tels dispositifs comprend d'immenses défis. Le VO<sub>2</sub> qui pourra être intégrer dans de tels dispositifs devra montrer une transition très abrupte avec une faible hystérésis et une température de transition contrôlable. Les couches utilisées devront être très minces, denses et peu rugueuses. En outre, l'actuation du VO<sub>2</sub> requiert un champ électrique important qui n'est pas accessible par la technologie MOS et nécessite également un contrôle parfait du retour de la couche de VO<sub>2</sub> à son état isolant [36], [37], [47], [91], [121].
- Les dispositifs mémoires à base de VO<sub>2</sub> sont étudiés de manière croissante, notamment en raison de l'émergence des technologies ReRAM (Resistive Random Access Memory) et de la recherche sur les mémoires à écriture optiques. Le principe consiste contrôler l'état (isolant / conducteur) d'une microstructure de VO<sub>2</sub> à l'aide d'un laser ou d'un courant afin d'y stocker de l'information. Cette information stockée pourra être accessible en mesurant la résistance du *bit* de VO<sub>2</sub> à l'aide d'un courant électrique. L'enjeu principal pour de tels dispositifs sont l'obtention d'une hystérésis large pour stocker l'information [48]–[50], [75].
- Les commutateurs rapides électriques ou optiques (*switch*) consistent à fabriquer des dispositifs où le changement d'état lors la transition de phase du VO<sub>2</sub> et son caractère ultrarapide sera utilisé pour protéger un circuit électrique contre une décharge électrostatique (ESD) ou un pic de courant. Son équivalent optique peut être utilisé dans des montages laser ou intégrés a des guides d'ondes. Dans ce cas, la transition de phase du VO<sub>2</sub> sera exploitée pour stopper le passage de l'onde lumineuse ou pour sélectionner des longueurs d'onde. Les enjeux pour ces dispositifs reposent sur l'obtention d'une transition très abrupte et le contrôle de la température

de transition, ou plus généralement de l'énergie requise pour déclencher la transition [122]–[127].

- Les bolomètres sont des détecteurs de température fonctionnant sur le principe de la modulation de la résistance d'un matériau en fonction du rayonnement infrarouge reçu. De tels dispositifs peuvent être conçus à l'aide de VO<sub>2</sub> possédant une transition douce sur une large plage de température. L'importante modulation de la résistivité du VO<sub>2</sub> en fonction de la température en fait un matériau de choix pour de telles applications [36], [56].
- Les batteries, supercapaciteurs et pseudocapaciteurs reposent sur les propriétés d'oxydoréduction des nombreuses phases des oxydes de vanadium énoncées à la section 1.1. Ces dispositifs électrochimiques capitalisent sur le changement de valence des cations de vanadium et des éventuelles transitions de phase associées. Ces réactions d'oxydoréduction permettent de stocker de l'énergie sous forme d'électrons ou d'ions ou bien et de la restituer par application d'une tension électrique. Le VO<sub>2</sub> et ses phases polymorphes ont été étudiées dans ces perspectives et les couches pour de telles applications requièrent une grande surface spécifique et un grand nombre de défauts [15], [17], [51], [128].

### **1.6** Contributions au projet de thèse et aux projets annexes

L'étude présentée au chapitre 3 a donné lieu à la publication d'un article dans lequel est combiné l'effet de contraintes interfaciales et de dopage au tungstène de couches de VO<sub>2</sub> et les conséquences sur la structure et la température de transition des couches est étudié. Dans ce projet, j'ai participé à l'initiation de l'étude, réalisé le dépôt des couches, les caractérisation DRX, le traitement de l'ensemble des données et la rédaction de l'article.

 <u>Chaillou, J</u>.; Chen, Y.-F.; Émond, N.; Hajlaoui, T.; Torriss, B.; Malviya, K. D.; Orgiu, E.; Chaker, M. Combined Role of Substrate and Doping on the Semiconductor-to-Metal Transition of VO <sub>2</sub> Thin Films. ACS Appl. Electron. Mater. **2022**, *4* (4), 1841– 1851

L'étude présentée au chapitre 4 a donné lieu à la rédaction d'un article à soumettre dans lequel des couches de VO<sub>2</sub> sont synthétisées par PLD picoseconde et nanoseconde sous différentes
pressions d'oxygène. Leurs propriétés structurelles, morphologiques et électriques sont ensuite étudiées. J'ai initié ce projet, réalisé les dépôts et les caractérisations DRX, électriques et microscopiques. J'ai traité l'ensemble des données et rédigé l'article.

<u>Chaillou, J</u>.; Émond, N.; Hajlaoui, T.; Torriss, B.; Chaker, M. *Tunable properties of mesoporous VO<sub>2</sub> thin films via picosecond laser ablation for energy storage and sensing applications*. Article à soumettre

Durant ce doctorat, j'ai initié un projet de dopage à l'azote de couches de  $VO_2$  à partir d'une cible de VN. J'ai établi les conditions de dépôt, identifié l'effet de réduction de la température de transition et réalisé des caractérisation DRX et électriques préliminaires. Ce projet a été repris par S. Chouteau qui a refait les dépôts et les caractérisations puis rédigé un l'article dans lequel le contenu d'azote dans les couches de  $VO_2$  est quantifié puis relié à une baisse de température de transition. J'ai participé à corriger l'article.

 Chouteau, S.; Mansouri, S.; Mohamedou, M. L. O. N.; <u>Chaillou, J</u>.; Suleiman, A. O.; Drogoff, B. L.; Chaker, M. Investigation of the Metal-to-Insulator Transition of N-Doped VO<sub>2</sub>(M1) Thin Films. *Appl. Surf. Sci.* 2021, *554*, 149661.

L'équipe du professeur F. Légaré a initié une étude de la dynamique ultrarapide de la transition de phase de couches de VO<sub>2</sub> en mesurant la réponse temporelle de la transmission et de la génération d'harmoniques d'ordre élevé induites par des impulsions femtosecondes. Pour ce projet, j'ai déposé des échantillons de VO<sub>2</sub> sur saphir et réalisé leur caractérisation DRX. Cette étude a donné lieu à deux publications pour lesquelles j'ai détaillé la procédure de fabrication et confirmé la qualité des couches.

- Bionta, M. R.; Wanie, V.; Gruson, V.; <u>Chaillou, J</u>.; Émond, N.; Lepage, D.; Lassonde, P.; Chaker, M.; Légaré, F. *Probing the Phase Transition in VO 2 Using Few-Cycle 1.8* μ m Pulses. Phys. Rev. B 2018, 97 (12), 125126.
- Bionta, M. R.; Haddad, E.; Leblanc, A.; Gruson, V.; Lassonde, P.; Ibrahim, H.; <u>Chaillou, J</u>.; Émond, N.; Otto, M. R.; Jiménez-Galán, Á.; Silva, R. E. F.; Ivanov, M.; Siwick, B. J.; Chaker, M.; Légaré, F. *Tracking Ultrafast Solid-State Dynamics Using High Harmonic Spectroscopy. Phys. Rev. Res.* 2021, 3 (2), 023250.

# CHAPITRE 2. PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principes et les méthodes mises en place dans ce travail de doctorat. Tout d'abord, les mécanismes atomiques de croissance des couches minces seront présentés

# 2.1 Croissance de couches minces

# Mécanismes de croissance

Une couche mince est généralement définie comme un film d'un matériau mesurant entre quelques dixièmes de nanomètres, soit la taille d'une couche maille cristallographique unitaire, jusqu'à quelques micromètres. Cette couche est déposée sur un support appelé substrat et vise, entre autres, à fonctionnaliser ce substrat. La science des couches minces englobe un large éventail d'applications. Certaines sont maitrisées depuis des siècles, avec comme exemple le miroir, constitué d'une plaque de verre dont la face arrière est recouverte d'une fine couche d'argent. À partir de la deuxième moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, les méthodes de fabrication additives et soustractives des couches minces ce sont développées pour atteindre une précision nanométrique permettant l'avènement de l'électronique moderne. La gamme de matériaux employés est désormais très grande et les couches minces sont désormais présentes dans la grande majorité des industries.

Dans le domaine scientifique, les propriétés des couches minces sont étudiées par de nombreuses équipes de par le monde, qu'il s'agisse de méthodes de fabrication, de phénomènes physiques nouveaux ou de l'exploitation de propriétés fonctionnelles [129], [130].

Outre la nature du matériau, la relation de la couche mince avec son substrat est fondamentale. On distingue trois grandes classes de couches minces :

- Les couches amorphes, n'adoptant aucune structure cristalline à longue portée
- Les films polycristallins, qui forment une multitude de petits grains, pouvant aller de quelques nanomètres jusqu'à quelques microns. Ces grains n'ont pas la même orientation cristalline et le film peut être considéré comme une poudre collée sur un substrat
- Les couches minces épitaxiés, qui adoptent la même structure cristalline que la surface du substrat. Lorsque le substrat et le film ont la même composition chimique

et cristalline, il s'agit d'homoépitaxie. S'ils ont une nature différente, on parle d'hétéroépitaxie. Selon les conditions de croissance, ces couches peuvent se former selon différents mécanismes appelés modes de croissance (voir figure 2-1). Il est alors fréquent que les couches épitaxiées forment aussi des grains ou des domaines, cependant, ces grains ont tous la même orientation dans toutes les directions de l'espace.



Figure 2-1 Les trois modes de croissance principaux pour des couches minces sur un substrat plat : (a) mode Volmer-Weber de croissance par ilots (b) mode Frank Van de Merwe de croissance couche par couche (c) mode Stranski-Krastanov, hybride des deux premiers.

La légende à droite de la figure correspond au taux de couverture ( $\Theta$ ), exprimé en termes de monocouches atomiques (ML – monolayers. Image du domaine public)

#### Techniques de dépôt des couches minces

Les techniques utilisées pour déposer des couches minces se séparent en deux groupes : les dépôts par voie liquide et les dépôts par voie vapeur (ou gazeuse). Les méthodes par voie liquide consistent à déposer un matériau, pur ou dilué sur un substrat, souvent à pression ambiante, sur un substrat qui sera chauffé pendant ou après le dépôt. Les exemples les plus courants de ces méthodes sont le spin coating, utilisé pour le dépôt des résines lithographiques ou pour former des couches de nanoparticules. Les méthodes par voie vapeur consistent à placer le substrat dans une chambre de dépôt à pression contrôlée, souvent très basse, dans laquelle les précurseurs seront introduits sous forme gazéifiée. (Entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-8</sup> torr). Lorsque les précurseurs nécessitent d'être décomposés afin de former le matériau désiré, il s'agit d'une méthode chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition). Lorsque les

précurseurs sont directement aptes à former le composé désiré, il s'agit d'une technique physique en phase vapeur (PVD – Physical Vapor Deposition). Éventuellement, un gaz réactif pourra être ajouté lors d'un dépôt PVD afin de former un oxyde ou un nitrure par exemple, on parlera alors de PVD réactive. Dans ce travail de doctorat, plusieurs méthodes de dépôt ont été utilisées pour la fabrication de matériaux mais seule l'ablation laser pulsée (PLD – pulsed laser deposition) sera détaillée puisque c'est cette technique qui a été étudiée dans le cadre de la synthèse de couches minces de VO<sub>2</sub>. D'autre méthodes de dépôt seront brièvement présentées par la suite mais ont été utilisée pour réaliser des procédés connus et maitrisés.

Lors de l'utilisation d'une technique de dépôt, il convient de lister les conditions expérimentales suivantes afin de s'assurer de la réussite et de la reproductibilité de l'expérience :

- La nature du substrat et les traitements et nettoyages chimiques réalisés au préalable
- La température réelle du substrat lors du dépôt ainsi que les rampes de chauffage et de refroidissement utilisées
- La pression dans l'enceinte de dépôt et éventuellement la nature, le débit et la pression du ou des gaz introduits, réactifs ou non, avant, pendant et après le dépôt.
- La nature de la cible et/ou des précurseurs utilisés
- La puissance ou l'énergie fournie à la cible selon la technique utilisée

# 2.2 Techniques de dépôt

Dans cette section, nous allons présenter l'ablation laser pulsée, la méthode de dépôt utilisée abondement dans ce travail de doctorat, puis donner un bref aperçu des autres méthodes occasionnellement utilisées.

# Principe de l'ablation laser pulsée

L'ablation laser pulsée (PLD – Pulsed Laser Deposition) est une méthode de dépôt physique par voie vapeur (PVD) consistant à focaliser un laser à impulsion sur une cible solide placée dans une enceinte sous vide. L'interaction laser matière provoque une éjection de matière qui créera un dépôt. Dans cette section, nous allons détailler le principe physique de la PLD puis aborder les aspects techniques et pratiques de cette méthode de dépôt. Lors de l'interaction de l'impulsion laser avec la cible, plusieurs phénomènes prennent place consécutivement [131], [132]. Nous allons les détailler en s'attachant aux ordres de grandeurs temporels.

La phase d'absorption : L'énergie laser est absorbée par le matériau. Ce mécanisme est décrit par la loi de Beer-Lambert et est régi par le coefficient d'absorption du matériau de la cible. Dans le cas de la PLD, les longueurs d'ondes UV sont les plus efficaces car la plupart des matériaux absorbent fortement ces photons. L'énergie est communiquée aux électrons du matériau et est des échanges d'énergie entre électrons prennent place. Le temps caractéristique de l'absorption et des interactions électrons-électrons est de l'ordre de **1 fs** 

La phase d'ablation non thermique : Lorsque les électrons excités lors de la phase d'absorption acquièrent une énergie supérieure au niveau du vide (une dizaine d'eV), ils quittent la cible, créant ainsi un déséquilibre de charge dans le matériau. Ce déséquilibre entraine alors l'arrachement des ions de la cible. Les électrons et les ions ainsi arrachés à la cible viennent former une couche chargée à la surface de la cible, appelée couche de Knudsen. Ces phénomènes se produisent dans un temps de l'ordre de **100 fs** 

La phase de thermalisation : Les interactions électrons-phonons et la conduction thermique répartissent l'énergie reçue à travers la cible et l'équilibre thermodynamique se rétablit, entrainant la fusion de la surface de la cible. L'élévation de température est très élevée, de l'ordre de 10<sup>12</sup> K/s, ce qui conduit à l'évaporation de matériau depuis la cible vers la couche de Knudsen. Ce mécanisme entraine également l'éjection de métal fondu depuis la cible par effet piston. La thermalisation et l'ablation thermique de la cible prennent place dans un temps caractéristique de l'ordre de **10 ps.** Si la durée d'impulsion laser est inférieure à cet ordre de grandeur, l'ablation thermique ne se produira pas.

La phase d'expansion du plasma : la couche chargée à la surface de la cible absorbe l'énergie des photons de l'impulsion laser dans un temps très court. L'énergie ainsi absorbée va provoquer des ionisations qui vont créer un plasma très énergétique qui va se dilater rapidement. Le plasma ainsi constitué peut atteindre des températures de 10000 à 100000 K, ce qui mène à la formation de phases sursaturées impossible à obtenir dans des conditions standard. Les ions du plasma ont une énergie de l'ordre de 1 à 100 eV et une vitesse de l'ordre de  $10^6$  cm/s. Les interactions photons-électrons et photons-ions sont très rapide (as - fs). La phase d'expansion du plasma se déroule dans une échelle de temps **allant de la dizaine de ns à la dizaine de µs.**  **Formation de la plume :** Le plasma formé se régule pour prendre une forme en cosinus par rapport à la normale de la cible, appelée plume de plasma. Les espèces de cette plume pourront être freinées grâces aux collisions avec les atomes de gaz ambient. De plus, si cette plume entre en interaction avec des molécules de gaz réactifs, elles pourront réagir avec ce dernier pour former de nouvelles espèces. Les particules contenues dans la plume de plasma voyagent à travers l'enceinte à basse pression jusqu'à venir se déposer sur le substrat. Le temps de vol des plumes est de l'ordre de quelques **µs** et est dépendant de la pression de gaz dans l'enceinte du réacteur. Une pression de gaz plus élevée va conduire au freinage des espèces ablatées.

Cette technique de dépôt n'est pas très rependue dans l'industrie en raison de la difficulté de réaliser des dépôts sur de grandes surfaces. En effet, les lasers excimères utilisés ne permettent l'obtention de taches focales que de quelques mm<sup>2</sup> et forment des plumes permettant d'obtenir des uniformités de l'ordre du cm<sup>2</sup>. Des systèmes de balayage du laser sur la cible et de rotation de substrat permettent d'obtenir des dépôts uniformes jusqu'à 3 pouces (7.5 cm), ce qui reste cependant inférieurs aux standards de l'industrie électronique, qui utilise des gaufres de silicium de 4 à 8 pouces (10 à 20 cm). Dans le domaine de la recherche, cette méthode présente de nombreux avantages. En modulant l'énergie des impulsions laser et la pression de gaz dans la chambre, l'énergie des particules éjectées peut être modulée entre environ 1 eV et 100 eV, une plage difficilement accessible avec une autre technique de dépôt. Le taux de dépôt peut également être modulé en réglant la fréquence de répétition des impulsions laser. Ce contrôle sur le taux de dépôt, associé au contrôle de l'énergie des particules permet d'obtenir des couches épitaxiées de très haute qualité. Enfin, le plasma de la plume d'ablation est à une température élevée (plus de 10000 K), et est directionnel, ce qui permet à la fois de réaliser un dépôt réactif mais permet aussi un excellent transfert stoechiométrique entre la cible et le substrat. Ces avantages ont été utilisés pour la synthèse de matériaux complexes comme des alliages quaternaires de supraconducteurs. Le principal défaut de la PLD réside dans la projection de gouttelettes de métal fondu depuis la cible vers le substrat. En raison de la puissance très élevée de l'impulsion laser, la température à la surface de la cible augmente fortement (jusqu'à 10<sup>12</sup> K.s<sup>-</sup> <sup>1</sup>), ce qui résulte en la formation de métal fondu qui sera éjecté par effet piston vers le substrat en formant des gouttelettes de taille micrométrique. Ces gouttelettes représentent un frein majeur quant à l'utilisation de la PLD pour la fabrication de dispositifs multicouches ou de dispositifs pour l'électronique intégrée. Cependant, certaines modifications apportées au réacteur PLD peuvent empêcher le dépôt de ces gouttelettes. Cette thématique sera traitée en détail au chapitre 4 et en annexe. En raison de la facilité de modulation de l'énergie des particules, de la possibilité de réaliser des dépôts réactifs et de l'excellent transfert stœchiométrique entre la cible et le substrat, la PLD est la méthode la plus efficace pour la synthèse de couches de VO<sub>2</sub> et de VO<sub>2</sub> dopées, là ou d'autres méthodes plus classiques comme la pulvérisation cathodique ou les techniques CVD conduisent à des problèmes de reproductibilité ou à l'apparition de phases parasites d'autres oxydes de vanadium.

#### Montage expérimental d'un réacteur PLD

Avant le dépôt, le substrat est introduit dans le réacteur, la chambre est mise sous vide avancé (10<sup>-6</sup> à 10<sup>-7</sup> Torr) et l'énergie du laser et sa surface d'impact avec la cible est mesurée. La surface cible est nettoyée avec les impulsions laser pour la débarrasser d'éventuelles contaminations ou oxydes de surface. Pendant le dépôt, le substrat est chauffé et, éventuellement, un gaz neutre ou réactif est ajouté dans l'enceinte à débit et pression fixes. Le laser est alors démarré et est programmé pour fournir un certain nombre d'impulsions à fréquence fixe. À la fin du dépôt, le laser est arrêté, le gaz réactif est pompé hors de la chambre puis le substrat est refroidi à température ambiante. La chambre de dépôt est alors remise à l'atmosphère et le substrat peut être retiré.

Dans ce doctorat, nous avons utilisé deux chambres de dépôt PLD : le système PLD 3000 de la compagnie PVD Products, doté d'un laser à excimère KrF fournissant des impulsions UV (environ 20 ns à 248 nm). Ce système est doté de miroirs de balayage qui permettent de déplacer le faisceau laser sur la cible afin d'en minimiser l'usure et d'assurer un dépôt d'une uniformité de +/- 5 % sur des substrats de 3 pouces (environ 7.5 cm). Ce système est aussi doté d'un sas de chargement des échantillons et d'un logiciel d'automatisation permettant de déposer de manière efficace et reproductible. Ce système a été utilisé dans les expériences du chapitre 2 et 4, les conditions spécifiques y sont détaillées en introduction de ces chapitres. Le second système – IPEX- est une chambre de dépôt crée par l'équipe technique du professeur Chaker qui permet de modifier manuellement la configuration optique et mécanique du réacteur. Ce système a été utilisé pour les expériences du chapitre 3 avec un laser KrF (20 ns – 248 nm) en configuration simple, comme illustré à la figure 2-2 et en configuration double faisceaux comme détaillé en annexe. Une source laser différente a été également utilisée lors du chapitre 3. Il s'agit d'un laser a milieu d'amplification solide Nd :YAG (cristal de grenat d'yttrium dopé au néodyme) équipé d'un cristal tripleur de fréquence BBO (borate de baryum), délivrant des impulsions d'environ 6

picosecondes à une longueur d'onde de 355 nm. Les deux systèmes sont équipés d'un porte substrat chauffant, de pompes mécaniques et turbomoléculaires permettant d'atteindre un vide poussé et de systèmes permettant l'injection de gaz réactif et le contrôle de la pression pendant le dépôt. Les conditions de dépôt détaillées et les substrats utilisés pour chaque chapitre seront donnés dans les sections méthodologies 3-2, 4-2 et 5-2.



Figure 2-2 Montage d'une chambre de dépôt PLD (système IPEX)

# Autres techniques de dépôt

Durant ce travail de doctorat, d'autres méthodes de dépôt ont été utilisées afin de synthétiser des métaux et des diélectriques pour la fabrication de certains échantillons. Contrairement à la PLD, les procédés n'ont pas fait l'objet d'études.

# L'évaporation par faisceau d'électrons

Cette technique consiste à focaliser un faisceau d'électrons dans un creuset réfractaire afin d'en porter le contenu à la température de vaporisation. Les vapeurs du matériau voyagent alors dans la chambre sous vide pour venir se déposer sur le substrat. Cette méthode est fortement directionnelle et les particules sont peu énergétiques et est plébiscité pour la déposition de métal dans des motifs lithographiques et pour certains matériaux réfractaires ayant une haute température de vaporisation et une faible conductivité électrique. Les taux de dépôt sont

généralement faibles pour nos applications et les couches obtenues sont lisses et denses. Cette technique a été utiliser pour déposer les contacts de cuivre et d'or sur les échantillons du chapitre 3 et pour déposer le fluorure de calcium (CaF<sub>2</sub>) étudié au chapitre 5.

# La pulvérisation magnétron radiofréquence

Technique souvent appelé *sputtering* consiste à créer un plasma à la surface d'une cible solide. Les ions du plasma, généralement de l'argon, sont accélérés par une source radiofréquence et viennent percuter la cible (la cathode). De ces collisions résulte l'éjection de particules de la cible qui seront projetés vers le substrat. Cette méthode produit des dépôts dotés d'une bonne adhésion sur de nombreux substrats de manière très reproductible. Le taux de dépôt peut être contrôlé facilement en fonction de la puissance de la source et l'énergie du plasma, bien que moins importante qu'en PLD, permet de réaliser des dépôts réactifs. Cette technique est plébiscitée par l'industrie électronique et des traitements optiques. Les couches d'or utilisées au chapitre 5 ont été déposées à l'aide de cette méthode.

# Le dépôt par vapeur chimique assisté par plasma

Aussi appellée PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), C'est une méthode à réaction chimique. Des gaz précurseurs sont introduits dans une chambre sous un vide modéré mais dotée d'un important flux de pompage afin d'évacuer les gaz annexes produits. Les précurseurs fréquemment utilisés sont des silanes et des gaz organiques. Ces gaz sont alors exposés à un plasma par l'appareil et entrent en réaction afin de former le film solide et des gaz secondaires. Les films obtenus par cette méthode ne sont pas d'une grande uniformité ni de stœchiométrie parfaite mais c'est une des rares techniques permettant de réaliser des dépôts conformes, c'est à dire recouvrant l'intégralité du substrat et ses bordures. Cette méthode est régulièrement utilisée pour fabriquer des films protecteurs pour l'électronique ou la mécanique de précision formés de composés de silicium (Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC). Dans ce travail de doctorat, la PECVD a été utilisée pour synthétiser les couches minces de Si et de SiO<sub>2</sub> du chapitre 5.

# 2.3 Méthodes de caractérisation

À la suite de la synthèse des couches minces, il convient de s'assurer de leur qualité. Un certain nombre de techniques de caractérisation de la science des matériaux fournissent de précieux renseignements sur la nature chimique, la structure cristalline, la morphologie et les propriétés optiques ou chimiques de ces couches minces.

# 2.3.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'analyser la structure cristalline des couches minces de manière non destructive. Dans un cristal, les atomes sont ordonnés et forment des familles de plans parallèles et équidistants. Les rayons X, dont la longueur d'onde ( $\lambda$  = 0.154 nm pour une source cuivre) est comparable à la distance entre ces plans permettent d'obtenir une mesure de cette distance à l'aide de la loi de Bragg. Cette loi établit les conditions de diffraction constructives pour les rayons X en fonction de l'angle d'incidence. Les angles de diffraction et la condition de Bragg sont décrits dans la figure 2-3.



Figure 2-3 (a) configuration schématique du diffractomètre à 4 cercles utilisé et (b) schéma d'une condition de diffraction selon la loi de Bragg.

(a) image personnelle et (b) image du domaine public

Plusieurs types de balayage sont possibles avec un diffractomètre à 4 cercles comme celui schématisé à la figure 2-3(a).

Le balayage  $\theta$ -2 $\theta$  permet de dévoiler tous les plans dont la normale est perpendiculaire au substrat, aussi appelée directions hors-plan, et de mesurer l'espacement d entre ces plans. Cette méthode s'applique bien aux échantillons monocristallins épitaxiés. Dans cette configuration, l'échantillon s'oriente selon un angle  $\theta$ = $\omega$  et le détecteur balaye les angles 2 $\theta$ . Une variante de cette méthode consiste à fixer l'angle d'incidence  $\omega$  à une valeur faible (0.5 °) et à balayer la plage d'angle 2 $\theta$  avec le détecteur. Ce type de balayage, appelé diffractogramme en incidence rasante s'applique bien aux couches polycristallines et permet de diminuer la contribution du substrat tout en augmentant la contribution des orientations minoritaires.

D'autres configurations permettent de visualiser les orientations non perpendiculaires au substrat (ayant une composante dans le plan). Le principe consiste à orienter l'échantillon à l'aide des angles  $2\theta$  et  $\chi$  pour amener un certain plan dans les conditions de diffraction de Bragg. Une fois ces conditions remplies, une rotation complète de l'échantillon selon l'axe  $\phi$  ( $\phi$  scan) permettra d'évaluer sa qualité épitaxiale. L'épitaxie sera confirmée si un nombre discret de pics est observé et ce nombre correspond à la structure géométrique du cristal.

Sur le même principe, il est possible de réaliser un balayage en deux dimensions d'une famille de plan satisfaisant les conditions de diffraction. Un balayage selon  $2\theta$  et  $\Omega$  permet d'obtenir une carte du réseau réciproque du cristal autour de ce pôle (RSM – Reciprocal Space Map). Il devient alors possible de transformer ces données angulaires en deux vecteurs perpendiculaires du réseau réciproque. Par exemple, pour un plan d'indice (hhl) = (112) dont la direction [110] est dans le plan et la direction [002] est hors plan, les vecteurs du réseau réciproque s'écrivent selon les équations 1 et 2

$$eq. 1 \dots \dots \dots Selon < hh0 >: Q_x = \frac{1}{2} [cos(\Omega) - cos(2\theta - \Omega)]$$

$$eq. 2 \dots \dots \dots Selon < 00l >: Q_y = \frac{1}{2}[sin(\Omega) + sin(2\theta - \Omega)]$$

Il est alors possible de retrouver les distances interréticulaires selon les formules données par l'équation 3 :

$$eq. 3 \dots \dots \dots d_{110} = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{Q_x}; d_{002} = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{Q_y}$$

Dans le cas d'une étude de couche polycristalline de VO<sub>2</sub>, la DRX en incidence rasante permet de s'assurer de l'unicité de la phase présente sur le substrat, de distinguer les orientations préférentielles et de calculer les paramètres de maille après identification des pics. L'exemple d'une couche polycristalline de VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est présenté à la figure 2-4(a) et tous les pics indexés appartiennent à la phase M1 du VO<sub>2</sub>. Dans le cas d'une couche monocristalline (épitaxiée) de VO<sub>2</sub>, il convient de se placer en géométrie  $\theta$ -2 $\theta$  afin de déceler le pic du substrat et celui de la couche correspondant aux orientations hors plan. Une fois achevé, un balayage en  $\phi$  est réalisé pour s'assurer que les orientations hors plans sont uniques, avec respect pour la structure cristalline et ainsi conclure que la couche est épitaxiée. La figure 2-4(b) présente le cas d'une couche de VO<sub>2</sub> monocristalline orientée selon le doublet de plan (200/-211) par rapport à l'orientation R du substrat de saphir (1-102). Les plans du substrat n'apparaissent pas dans le  $\phi$  scan car les géométries de la maille de VO<sub>2</sub> et de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont différentes.



Figure 2-4 (a) diffractogramme en incidence rasante d'une couche de VO<sub>2</sub> polycristalline et (b) diffractogramme  $\theta$ -2 $\theta$  d'une couche épitaxiée de VO<sub>2</sub> sur saphir plan R : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-102).

L'encart de la figure (b) présente un scan selon  $\phi$  dans lequel le nombre discret de pics indique le caractère monocristallin de la couche

#### 2.3.2 La spectroscopie à photoélectrons induits par rayons X

La spectroscopie à photoélectrons induits par rayons X (XPS – X-rays photoelectron spectroscopy) permet de déterminer la composition chimique et les états de valence des couches minces. Cette méthode repose sur l'effet photoélectrique. Lorsqu'un atome est soumis à un rayonnement électromagnétique de haute énergie, l'un des électrons de valence de cet atome sera éjecté du matériau. L'énergie de ce photoélectron renseignera sur l'énergie de liaison, l'effet est décrit par la relation de l'équation 4 :

# $eq.4...E_L = h\nu + E_c$

Où E<sub>L</sub> est l'énergie de liaison de l'électron, hv l'énergie du photon X incident et E<sub>c</sub> l'énergie cinétique du photoélectron éjecté. Le photoélectron est collecté et dirigé dans un spectromètre permettant de déterminer son énergie. Les résultats sont alors tracés sous forme d'un spectre où chaque famille de pic peut renseigner sur la nature des atomes de l'échantillon et la position de chaque pic renseigne sur le ou les états de valence de cet atome. Pour établir un parallèle avec le modèle de bande d'énergie, un spectre XPS peut être assimilé à un profil de la densité d'énergie où le zéro du spectre est l'énergie de Fermi et l'axe des énergies descend vers la bande de valence. La figure 2-5 décrit une mesure XPS sur un échantillon de cuivre. Cette mesure est sensible uniquement aux premiers nanomètres de la surface, ce qui impose souvent d'utiliser un canon à ions pour effectuer un décapage de la surface pour la débarrasser des contaminant organiques atmosphériques et des oxydes de surface. En raison de ce décapage, la mesure est considérée destructive.



Figure 2-5 Schéma de fonctionnement d'une mesure de spectroscopie XPS

Image rendue publique par son auteur (Bvcrist) et accessible par le lien : https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\_photoelectron\_spectroscopy

Lors de l'analyse d'une couche mince de VO<sub>2</sub>, un premier balayage rapide est utilisé pour détecter la nature des atomes à la surface de la couche. Ensuite, des balayages sont répétés autour des niveaux d'énergies des composants à traiter. Un décapage par des ions argon est ensuite effectué pour enlever les contaminants organiques et les oxydes de surface. Les résultats sont alors modélisés à l'aide d'une fonction de base (Shirley) et de pics gaussien-lorentziens tabulés. L'aire de ces pics et leurs ratios renseignent sur l'état d'oxydation des composants. Un décalage des spectres est fréquent en raison d'effets de charge, il convient alors de choisir une énergie de référence, souvent le niveau 1s du carbone ou, dans notre cas, le niveau 1s de l'oxygène (530 eV). La figure 2-6 montre la mesure et la déconvolution du niveau V<sub>2p</sub> et O<sub>1s</sub> d'un échantillon non décapé, ce qui explique la forte contribution de l'état V<sup>5+</sup>. Les spectres présentés au chapitre 4 seront tous décapés.



Figure 2-6 Spectre XPS du niveau V<sub>2p</sub> et O<sub>1s</sub> d'un échantillon de VO<sub>2</sub> et modélisation des états d'oxydation

#### 2.3.3 Microscopie optique et électroniques à balayage

#### - La microscopie optique

La microscopie optique consiste observer la surface d'un échantillon par fort grossissement optique. Elle permet d'évaluer rapidement l'état de surface des échantillons et de détecter la présence de poussière sur les substrats ou de gouttelettes issues des dépôts PLD. Cette méthode est non destructive mais ne permet pas d'observer des détails inférieurs au micromètre.

#### - La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de quelques nanomètres de large et à recueillir les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par cette surface. Une image de la surface est reconstituée par un détecteur à partir de ces électrons. Le MEB permet d'obtenir une image de surface ou en tranche d'un échantillon afin d'en déterminer soit la taille des grains ou l'épaisseur de la couche. Dans des conditions idéales, le MEB permet d'imager des objets inférieurs à 5 nm mais n'est pas en mesure de fournir des mesures de topographie en raison de sa sensibilité aux effets d'accumulation de charges électriques ou aux effets d'ombrage. Le MEB a été utilisé pour déterminer l'épaisseur des couches minces présentées dans chaque chapitre ainsi que le taux de dépôt, qui est obtenu en divisant l'épaisseur obtenue par le temps de dépôt.

#### 2.3.4 Spectroscopie optique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie est une méthode de mesure visant à quantifier la quantité de rayonnement électromagnétique absorbé, transmis ou réfléchi par un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le principe de conservation de l'énergie permet de relier les quantités spectroscopiques par l'équation 5 :

$$eq. 5 \dots \dots \dots 1 = A + R + T$$

Où A est l'absorption, R la réflectivité et T la transmission de l'échantillon. Ce sont des grandeurs sans dimension, parfois exprimées en %. Le coefficient d'absorption  $\alpha$ , utilisé au chapitre 3 et calculé selon l'équation 6, est défini par rapport à l'épaisseur t:

$$eq. 6 \dots \dots \alpha = -10 \log(1-A) / t$$

Les mesures UV-visible-NIR dans la gamme spectrale de 250 à 2500 nm ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à réseau Perkin Elmer Lambda 1050 au laboratoire LarFIS de l'école polytechnique de Montréal. Le spectrophotomètre est équipé d'une sphère d'intégration permettant de mesurer la transmission, la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse. Le réseau du spectromètre sélectionne les longueurs d'one une à une et les données sont comparées à une référence blanche (100 % de réflexion) prise sur du Spectralon.

Les mesures infrarouges dans la gamme spectrale de 2.5 à 25 µm sont réalisées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR – Fourier Transform Infra Red). Ce spectromètre fonctionne à l'aide d'une source corps noir chauffée émettant un spectre connu. Ce spectre est séparé et dirigé dans deux bras d'un interféromètre de Michelson, l'un de longueur

fixe et l'autre dont la longueur varie grâce à un miroir mobile. Les deux faisceaux sont alors recombinés et traversent l'échantillon, formant ainsi un interférogramme dont la transformée de Fourier permet de reconstituer le spectre infrarouge entier. Un spectre de référence est préalablement enregistré, soit sur un substrat vierge dans le cas des mesures de transmission, soit sur une couche d'or fortement réfléchissante pour les mesures de réflexion. Le principe de fonctionnement d'un FTIR est décrit à la figure 2-7.



Figure 2-7 Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge a transformée de Fourier. Image du domaine publique

La mesure de spectres FTIR permet de s'assurer de la qualité de la transition de phase du VO<sub>2</sub>. Lors d'une mesure en transmission d'une couche de 100 nm de VO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> d'une uniformité de +/- 5 %, comme présentée à la figure 2-8, la contribution du substrat apparait. On constate cependant la nature transparente du VO<sub>2</sub> à 25 °C (298 K) et sa nature réfléchissante à 100 °C (373 K).



Figure 2-8 spectre FTIR en transmission d'une couche de 100 nm de VO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> dans l'état métallique (réfléchissant) et semiconducteur (transparent)

#### 2.3.5 Caractérisation électrique par sonde quatre pointes et par méthode Van Der Pauw

La mesure de la variation de la résistivité des couches de VO<sub>2</sub> en fonction de la température est une caractérisation prépondérante pour les couches minces étudiées permettant de déterminer la température de transition (T<sub>SMT</sub>), la largeur d'hystérésis ( $\Delta$ H), l'amplitude de modulation de la résistivité ( $\Delta$ p) et plage caractéristique de température sur laquelle se déroule la transition ( $\delta$ T, *sharpness*). La méthode consiste à placer quatre contacts électriques sur la couche, soit sous forme de pointes équidistantes dans le cas de la méthode 4 pointes (figure 2-9 (a)) soit sous forme de quatre contacts aux coins de l'échantillon dans le cas de la méthode van der Pauw (figure 2-9(b)). Un courant est injecté dans la couche par deux des contacts et la différence de potentiel est mesurée par les deux autres contacts. Dans le cas de la méthode 4 pointes, la résistance est obtenue directement par la loi d'ohm (R=V/I), dans le cas de la méthode Van der Pauw, plus précise, la source de courant et la mesure de tension des contacts sont alternés, la résistance est moyennée. Pour une couche mince d'épaisseur t très supérieure à sa largeur, la résistivité  $\rho$  peut être obtenue par la formule donnée dans l'équation 7, ou F est un facteur de forme valant 1 pour les couches de 1 pouce x 1 pouce et pour la configuration van der Pauw et valant 0.9 pour les couches de 1 cm x 1 cm.

$$eq.7\ldots\ldots\rho = \frac{\pi}{\ln 2}t\frac{V}{I}F$$



Figure 2-9 géométries pour les mesures électriques : (a) sonde 4 pointes et (b) géométrie de Van der Pauw.

La mesure de résistivité en fonction de la température permet d'extraire les paramètres clés de la transition de phase du VO<sub>2</sub> déposés sur un substrat isolant. La mesure est toujours réalisée à la fois lors d'un chauffage et lors d'un refroidissement. Le contraste, ou amplitude de modulation, est la différence logarithmique entre la valeur mesurée à haute et basse température. La dérivée du logarithme de la résistivité est ensuite tracée et modélisée à l'aide d'une fonction gaussienne. La position des centres des pics dénote les températures de transition pour le chauffage et le refroidissement, T<sub>SMT</sub> étant la moyenne de ces valeurs. La différence de ces température durant laquelle se déroule la transition  $\delta$ T. La figure 2-10 montre ce traitement appliqué à une couche polycristalline de 120 nm de VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.



Figure 2-10 (a) mesure 4 pointes de la résistivité en fonction de la température d'une couche de  $VO_2$  et (b) paramètres de transition extraits de (a)

#### 2.3.6 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique à sonde balayante (AFM – Atomic Force Microscopy) est une méthode d'analyse consistant à approcher une pointe très mince proche de la surface d'un échantillon. Cette pointe est montée sur un cantilever assimilé à un ressort de raideur connue. Cet ensemble pointe-cantilever est alors approché très proche de la surface de l'échantillon de manière à ce qu'il ressente les forces attractives et répulsives crées par les atomes de la couche mince. Un laser est focalisé sur la surface du cantilever et sa réflexion vient frapper une photodiode. Le mouvement de cette réflexion laser renseigne directement sur la courbure du cantilever, et donc sur les forces ressenties par la pointe. Certaines variations de cette méthode permettent une précision atomique mais dans ce travail de doctorat, seul le mode oscillant (mode tapping) a été utilisé. Dans ce mode, une fréquence de vibration est imposée au cantilever et ce dernier vient frapper la surface de l'échantillon par intermittence. Cette technique permet une analyse de la morphologie et de la topographie de la couche avec une précision nanométrique et permet notamment d'en extraire la rugosité. Un schéma de fonctionnement d'une AFM est décrit à la figure 2-11. À la suite de la mesure de hauteur par AFM, les résultats sont présentés sous forme d'une carte topographique. La moyenne quadratique (RMS - Root Mean Square) des valeurs de hauteur de l'échantillon donne alors la rugosité, notée Rq, souvent exprimée en nanomètres pour les couches que nous considérons.



Figure 2-11 schéma de fonctionnement de l'AFM.

#### Image du domaine public

#### 2.3.7 Voltamperométrie cyclique

La voltamperométrie cyclique permet d'évaluer les propriétés électrochimiques d'un matériau dans une configuration de demi-pile. Ce montage consiste à plonger le matériau à étudier dans une solution électrolytique et à faire varier la tension entre cet échantillon et une électrode de référence dont le potentiel d'oxydoréduction est connu. Le courant traversant l'électrolyte est mesuré entre une électrode neutre et l'échantillon. La courbe I(V) obtenue en inversant la tension à une vitesse fixe est appelée un voltamogramme cyclique. Ces mesures peuvent évaluer le potentiel de couches minces pour des applications de stockage d'énergie. La capacité surfacique C<sub>s</sub> d'une couche mince peut être calculées à l'aide la formule décrite par l'équation 8 :

$$eq. 8 \dots \dots \dots C_S = \frac{1}{2 \cdot \nu \cdot S \cdot \Delta V} \int I(V) dV$$

Où v est la vitesse de balayage de la tension en V/s, S la surface de l'électrode et  $\Delta V$  la fenêtre électrochimique.

Dans ce travail de doctorat, cette caractérisation a été utilisée pour mettre en avant l'augmentation de la surface efficace des couches. En effet, l'électrolyte liquide utilisé aura la capacité de pénétrer dans les pores d'une couche, ce que ne peux pas faire une sonde mécanique comme celle de l'AFM. Un matériau présentant une haute surface efficace prendra alors de l'intérêt pour des applications de fabrication de batteries ou de détecteurs, dans lesquels l'enjeu est de maximiser la surface d'échange entre le matériau actif et le milieu électrolytique tout en minimisant l'encombrement.

# CHAPITRE 3. MODIFICATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION PAR EFFET CONJOINT DU SUBSTRAT ET DU DOPAGE

# 3.1 Introduction

Dans ce travail, le dopage au tungstène à diverses concentrations métalliques dans les films  $W_xV_{1-x}O_2$  (x = 0 %, 1.5 %, 2.5 %W) est combiné à une contrainte interfaciale, induite par des substrats R-TiO2 (001). La contrainte et sa relaxation seront étudiées selon l'axe  $c_R$  du  $VO_2$  à l'aide de mesures de diffraction X en fonction de l'épaisseur du film. Par la suite, nous investiguerons sur les modifications de la nanostructure des couches induites par la relaxation des contraintes et par l'ajout de dopant. Enfin, nous étudierons les propriétés électriques de ces couches afin d'en extraire les paramètres clés de la transition de phase, d'en comprendre les propriétés de transport et d'évaluer l'efficacité de l'effet conjoint du dopage et des couches interfaciales pour des couches épitaxiées par rapport à l'effet seul du dopage dans des couches polycristallines de référence, déposées sur silice fondue. Dans cette section, la terminologie ''  $VO_2$  dopé à x % au tungstène réfère à la fraction métallique de tungstène dans l'alliage ternaire  $W_xV_{1-x}O_2$ .

# 3.2 Méthodes utilisées

Les films de VO<sub>2</sub> ont été déposés sur des substrats de TiO<sub>2</sub> rutile orientés (001) de dimension (10 x 10 x 0,5 mm<sup>3</sup>, Shinkosha Co. LTD.) par ablation laser pulsée réactive (RPLD). La RPLD a été réalisé à l'aide d'un laser excimère KrF focalisé sur une cible de vanadium métallique (pur à 99.9 %, KJ Lesker Inc.) à une fluence de 1.2 J/cm<sup>2</sup> avec un taux de répétition de 10 Hz. La chambre de dépôt a été maintenue sous 35 mTorr d'O<sub>2</sub> pur et les substrats ont été chauffés à 410 °C (683 K). L'uniformité de l'échantillon a été assurée en balayant le faisceau laser sur la cible en rotation, et les taux de dépôt ont été mesurés par imagerie SEM (JEOL 7410) en coupe transversale pour contrôler l'épaisseur du film. Les durées de dépôt ont été ajustées pour obtenir des épaisseurs de film de 15, 30, 70 et 140 nm. La procédure susmentionnée a été répétée avec des cibles métalliques V<sub>0.985</sub>W<sub>0.015</sub> et V<sub>0.975</sub>W<sub>0.025</sub> (99.9 % pures, KJ Lesker Inc.) pour produire des films de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x = 1.5 et 2.5 % W). La température du substrat et la pression d'oxygène ont été optimisées pour obtenir le contraste de résistivité le plus élevé possible pour les films de 70 nm d'épaisseur à chaque concentration de dopage et pour s'assurer que les films dopés affichent un contraste d'au moins deux ordres de grandeur. De telles conditions n'optimisent pas

nécessairement la contrainte interfaciale entre le film et le substrat pour les films non dopés. En effet, des températures de substrat et des pressions d'oxygène différentes exercent une influence directe sur les défauts cristallographiques et les lacunes d'oxygène présentes dans le matériau, ce qui influence la température de transition mais peut porter préjudice au contraste [70]. Pour ces travaux, nous n'avons pas étudié ce paramètre et avons sélectionné ce que nous pensons être les conditions de meilleure cristallisation du VO<sub>2</sub>.

La qualité des cristaux a été examinée par diffraction des rayons X avec un diffractomètre Panalytical X-Pert sélectionnant le rayonnement Cu K  $_{\alpha}$  ( $\lambda$  = 1.54184 Å). Des balayages  $\theta$ -2 $\theta$  ont été effectués pour vérifier l'orientation hors plan du VO<sub>2</sub> et des balayages selon  $\varphi$  ont été utilisés pour confirmer la relation épitaxiale entre VO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>. De plus, une cartographie 2D de l'espace réciproque (RSM) ( $\theta$ - $\Omega$ ) a été menée pour évaluer la contribution respective du VO<sub>2</sub> monoclinique (phase M1, JCPDS 043-1051) et du VO<sub>2</sub> rutile (phase R, JCPDS 044-0253). Cette mesure permet d'évaluer à la fois les contributions de la phase M1 et R du VO<sub>2</sub> dans le plan (selon le vecteur de réseau réciproque Q<sub>xy</sub>) et hors plan (selon le vecteur de réseau réciproque Q<sub>z</sub>). Les RSM ont été centrées autour du pôle {112} du substrat de TiO<sub>2</sub> rutile (JCPDS 004-0551). Les résultats ont ensuite été décomposés dans leurs composants dans le plan et hors plan et normalisés en termes d'unités de réseau réciproque du TiO<sub>2</sub>. Ce pôle a été choisi afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec des travaux publiés étudiant des films de VO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> [72], [73]

La morphologie du film a été étudiée via l'imagerie AFM en mode oscillant (tapping) dans un microscope Veeco Enviroscope, et les paramètres de rugosité ont été extraits à l'aide du logiciel Gwyddion.

Des électrodes (15 nm Cr / 500 nm Cu / 50 nm Au) ont été déposées aux quatre coins de l'échantillon par évaporation par faisceau d'électrons. Le chrome fait office de couche d'accroche, la couche épaisse de cuivre permet de protéger l'intégrité de la couche lors de l'application du contact et la couche d'or permet d'empêcher l'oxydation de l'électrode. Tous les métaux choisis ont une conductivité très élevée. Des mesures en configuration de Van der Pauw ont été effectuées dans un système de mesure des propriétés physiques (PPMS, Quantum Design DynaCool) pour obtenir la dépendance de la résistance en fonction de la température dans la gamme de 173 à 400 K. Le courant source a été limité à 1 µA pour minimiser le chauffage par effet Joule, et la chambre d'échantillonnage a été remplie d'hélium tout au long des mesures pour éviter toute dégradation possible.

# 3.3 Résultats

#### 3.3.1 Analyse DRX des couches de VO<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub>

Sous la SMT, le VO<sub>2</sub> semi-conducteur adopte une phase monoclinique où les atomes de vanadium sont organisés en dimères caractérisés par une courte et une longue distance V-V et positionnés en position inclinée autour de l'axe a<sub>M</sub>. Ces positions inégales empêchent le courant de circuler entre les atomes de vanadium. Au-dessus de la transition, le VO<sub>2</sub> se transforme en une structure rutile plus symétrique où les atomes de vanadium sont équidistants le long de l'axe c<sub>R</sub>, permettant la conduction le long des chaînes de vanadium, entraînant ainsi un comportement métallique. Les deux structures sont présentées dans la figure 1-1 avec des paramètres de maille provenant de la littérature [133]. Ces paramètres sont présentés dans le tableau 1-2. La figure 3-1(a) montre les balayages  $\theta - 2\theta$  d'échantillons de VO<sub>2</sub> non dopés sur TiO<sub>2</sub>. L'orientation hors plan unique à ~65 ° est identifiée comme le plan (-402) du VO<sub>2</sub>(M1). Pour confirmer d'avantage la nature épitaxiale des films, des balayages selon  $\varphi$  ont été effectués sur la famille de pics {220} du VO<sub>2</sub>(M1) comme présenté à la figure 3-1(b). L'équivalence des plans du VO<sub>2</sub>(M1) et VO2(R) et les angles XRD sont donnés dans le tableau 3-1. La symétrie 8 fois dégénérée observée sur les plans des films se superpose à celle observée sur le substrat, confirmant l'alignement épitaxial des plans (002)<sub>TIO2</sub> **||** (-402)<sub>VO2(M1</sub>) et (121)<sub>TIO2</sub> **||** (220)<sub>VO2(M1</sub>).



Figure 3-1 Diffractogrammes des rayons X. a) balayages  $\theta$ -2 $\theta$  mesurés sur des films VO<sub>2</sub> non dopés de différentes épaisseurs, déposés sur du TiO<sub>2</sub> montrant uniquement l'orientation hors plan (-402). (b) Les scans  $\Phi$  correspondants pour les plans (220) de VO<sub>2</sub>(M1) montrant la même symétrie pour les films (lignes pleines) et les plans du substrat (121) (lignes pointillées).

VO <sub>2</sub> Rutile	VO <sub>2</sub> Monoclinique	Angle de diffraction 2θ (°)	Angle d'inclinaison χ (°)	Plans supplémentaires VO <sub>2</sub> M
(001)	(-402)	65.3 / 64.8	0	(031)
(121)	(220)	55.4 / 55.5	54.5	(-2 1 3) (2 1 1)
(112)	(-413)	72.3 / 71.8	23.91	(4 1 -1)

Tableau 3-1 équivalence entre les plans du VO<sub>2</sub>(R) et du VO<sub>2</sub>(M) et les angles de diffraction associés

Le zoom autour du pic de diffraction  $(-402)_{M1}$  pour les échantillons non dopés présenté à la Fig. 3-2 (a) montre que le pic de diffraction pour les films de VO<sub>2</sub> se déplace vers des angles plus bas à mesure que l'épaisseur augmente, ce qui signifie que le paramètre c<sub>R</sub> (longueur V-V) augmente. La figure 3-2(b) montre la distance V-V (c<sub>R</sub>) en fonction de l'épaisseur. La valeur de référence de la distance V-V (a<sub>M</sub>/2 ou 2d<sub>-402</sub> = 0.28758 nm) pour le VO<sub>2</sub>(M1) est indiquée à la Figure 3-2(b) par la ligne bleue pointillée obtenue à partir des paramètres de référence énumérés dans le tableau 1-2. L'erreur lors de l'extraction du paramètre c<sub>R</sub> a été calculée en fonction en fonction de l'erreur angulaire du goniomètre ( $\Delta\theta$  = 0.025°). L'intervalle d'erreur a alors été estimée comme [ c<sub>R</sub><sup>+</sup> ; c<sub>R</sub><sup>-</sup> ] = [  $\lambda$ /sin( $\theta$  + $\Delta\theta$ ) ;  $\lambda$ /sin( $\theta$  - $\Delta\theta$ ) ]. Les mesures ont été répétées 2 fois et des résultats semblables ont été obtenus après correction de la position du pic du substrat vers sa valeur de référence. Les modélisations gaussiennes des pics ont toutes montré une bonne fidélité avec un R<sup>2</sup> > 97 %. On observe que la longueur V-V tend vers la valeur de référence du VO<sub>2</sub>(M1) à mesure que l'épaisseur augmente, ce qui indique que la déformation induite par le substrat se relaxe en accord avec les résultats publiés précédemment [72], [86], [134].



Figure 3-2 Mesures XRD à température ambiante du pic (a) (-402)<sub>M1</sub> en fonction de l'épaisseur des films non dopés et (b) paramètres  $c_R$  déduits de ces mesures. Les lignes pointillées affichent les valeurs de référence pour la phase monoclinique (bleu) et pour la phase rutile (rouge) du VO<sub>2</sub>

Pour mieux caractériser la distorsion cristalline présente dans le système VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, des mesures de cartographie spatiale réciproque (RSM) ont été effectuées autour du pôle {112} du substrat. La cartographie RSM est utilisée pour décomposer la distorsion orthogonale dans le plan ( $Q_{xy}$ ) et la déformation hors plan ( $Q_z$ ). Une simulation des positions théoriques des pôles {112} de TiO<sub>2</sub>(R) et de VO<sub>2</sub>(R) et des pôles équivalents {-413} et {41-1} du VO<sub>2</sub>(M1) a été réalisée en injectant dans l'équation 3, les valeurs de référence des distances interréticulaires des orientations dans le plan et hors plan des phases TiO<sub>2</sub>(R), VO<sub>2</sub>(R) et VO<sub>2</sub>(M1) données par les fiches JCPDS. L'équation 3 a ainsi permis de calculer les vecteurs de réseau réciproque Qxy et Qz. Les RSM simulées et mesurées expérimentalement pour les couches non dopées de différentes épaisseurs sont présentés à la figure 3-3. Toutes les cartes sont décomposées en direction dans le plan Q<sub>xy</sub> le long de l'axe <110> et en direction hors plan Qz le long de l'axe <002> et sont normalisées en termes d'unités de réseau réciproque du TiO<sub>2</sub> rutile (r.l.u.). Les RSM simulées pour le système VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> tracées à la Fig. 3-3(a) indiquent la position théorique dans l'espace réciproque des pics de {112} de TiO<sub>2</sub>(R) et de VO<sub>2</sub>(R). Les plans équivalents pour VO<sub>2</sub>(M1) sont divisés en {-413} et {41-1}. Expérimentalement, nous sommes limités par la résolution spectrale du diffractomètre, de sorte que cette division ne peut pas être observée. Les cartes RSM pour les films non dopés d'épaisseur croissante sont présentées à la Fig. 3-3 (b-e). Dans la Fig. 3-3(b), le pic pour un film de 15 nm d'épaisseur se situe entre les positions de VO<sub>2</sub>(R) et VO<sub>2</sub>(M), ce qui suggère que, à faible épaisseur, une partie importante du film est contrainte par le substrat et prend une structure tétragonale. Pour les films de plus grande épaisseur de la Fig. 3-3 (c-e), les films se relaxent

vers l'état monoclinique. La structure cristalline près de l'interface est décrite dans la littérature [72]. Un schéma du système cristallin montrant une contrainte à l'interface et sa relaxation est présenté à la Fig. 3-4.



Figure 3-3 (a) RSM simulé pour le VO<sub>2</sub>(R) (cercle rouge) et le VO<sub>2</sub>(M1) (triangles bleus) déposés sur TiO<sub>2</sub>(R) (carré noir) centré autour du pic (112) du substrat. RSM expérimental enregistrée sur des films non dopés d'épaisseur de (b) 15 nm, (c) 30 nm, (d) 70 nm et (e) 140 nm. Les symboles indiquent la position des pics prédits par simulation.



Figure 3-4 Schéma de la contrainte à l'interface pour le système VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(001)

#### 3.3.2 Analyse DRX des couches de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> (001)

Des expériences similaires ont été réalisées avec des films de  $W_xV_{1-x}O_2$  dopés au tungstène à x = 1.5 % et 2.5 %. La figure 3-5(a) montre l'évolution du pic (-402) pour les films de  $W_xV_{1-x}O_2$  dopés à x = 1.5 % W de différentes épaisseurs. Tous les films montrent une composante autour de 65 ° tandis que pour une épaisseur de 30 nm et plus, une deuxième contribution est observée à des angles plus élevés (65,6 °), ce qui pourrait être attribué à une partie rutile du film. Le paramètre de réseau c<sub>R</sub> associé au pic d'angle le plus bas est illustré à la Fig. 3-5 (b) (cercles noirs complets). Il donne des valeurs inférieures à la valeur théorique pour la phase M1 du VO<sub>2</sub> et augmente lentement avec l'épaisseur du film. Le pic à un angle plus élevé, représenté par des cercles rouges pleins, montre à des valeurs de c<sub>R</sub> inférieures à la valeur théorique pour le VO<sub>2</sub>(R) mais augmentant avec l'épaisseur. La présence simultanée des deux pics dans les diffractogrammes XRD indique que les phases monoclinique et rutile coexistent dans les films

 $W_{0.015}V_{0.985}O_2$  à température ambiante. La phase de type rutile pourrait provenir soit d'une phase interfaciale contrainte, soit d'une phase localement riche en tungstène.

La figure 3-5(c) montre le pic de diffraction  $(002)_R$  pour les échantillons dopés à x = 2.5 % W. Dans ce cas, le pic d'angle inférieur correspondant à la phase M n'est plus présent. Le pic de diffraction  $(002)_R$  a tendance à se déplacer vers des angles plus bas à mesure que l'épaisseur augmente. La distance interplanaire correspondante est indiquée à la Fig. 3-5(d). c<sub>R</sub> augmente avec l'épaisseur et sa valeur reste inférieure à la valeur théorique pour le VO<sub>2</sub> rutile, sauf pour les films de 140 nm d'épaisseur où elle est légèrement supérieure. On pense que cette différence provient de l'asymétrie des pics qui n'a pas été prise en compte dans la déconvolution. Par conséquent, W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> semble être entièrement composé de rutile à température ambiante, mais la relaxation de la déformation avec une épaisseur croissante se produit toujours.



Figure 3-5 (a,c) Mesures XRD à température ambiante des pics  $(-402)_{M1}$  et  $(002)_R$  en fonction de l'épaisseur du film à différentes teneurs en W ; (b,d) valeurs  $c_R$  déduites de ces mesures.

Une deuxième contribution pour les échantillons dopés à x = 1.5 % W est indiquée par les cercles rouges complets en (b). Les lignes pointillées correspondent aux valeurs théoriques pour la phase monoclinique (bleu) et pour la phase rutile (rouge) du VO<sub>2</sub>.

Les RSM pour les films de 140 nm d'épaisseur dopés à différentes teneurs en tungstène sont présentés à la Fig. 3-6. La carte du film non dopé à la Fig. 3-6 (a) montre que le film est relaxé dans son état monoclinique. Celle des films dopés à 1.5 % W, présentés à la Fig. 3-6 (b), montre que, à température ambiante, le film est composé à la fois de VO<sub>2</sub> monoclinique et rutile avec une portion de rutile prédominante. À 2.5 % W de dopage, le film de 140 nm présenté à la Fig. 3-6 (c) est entièrement composé de VO<sub>2</sub> rutile. Les valeurs de désaccord de maille entre le film et le substrat ont été calculées en fonction du centre du pic de couche. Les valeurs de désaccord de maille similaires obtenues pour les films dopés à 1.5 % W et 2.5 % W indiquent que le film dopé à 1.5 % W est essentiellement composé de rutile à température ambiante. Ces résultats sont cohérents avec l'intensité relative des pics XRD de la Fig. 3-5 (a).



Figure 3-6 RSM de films de 140 nm d'épaisseur de (a) VO<sub>2</sub> non dopé, (b) 1.5 % W de VO<sub>2</sub> dopée et (c) 2.5 % W de VO<sub>2</sub> dopée. Les symboles indiquent la position des pics pour chaque phase telle que prédite par simulation (voir Fig. 3-3(a)). Les valeurs d'inadéquation sont déterminées par la différence entre les positions d'intensité maximale pour le substrat et les pics du film



3.3.3 Analyse AFM de la topographie des couches de VO<sub>2</sub> et W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub>

Figure 3-7 Images AFM de la morphologie de surface des différentes épaisseurs des films minces de (a)  $VO_2$  non dopé, (b)  $VO_2$  dopé 1.5% W (c)  $VO_2$  dopé 2.5% W

La topographie de surface des couches minces non dopées et dopées au tungstène de 15, 30, 70 et 140 nm a été obtenue par AFM, comme illustré dans la Fig. 3-7. La rugosité RMS et la taille des grains en fonction de l'épaisseur du film pour les différentes teneurs en W sont présentées à la Fig. 3-8(a) et (b). Les valeurs de rugosité ont été estimées sur toute la surface sondée de l'échantillon ( $2.5 \mu m \times 2.5 \mu m$ ) après corrections des artéfacts. Les échantillons présentent une uniformité en épaisseur de +/- 5 %. L'erreur statistique de l'estimation de la taille des grains pour chaque échantillon est renseignée sur la figure 3-8 (b). Pour les échantillons non dopés, la valeur de rugosité augmente fortement, passant de 6 nm RMS pour le film de 15 nm d'épaisseur à 28 nm RMS pour une épaisseur de 70 nm. Un plateau est alors atteint avec une valeur de 33 nm

RMS pour les films de 140 nm d'épaisseur. La rugosité des films dopés à 1.5% W et 2.5% W montre une augmentation plutôt monotone d'environ 4-5 nm RMS pour les films d'épaisseur de 15 nm à 8-9 nm RMS pour les films d'épaisseur de 140 nm. De plus, la taille des grains présentée à la figure 2-8 (b) suit la même tendance pour les niveaux de dopage de 1.5 % W et de 2.5 % W.

À 1.5 % W, la taille des grains passe de 90 à 140 nm lorsque l'épaisseur passe de 15 à 70 nm et reste à peu près la même pour un film de 140 nm d'épaisseur. Des valeurs similaires sont obtenues pour les films dopés à 2.5 % W. La taille des grains des films non dopés n'a pu être mesurée que pour les films de 15 nm d'épaisseur. Au-dessus de cette épaisseur, les films sont composés de domaines au lieu de grains. Ces domaines sont en partie déconnectés les uns des autres, exposant le substrat qui correspond aux zones noires sur les images AFM présentées dans la Fig. 3-7(a). Pendant la croissance de films non dopés de 30 nm et plus, une coalescence des grains en domaines plus grands et plus rugueux se produit. Pour les films conservent leur morphologie granulaire même à des épaisseurs plus élevées. Au niveau atomique, les atomes ou accumulation de tungstène (clusters) induisent une distorsion du réseau du VO<sub>2</sub> en raison de différences de rayons ioniques et de forces de liaisons. Ces distorsions locales agissent comme des centres de nucléation pour la transition de semi-conducteur a métal [55], [135], [136] ainsi que pour la croissance de la couche [63], limitant ainsi la formation de domaines plus grands comme ceux observés dans les films non dopés [104].



Figure 3-8 a) Rugosité RMS des films VO<sub>2</sub> dopés et non dopés déterminés à partir d'images AFM. b) Granulométrie déduite des images AFM.

#### 3.3.4 Analyse électrique des couches de VO<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> (001)

La caractérisation électrique par la méthode de van der Pauw présente l'avantage de s'appuyer sur une géométrie d'échantillon simple tout en éliminant la résistance de contact. Cette méthode est couramment utilisée pour les films de VO<sub>2</sub> car elle peut clairement révéler la transition de phase du semi-conducteur à basse température au métal à haute température à travers le changement de résistivité du film ( $\rho$ ) avec la température. Dans cette expérience, des électrodes ont été déposées aux coins d'échantillons de VO<sub>2</sub> de 1 cm<sup>2</sup> afin de sonder toute la couche.

La résistivité en fonction de la température, observée pour les films non dopés est présentée à la Fig. 3-9. Toutes les courbes suivent le comportement typique des films de VO<sub>2</sub>, avec une résistivité décroissante avec l'augmentation de la température (comportement d'un semiconducteur) suivie d'une forte baisse de résistivité correspondant à la transition. La résistivité subit un cycle d'hystérésis caractérisé par une légère différence entre la température de transition pour les cycles de chauffage et de refroidissement. Une caractéristique clé déduite de cette mesure est la température caractéristique de transition pour les segments de chauffage et de refroidissement du cycle d'hystérésis. Cette température est donnée par le maximum d'une modélisation gaussienne de la quantité  $-d(\log \rho)/dT$ . Les paramètres de la SMT pour les films VO<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> et pour un film de VO<sub>2</sub> polycristallin relaxé de référence, déposé sur de la silice amorphe, sont donnés dans le tableau 3-2. La différence entre les températures de transition en chauffage et en refroidissement donne la largeur d'hystérésis,  $\Delta H$ , tandis que la largeur à mihauteur des pics gaussiens renseigne la netteté de la transition,  $\delta T$ . Une augmentation des valeurs  $\delta T$  indique une transition plus douce. On constate que la température de transition moyenne se déplace vers des valeurs plus élevées avec l'augmentation de l'épaisseur, un résultat qui est attendu en raison d'un effet de contrainte dominant à faible épaisseur et d'une relaxation vers des valeurs standards (341 K) pour une épaisseur plus élevée [72], [100]. L'augmentation de la résistivité avec la diminution de l'épaisseur du film dans la gamme de 330 à 400 K suggère que le transport de charge est limité par les joints de grain, comme le confirment les images AFM des films plus minces. Pour les films de 15 et 30 nm, l'oxydation de surface après exposition atmosphérique est probablement responsable de cette augmentation. Les premiers nanomètres sont oxydés en une phase dominée par V<sup>5+</sup>, plus résistive, qui représente un pourcentage plus élevé de l'épaisseur totale que pour les films plus épais. La résistivité des films plus minces est également plus élevée dans la gamme 175 – 300 K. Alors que la résistivité des films de 140 nm d'épaisseur semble plafonner pour des températures allant de 175 à 300 K, elle augmente fortement pour les films plus minces, s'étendant sur 4 ordres de grandeur pour les films

de 15 nm d'épaisseur. Ces résultats suggèrent un type de transport activé par la température où les porteurs de charge deviennent progressivement localisés lors de la diminution de l'épaisseur. Un tel mécanisme de saut électronique (hopping) est bien documenté dans les matériaux désordonnés tels que le silicium amorphe ou les semi-conducteurs organiques cristallins [137], [138].



Figure 3-9 Résistivité en fonction de la température pour les films non dopés. Les branches de refroidissement et de chauffage sont représentées par des lignes pleines et pointillées, respectivement.

Tableau 3-2 paramètres	de la transition	des couches	de VO₂ /	′ TiO₂ (001)
------------------------	------------------	-------------	----------	--------------

Échantillon		T <sub>SMT</sub> refroid.	TSMT chauff.	T <sub>SMT moy</sub>	ΔΗ	δΤ
		(K)	(K)	(K)	(K)	(K)
	15 nm	317	325	321	8	3
<b>VO</b> <sub>2</sub> / <b>TiO</b> <sub>2</sub>	30 nm	322	329	325	7	2
	70 nm	325	331	328	6	2
	140 nm	333	337	335	4	7
VO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub>	140 nm	338	345	342	7	6

#### 3.3.5 Analyse électrique des couches W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub>

Les températures de transition obtenues à partir de la résistivité pour les échantillons dopés à 1.5 %W sont tracés à la Fig. 3-10(a). La résistivité plus élevée du film de 15 nm d'épaisseur à n'importe quelle température est probablement due à une suroxydation. La modulation de résistivité entre les états semi-conducteur et métallique est plus faible pour le film de 15 nm d'épaisseur et se stabilise ensuite pour les films de 30 nm et plus. Un tel comportement pour une couche mince a déjà été signalé [72], [134] et on pense qu'il résulte d'un nombre plus élevé de joints de grain et de leur nature plus résistive en raison de la suroxydation se produisant pendant le processus de dépôt. Les paramètres de la transition sont présentés dans le tableau 3-3. La température de transition ne montre aucune dépendance directe à l'épaisseur du film et se situe entre 290 et 298 K. Par rapport aux films non dopés, la T<sub>SMT</sub> est abaissée pour n'importe quelle épaisseur. En effet, le dopage au tungstène (W<sup>6+</sup>) injecte un excès d'électrons qui contribue à la diminution de la résistivité à n'importe quelle température et crée également des distorsions locales dues à un rayon ionique supérieur au rayon ionique du vanadium. Ces deux effets contribuent à abaisser la barrière énergétique de la transition, abaissant ainsi la valeur de T<sub>SMT</sub>. Il est important de noter que T<sub>SMT</sub> pour l'échantillon dopé à 1.5 % W est réduite à une valeur significativement inférieure à celle de T<sub>SMT</sub> pour l'échantillon polycristallin de référence sur SiO<sub>2</sub>.

La résistivité électrique pour les échantillons dopés à 2.5 % W est présentée à la Fig. 3-10(b). Les paramètres de la SMT correspondants sont présentés dans le tableau 3-4. Le changement de résistivité entre les phases semi-conductrices et métalliques à travers la transition est supérieur à 2 ordres de grandeur pour toutes les épaisseurs. La température de transition ne montre pas de tendance claire avec la variation de l'épaisseur, mais les valeurs de T<sub>SMT</sub> sont inférieures à celles du film dopé à 1.5% W, et ce, à n'importe quelle épaisseur. La T<sub>SMT</sub> est également inférieure à celle du film polycristallin de référence. La valeur minimale de T<sub>SMT</sub> = 255 K a été obtenue pour l'échantillon de 30 nm de W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> et les valeurs minimales de résistivités ont été obtenues pour des épaisseurs de 30 et 70 nm. Ces résultats permettent de formuler l'hypothèse que l'efficacité optimale du dopage est atteinte dans cette plage d'épaisseur et gagnerait à faire l'objet d'une étude plus poussée en termes de reproductibilité et avec différentes épaisseurs intermédiaires comprises dans cet intervalle.



Figure 3-10 Résistivité en fonction de la température pour (a) les films dopés à 1.5 % W et (b) les films dopés à 2.5 % W. Les cycles de refroidissement et de chauffage sont représentés par des lignes pleines et pointillées, respectivement.

(a) Échan	tillon	TSMT refroid.	TSMT chauff.	TSMT moy	ΔН	δT
		(K)	(K)	(K)	(K)	(K)
	15 nm	292	303	297	11	10
W <sub>0.015</sub> V <sub>0.985</sub> O <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub>	30 nm	290	298	294	8	11
	70 nm	287	295	291	8	9
	140 nm	290	297	293	7	12
W <sub>0.015</sub> V <sub>0.985</sub> O <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub>	140 nm	315	322	318	7	14

Tableau 3-3 paramètres	de la	a transition des co	ouches de	W0.015V0.985O2	′ <b>TiO</b> 2 (	'001)
------------------------	-------	---------------------	-----------	----------------	------------------	-------

<b>b</b> ) Échantillon		TSMT refroid.	TSMT chauff.	TSMT moy	ΔΗ	δΤ
		(K)	(K)	(K)	(K)	(K)
	15 nm	262	267	264	5	18
W0.025V0.975O2 / TiO2	30 nm	251	258	255	7	21
	70 nm	257	265	261	8	21
	140 nm	257	265	261	8	24
W <sub>0.025</sub> V <sub>0.975</sub> O <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub>	140 nm	300	305	303	5	35

Tableau 3-4 paramètres de la transition des couches de W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> (001)

# 3.3.6 Comparaison des propriétés électriques des couches de VO<sub>2</sub> et W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub>



Figure 3-11 Résistivité des couches de VO<sub>2</sub> et W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> déposées sur SiO<sub>2</sub> amorphe

La figure 3-12 (a) résume les températures de transition pour tous les échantillons VO<sub>2</sub> et  $W_xV_{1-x}O_2$  déposés sur le TiO<sub>2</sub>(001) par rapport aux valeurs obtenues pour les échantillons polycristallins détendus déposés sur du SiO2 amorphe en utilisant des conditions de dépôt similaires ainsi que la même cible et le même système PLD [42]. Les courbes de résistivité de ces échantillons sont présentées à la figure 3-11. Pour les échantillons non dopés, même dans des films épais, la T<sub>SMT</sub> se situe en dessous de la valeur de référence de 341 K en raison de certaines contraintes restantes. Cela est vrai même pour les films de 300 nm d'épaisseur [73]. Les films polycristallins de VO<sub>2</sub> déposés sur du SiO<sub>2</sub> amorphe ont été choisis comme référence car ils sont considérés comme entièrement détendus et affichent une température de transition identique à celle du
matériau massif. Pour les échantillons dopés, la température de transition est nettement inférieure à celle des films polycristallins déposés sur SiO<sub>2</sub>. Cela indique que l'interface contrainte induite par le substrat TiO<sub>2</sub>, combinée à l'effet de dopage au tungstène, est suffisante pour réduire l'énergie nécessaire pour déclencher la transition collective dans l'ensemble du film, quelle que soit l'épaisseur.

La figure 3-12 (b) montre la résistivité en fonction de l'épaisseur du film à 175, 298 et 400 K. Le contraste de résistivité est supérieur à deux ordres de grandeur dans tous les cas. Les films de 15 nm d'épaisseur sont généralement plus résistifs à toutes les températures en raison de l'oxydation de surface, qui devrait être la même pour tous les échantillons, mais représente un pourcentage plus élevé du film pour les faibles épaisseurs. Enfin, ces résultats montrent qu'à température ambiante, les films dopés à 1.5 % W sont principalement métalliques (rutile) et les films dopés à 2.5 % W sont totalement métalliques, confirmant les observations XRD. Ces résultats sont d'un grand intérêt pour la fabrication de dispositifs électroniques, tels que des interrupteurs thermiques ou des transistors, qui nécessitent un contrôle strict de la température de transition à toute épaisseur. De plus, l'utilisation de TiO<sub>2</sub> comme substrat pour la croissance du  $W_xV_{1-x}O_2$  réduit la teneur en tungstène nécessaire pour atteindre la température souhaitée pour les applications qui seraient entravées par une métallisation trop importante des films, telles que les fenêtres infrarouges et les détecteurs. Pour les films de VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(001) d'épaisseur de 140 nm, une régression linéaire de T<sub>SMT</sub> en fonction de la teneur en tungstène indique une diminution de la T<sub>SMT</sub> d'environ 29 K / % W par rapport à 15 K / % W pour les films polycristallins relaxés. L'origine de cette réduction reste incertaine car nos mesures XRD et RSM ne sont effectuées qu'à température ambiante tandis que les mesures électriques sont effectuées sur une large plage de températures. Par conséquent, nos mesures XRD et RSM ne sont pas suffisantes pour décrire l'ensemble du processus de transition. Néanmoins, dans le cas des films non dopés, l'augmentation de l'épaisseur entraîne une augmentation de la T<sub>SMT</sub> due à la relaxation des contraintes et l'effet interfacial sur les propriétés du VO<sub>2</sub> disparaît partiellement. Cependant, dans le cas des films dopés en W, comme le montre la Fig. 3-7, la morphologie reste granuleuse à n'importe quelle épaisseur et la coalescence observée dans les films non dopés est empêchée, ce qui maintient l'effet interfacial. Cela explique également que la T<sub>SMT</sub> est indépendante de l'épaisseur et inférieur à la T<sub>SMT</sub> pour les films dopés et relaxés sur SiO<sub>2</sub>.



Figure 3-12 a) Dépendance de l'épaisseur de la température de transition ( $_{TSMT}$ ) pour les échantillons de VO<sub>2</sub> et  $W_x V_{1-x}O_2$  déposés sur le TiO<sub>2</sub> (001). Les lignes pointillées sont les valeurs des échantillons polycristallins déposés à l'aide des mêmes cibles et rapportés dans la Fig2-12. b) Résistivité pour chaque teneur en tungstène en fonction de l'épaisseur à basse température (symboles noirs, 175 K), à température ambiante (symboles rouges, 298 K) et à haute température (symboles bleus, 400 K). Les valeurs sont tirées des branches de chauffage des mesures des figures 3-9 et 3-10.

En plus de la température de transition  $T_{SMT}$  et du contraste de résistivité, deux autres paramètres sont importants pour les applications, à savoir la largeur d'hystérésis  $\Delta H$  et la pente de transition,  $\delta T$ . Ces valeurs sont indiquées dans les tableaux 3-2,3-3 et 3-4. Pour les films non dopés,  $\Delta H$  est d'environ 7 K sauf pour le film de 140 nm d'épaisseur où il est plutôt de 4 K. Pour les films dopés, à l'exception du film de 15 nm d'épaisseur, la largeur de l'hystérésis reste presque constante avec  $\Delta H \approx 8$  K. Par conséquent, il n'y a pas de différence de  $\Delta H$  évidente entre les films dopés et non dopés. En ce qui concerne la netteté de la transition, on observe que  $\delta T$  augmente avec le contenu dopant. Cela pourrait s'expliquer par la présence de dopants agissant comme des défauts.

#### 3.3.7 Propriétés de transport électrique des couches de VO<sub>2</sub> et W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub>

La transition de phase semi-conducteur-métal du VO<sub>2</sub> est considérée comme provenant d'un phénomène de percolation où des flaques métalliques locales se forment et se propagent [139] à travers le film lorsque la température augmente. Ces flaques se développent autour de centres de nucléation qui peuvent être des défauts atomiques [70], [135], des dislocations [61], [140] ou

des atomes dopants [79]. Ensuite, la phase métallique se propage à travers le film grain après grain. L'augmentation de la disparité de taille des grains et du nombre de limites de grains tend à élargir le cycle d'hystérésis en augmentant l'énergie nécessaire pour faire passer un grain vers la phase métallique [141], [142]. La densité des centres de nucléation et les défauts cristallographiques tendent à lisser la transition et à rétrécir le cycle d'hystérésis [55], [79], [143]. Dans nos films, l'interaction entre les défauts dus aux contraintes, les cations dopants et le changement de microstructure complique la détermination de l'origine de l'hystérésis. Dans ce qui suit, les propriétés de transport seront donc étudiées à partir de la région semi-conductrice de la résistivité du VO<sub>2</sub>, à savoir à T < T<sub>SMT</sub>.

Alors qu'une description complète du transport de charge dans le VO<sub>2</sub> peut être assez complexe [7], [34], [138], nous avons utilisé un modèle d'Arrhenius simple pour décrire la résistivité en fonction de la température dans des échantillons non dopés et dopés. Le modèle d'Arrhenius est basé sur la relation empirique donnée par l'équation 9 :

$$eq.9....\rho = A \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B \cdot T}}$$

où A est une constante,  $E_a$  est l'énergie d'activation associée à la transition, T est la température et  $k_B$  est la constante de Boltzmann [144]. En traçant  $ln(\rho)$  en fonction de 1/T, l'énergie d'activation peut être obtenue à partir de la pente d'une régression linéaire de  $ln(\rho)$ . Les résultats pour les échantillons de 70 nm d'épaisseur sont présentés à la Fig. 3-13(a). La figure 3-13(b) montre les énergies d'activation obtenues à partir des tracés d'Arrhenius en fonction de l'épaisseur du film.

Le VO<sub>2</sub> non dopé ne se comporte pas comme un semi-conducteur activé thermiquement en raison de corrélations électroniques [7], ce qui explique la déviation du modèle d'Arrhenius. La diminution observée de l'énergie d'activation avec l'augmentation de l'épaisseur (c'est-à-dire la taille des grains) indique que la plus petite taille des grains obtenue pour les films plus minces donne un plus grand nombre de joints de grains, empêchant ainsi la propagation du courant. De plus, les films de  $W_xV_{1-x}O_2$  montrent une énergie d'activation plus faible en raison de la présence de porteurs excédentaires provenant des dopants W. Ces couches se comportent comme des semi-conducteurs activés thermiquement typiques. Ces propriétés offrent au  $W_xV_{1-x}O_2$  une bonne opportunité pour les applications de détection thermique et de commutateurs électriques activés thermiquement.



Figure 3-13 a) Diagrammes d'Arrhenius de la région semi-conductrice des mesures électriques pour des échantillons de 70 nm d'épaisseur de VO<sub>2</sub> et de  $W_xV_{1-x}O_2$ . L'énergie d'activation est donnée par la pente de l'ajustement linéaire près de la transition. b) Énergie d'activation dépendante de l'épaisseur des films VO<sub>2</sub> et  $W_xV_{1-x}O_2$ .

### 3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet combiné du dopage au tungstène et des effets induits par le substrat sur les propriétés électriques des couches minces de dioxyde de vanadium. La caractérisation structurale et électrique démontre que, contrairement aux films de VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (001) non dopés, les films  $W_x V_{1-x} O_2/TiO_2$  (001) présentent une température de transition qui ne montre pas de tendance claire en fonction de l'épaisseur du film. Des minima de T<sub>SMT</sub> sont observés pour les échantillons de 70 nm de W<sub>0.015</sub>V<sub>0.985</sub>O<sub>2</sub> et 30 nm de W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> mais le nombre limité d'échantillons et les mesures mises en œuvre dans ces travaux ne permettent pas d'expliquer ce phénomène. Il serait alors intéressant d'affiner cette hypothèse en étudiant des couches d'épaisseurs intermédiaires et en utilisant des analyses structurales plus fines comme par exemple de la diffraction électronique résolue en température. Cependant, ces températures sont nettement inférieures à celles obtenues pour les films polycristallins relaxés. Les films dopés W présentent une transition nette de plus de 2 ordres de grandeur accompagnée de faibles énergies d'activation. Par conséquent, la combinaison du dopage au tungstène et de la déformation induite par le substrat permet de tirer parti de l'effet interfacial à n'importe quelle épaisseur de film, alors que l'effet induit par le substrat est limité aux films très minces dans le cas du VO<sub>2</sub> non dopé. Cela rend les films dopés au tungstène adaptés à l'intégration dans divers dispositifs tels que les capteurs, les mémoires, les réseaux de neurones ou les dispositifs d'économie d'énergie. De plus, cette approche combinée permet de réduire le niveau de dopant pour atteindre la

température de transition souhaitée, ce qui est crucial pour préserver les propriétés du matériau. L'effet de contrainte induit par le substrat pourrait éventuellement être reproduit par une couche tampon monocristalline de TiO<sub>2</sub> rutile orientée (001) et déposé sur d'autres substrats moins dispendieux.

# CHAPITRE 4. SYNTHÈSE DE COUCHES DE VO₂ NANOSTRUCTURÉES PAR ABLATION PICOSECONDE

## 4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés des couches minces de VO<sub>2</sub> déposés sur des substrats de silice fondue par RPLD à l'aide de deux sources laser UV différentes : la première est un laser excimère KrF produisant des impulsions nanosecondes et la seconde est un résonateur à l'état solide Nd:YAG produisant des impulsions picosecondes. Pour ces deux sources laser, nous utiliserons plusieurs pressions d'oxygène afin de déterminer la plage de stabilité du matériau dans les deux configurations de PLD. Nous étudierons tout d'abord la gualité cristalline des couches ainsi obtenues par diffraction des rayons X afin de s'assurer de la cristallisation du matériau. Les propriétés électriques de ces couches seront ensuite mesurées afin de comprendre l'influence de la méthode de dépôt et de la pression d'oxygène, notamment sur la largeur d'hystérésis. Ensuite, nous étudierons en détail la différence de nanostructure entre les couches issues de ces deux méthodes en évaluant la rugosité et la morphologie des couches et en cherchant à comprendre l'influence de la pression d'oxygène sur les propriétés électriques et sur la nanostructure des couches. De plus, nous chercherons à vérifier que le mécanisme d'ablation picoseconde permet de s'affranchir de l'ablation thermique et de se débarrasser des gouttelettes de métal fondu à la surface des couches. Enfin, forts des observations sur la nanostructure des couches, nous évaluerons les propriétés électrochimiques des couches obtenues par les deux méthodes afin de comparer leur surface efficace, qui est un paramètre clé pour des applications de stockage d'énergie ou de détection chimique [145], [15].

Dans une thématique connexe de contrôle de la nanostructure et l'état de surface des couches, un montage PLD à faisceaux croisés sera mis en place et nous étudierons les propriétés des couches de VO<sub>2</sub> ainsi obtenues, en particulier leur rugosité et la présence de gouttelettes. Les résultats sont présentés en annexe.

# 4.2 Méthodes expérimentales

## 4.2.1 Préparation des substrats

Des films d'oxyde de vanadium ont été déposés sur des substrats de silicium et de silice fondue. Avant le dépôt, les substrats ont été nettoyés par ultrasons dans de l'acétone pendant 10 minutes, dans de l'alcool isopropylique pendant 5 minutes, puis soufflés avec de l'azote sec.

#### 4.2.2 Configuration en ablation nanoseconde (ns-PLD)

Dans cette configuration, le faisceau du laser excimère KrF (les paramètres sont décrits dans le tableau 4-1) est directement focalisé sur une cible de vanadium (pur à 99.9 %, KJL Inc.). La cible est montée sur un support rotatif a déplacement incrémenté pour en assurer une ablation uniforme. La fluence et la distance entre la cible et le substrat sont fixées respectivement à 2 J/cm<sup>2</sup> et à 60 mm. Avant le dépôt, la chambre PLD est pompée à une pression de base de 5 ·10<sup>-5</sup> Torr, le substrat est chauffé à 500 °C (773 K) et la surface cible est ablatée pendant 5 minutes pour la débarrasser des contaminations organiques et des oxydes de surface. L'oxygène est ensuite introduit dans la chambre et la pression est stabilisée en contrôlant la vitesse de pompage. Tous les dépôts ont été effectués à 10 Hz pendant 40 min. À la fin du dépôt, le chauffage et l'entrée de gaz sont éteints. Dans cette étude, la pression d'oxygène a été varié entre 5 et 30 mTorr. Une épaisseur de film de 160 +/- 10 nm a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB) en coupe transversale d'un film déposé sur un substrat de silicium dans les mêmes conditions.

#### 4.2.3 Configuration en ablation picoseconde (ps-PLD)

Pour ces expériences, la même chambre à vide a été utilisée, mais la source laser KrF a été remplacée par un oscillateur Nd:YAG (1064 nm) (société PASSAT Ltd.) avec un cristal BBO tripleur de fréquence dans la cavité, la longueur d'onde de travail est donc de 355 nm. Les paramètres des impulsions sont décrits dans le tableau 4-1. Le faisceau laser initial mesure environ 1.5 mm de diamètre et est agrandi 13 fois par un montage expanseur de faisceau avant d'être focalisé sur la cible. La fluence et la fréquence sont réglées à 0.22 J/cm<sup>2</sup> et 400 Hz respectivement et une épaisseur de film de 120 +/- 10 nm a été déterminée par imagerie MEB transversale d'un film déposé sur un substrat de silicium pendant 40 minutes. Dans l'étude, la plage de pression réactive de l'oxygène étudiée a varié entre 5 et 100 mTorr.

#### 4.2.4 Caractérisation des échantillons

La structure cristalline des films déposés à l'aide des deux configurations a été caractérisée par la diffraction des rayons X à angle rasant (GIXRD,  $\Omega = 0.5^{\circ}$ ) dans un diffractomètre X'pert PRO Materials Research de la compagnie PANalytical avec sélection du rayonnement Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54$ Å). La morphologie de surface et l'épaisseur des films ont été sondées par MEB (JEOL JSM-7401F) tandis que leur topographie a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM) en

mode oscillant (EnviroScope, Veeco). La résistivité en fonction de la température des films a été mesurée par la méthode de la sonde à quatre pointes avec une plateforme thermique contrôlée par module Peltier. Les propriétés optiques ont été mesurées dans un spectromètre UV-Vis-NIR Perkin-Elmer LAMBDA-1050 équipé d'une sphère d'intégration. Le coefficient d'absorption des films a été déterminé par la loi de Beer-Lambert après soustraction de la contribution du substrat. La transmission infrarouge des films a été mesurée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avec un ThermoFisher - Nicolet 6700 équipé d'un porte-échantillon à température contrôlée. Les spectres ont été enregistrés dans un environnement purgé à l'air sec pour éviter toute absorption causée par l'humidité et une référence a été prise à travers un substrat de silice fondue nu puis retirée des spectres pour mesurer la seule contribution des couches minces de VO<sub>2</sub>. Les mesures par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre ESCALab équipé d'une source en aluminium à deux anodes (1486 eV). Avant les mesures, les films ont été gravés avec un canon à argon pour éliminer la contribution des composés organiques adventices et l'oxydation de surface. La voltampérométrie cyclique a été réalisée dans un électrolyte KOH de 0,1 M avec un échantillon de 1 cm x 1 cm enfermé dans une cellule électrochimique chauffée pour le cyclage à température ambiante sur VO<sub>2</sub> monoclinique et à 70 °C (343 K) sur VO<sub>2</sub> rutile. Le couple Ag/AgCl a été utilisés comme électrode de référence. Le taux de balayage de la tension de base a été fixé à 20 mV/s et les taux de balayage ont ensuite varié de 5 à 200 mV/s pour l'échantillon le plus prometteur.

Régime d'ablation	Nanoseconde	Picoseconde	
Milieu amplificateur	KrF*	Nd:YAG + $3\omega$ BBO	
Longueur d'onde	248 nm	355 nm	
Largeur d'impulsion	18 ns	6 ps	
Énergie par impulsion	~75 mJ	~100 µJ	
Tache focale	$3.75 \text{ mm}^2$	$0.45 \text{ mm}^2$	
Fluence	$2 \text{ J/cm}^2$	0.22 J/cm <sup>2</sup>	
Taux de répétition	10 Hz	400 Hz	

Tableau 4-1 Paramètres laser	pour les deux régimes d'ablat	tion
------------------------------	-------------------------------	------

## 4.3 Résultats



#### 4.3.1 Analyse DRX et comparaison des échantillons ns-PLD et ps-PLD

Figure 4-1 Diffractogrammes GIXRD de films de VO<sub>x</sub> déposés sur des substrats de silice fondue à différentes pressions d'oxygène à l'aide de la configuration d'ablation nanoseconde.

La figure 4-1 montre les diffractogrammes GIXRD des films déposés à l'aide de la configuration ns-PLD à une pression d'oxygène P(O<sub>2</sub>) allant de 5 à 30 mTorr. Pour 5 mTorr  $\leq$  P(O<sub>2</sub>)  $\leq$  15 mTorr, seule la phase monoclinique VO<sub>2</sub>(M) (JCPDS n° 043-1051), indexée par des cercles noirs, est observée. Une forte augmentation de l'intensité du pic (011) (20  $\approx$  28 °), qui est l'orientation préférentielle généralement observée pour les couches de VO<sub>2</sub> (M) déposées sur de la silice fondue, est observée lorsque P(O2) augmente de 5 à 10 mTorr. Ceci indique une bonne cristallinité du film. Pour le film déposé à 20 mTorr, la coexistence de pics est mise en évidence, correspondant au polymorphe monoclinique VO<sub>2</sub>(B) (JCPDS n° 03-065-7960), indexé par les étoiles noires, et de la phase VO<sub>2</sub>(M). Le pic situé à 20  $\approx$  37 ° ne peut être attribué sans ambiguïté à une phase d'oxyde de vanadium. L'augmentation de la P(O<sub>2</sub>) à 30 mTorr donne un film constitué d'un mélange de phase de VO<sub>2</sub>(B) et de V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> orthorhombique (JCPDS n° 01-079-7317), indexé par les être attribués à une phase spécifique mais appartiennent très probablement à une ou plusieurs phases de Wadsley (V<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub>).



Figure 4-2 diffractogrammes GIXRD et (b) évolution du pic VO<sub>2</sub> (M) (011) des films déposés sur des substrats de silice fondue à différentes pressions d'oxygène à l'aide de la configuration d'ablation picoseconde.

La figure 4-2(a) montre les diffractogrammes GIXRD des films déposés avec la configuration ps-PLD à  $P(O_2)$  allant de 5 à 100 mTorr, où la présence exclusive de pics correspondant à la phase  $VO_2(M)$  est mise en évidence pour tous les films. Comme le montre la figure 4-2(b), il y a un léger décalage du pic correspondant à l'orientation (011) vers des angles plus petits et donc

La ligne pointillée en (b) indique la position de théorique du pic (011) du VO<sub>2</sub>.

un rapprochement vers la valeur de référence avec une augmentation de P(O<sub>2</sub>), indiquant une relaxation de la contrainte le long de la direction [011]. La distance interréticulaire associée à ce pic est tracée à la figure 4-3(a). L'absence d'élargissement des pics pour cette orientation préférentielle indique en outre que la taille des cristallites reste constante, à environ 20 nm. Ces résultats, obtenus par la formule de Scherrer, sont tracés à la figure 4-3(b). Ces résultats soulignent que la ps-PLD permet la synthèse de VO<sub>2</sub> (M1) pur sur une plage plus large que celle accessible par la ns-PLD conventionnelle, qui est limitée à 5 mTorr  $\leq$  P(O<sub>2</sub>)  $\leq$  15 mTorr. Comme la plupart des dispositifs à base de VO<sub>2</sub> capitalisent sur le changement radical de résistivité à travers la SMT et le comportement d'hystérésis associé, les courbes de résistivité dépendantes de la température  $\rho(T)$  ont été mesurées pour les films VO<sub>2</sub> synthétisés à l'aide des configurations d'ablation ns-PLD et ps-PLD.



Figure 4-3 (a) distance interréticulaire  $d_{011}$  du VO<sub>2</sub> monoclinique et (b) taille des cristallites mesurée selon l'orientation (011)

### 4.3.2 Mesures électriques et comparaison des échantillons ns-PLD et ps-PLD



Figure 4-4 Résistivité dépendante de la température des films de VO<sub>x</sub> déposés sur des substrats de silice fondue à différentes pressions d'oxygène à l'aide des configurations d'ablation (a) nanoseconde et (b) picoseconde.

P(O <sub>2</sub> )	Р293 К	Р373 к	Δρ	T <sub>Refroid.</sub>	T <sub>Chauff</sub> .	T <sub>SMT</sub>	ΔΗ	δTRefroid.
(mTorr)	$(\Omega \cdot cm)$	$(\Omega \cdot cm)$	(odg)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)
Nanoseconde KrF								
5	1.1.10-3	6.9.10-4	0.2			N.A		
10	0.8	$1.1 \cdot 10^{-3}$	2.8	335	340	338	5	12
15	3.5	1.4.10-3	3.4	338	344	341	6	8
20	1.6	$2.2 \cdot 10^{-2}$	1.9	340	345	343	5	8
30	0.2	7.7.10-2	0.5			N.A	•	
			P	icoseconde	e Nd:YAG			
5	0.2	5.6.10-4	2.5	332	338	335	6	16
10	1.6	1.1.10-3	3.2	337	344	340	7	6
20	2.6	2.1.10-3	3.1	337	346	342	9	6
30	3.9	4.1·10 <sup>-3</sup>	3.0	337	349	345	12	5
50	9.3	1.0.10-2	3.0	336	352	346	16	5
100	20.0	3.2.10-2	2.8	336	355	347	19	5

Tableau 4-2 Comparaison des caractéristiques de transition extraites des mesures de résistivité des films de VO₂ déposés à différentes pressions d'oxygène à l'aide des configurations ns-PLD et ps-PLD

La figure 4-4(a) montre p(T) des films de VO<sub>2</sub> déposés à différentes P(O<sub>2</sub>) à l'aide de ns-PLD. Malgré la présence exclusive de la phase VO<sub>2</sub>(M) confirmée par l'analyse XRD, le film déposé à 5 mTorr ne présente aucun comportement hystérétique ni de modulation de la résistivité, ce qui s'explique principalement par la présence d'une grande quantité de lacunes d'oxygène dans le film, agissant en tant que porteurs de charge et participent à la conduction électrique à toute température. Le comportement semi-métallique observé, avec  $\frac{d\rho}{dT} > 0$ , résulterait donc de l'activation thermique de ces lacunes. Pour les films déposés à 10 et 15 mTorr, on observe le comportement hystérétique typique du VO<sub>2</sub>, avec un changement de résistivité  $\Delta \rho$  entre les états semi-conducteur ( $\rho_{293 \text{ K}}$ ) et métallique ( $\rho_{373 \text{ K}}$ ) de 2.8 et 3.4 ordres de grandeur (odg), respectivement. L'augmentation de la P(O<sub>2</sub>) à 20 mTorr entraîne l'apparition de phases parasites dans la couche de VO<sub>2</sub>(M) et, par conséquent, une diminution de  $\Delta \rho$  à 1.9 ordres de grandeur.

Enfin, pour le film 30 mTorr, l'absence de VO<sub>2</sub>(M), confirmée par l'analyse XRD, entraîne l'absence d'hystérésis électrique. La figure 4-4(b) montre  $\rho(T)$  des films de VO<sub>2</sub> déposés à différentes  $P(O_2)$  avec la configuration ps-PLD tandis que le tableau 4-2 regroupe tous les paramètres de la SMT extraits des mesures électriques des films déposés par ns-PLD et ps-PLD. Ces paramètres ont été déterminés en effectuant une modélisation gaussienne de la dérivée de la résistivité par rapport à la température  $\left(\frac{d \log(\rho)}{d T}\right)$  pour les cycles de chauffage et de refroidissement. La température de transition T<sub>SMT</sub> correspond à la position moyenne de chaque courbe gaussienne, la largeur d'hystérésis ΔH est la différence entre ces positions et la netteté de la transition  $\delta T$  est donnée par la largeur à mi-hauteur des pics gaussiens. Tous les films déposés à l'aide de la ps-PLD dans la gamme de  $P(O_2)$  allant de 5 à 100 mTorr présentent un comportement hystérétique, conformément à la présence exclusive d'une phase VO<sub>2</sub>(M) bien cristallisée dans les diffractogrammes XRD. À part pour la couche déposée à 5 mTorr, tous les films présentent une transition nette. De plus,  $\Delta \rho$  reste élevé dans cette large plage de pression, avec des valeurs supérieures à 2.5 ordres de grandeur. Alors que la valeur de refroidissement de  $T_{SMT}$  reste presque constante avec l'augmentation de la P(O<sub>2</sub>), que la valeur de chauffage de  $T_{SMT}$ augmente fortement. Le cycle d'hystérésis s'élargit donc de 6 à 19 K à mesure que P(O<sub>2</sub>) passe de 5 à 100 mTorr, ce qui est particulièrement intéressant pour le développement éventuel de dispositifs de mémoire à base de VO<sub>2</sub>, où une telle hystérésis est exploitée, Cette évolution en fonction de la pression est tracée à la figure 4-5. Les valeurs de résistivité p<sub>293 K</sub> et p<sub>373 K</sub> des films de VO<sub>2</sub> déposés par ps-PLD augmentent continuellement sur la plage de pression étudiée, ce qui est très bénéfique pour les applications où un contrôle précis de ces valeurs est nécessaire.



Figure 4-5 récapitulatif de l'évolution de  $T_{SMT}$  et de  $\Delta H$  pour les films de VO<sub>2</sub> déposés par ps-PLD



## 4.3.3 Topographie AFM et comparaison des échantillons ns-PLD et ps-PLD

Figure 4-6 Images AFM de films de VO<sub>2</sub> déposés avec la configuration picoseconde à des pressions d'oxygène de (a) 5 mTorr (b) 20 mTorr (c) 100 mTorr et (d) avec la configuration nanoseconde à 15 mTorr.

Les valeurs de rugosité RMS (Rq) mesurées sont indiquées en bas à gauche de chaque image. L'échelle de couleurs (hauteur) pour (a, b, c) varie de 0 à 200 nm et de 0 à 30 nm pour (d)

Les images AFM de la surface des films de VO<sub>2</sub>, illustrés à la figure 4-6 (a–d) montrent que les films déposés à l'aide de la configuration ps-PLD à la figure 4-6 (a-c) et ns-PLD à la figure 4-6(d) présentent des morphologies et des rugosités RMS radicalement différentes. Alors que les premiers sont composés de nanosphères agrégées, dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la pression  $P(O_2)$ , les seconds sont composés de grains densément assemblés. Même si les phénomènes en vol qui se produisent pendant le processus d'ablation au laser restent flous et font encore l'objet d'un débat, des preuves expérimentales montrant que les agrégats de nanoparticules sont facilement obtenus par PLD ultrabrève et ont été rapportées [146]. Les auteurs spéculent que ces nanoparticules sont directement ablatées à partir de la cible

[112]. Les particules interagissent ensuite avec l'oxygène présent dans la chambre de dépôt à la fois en vol et à la surface du substrat pour former du VO<sub>2</sub> monoclinique. D'autre part, la ns-PLD montre une plus grande sensibilité à la pression d'oxygène, en raison de la densité de puissance plus faible des impulsions et de l'énergie plus faible des particules éjectées, permettant plus d'interactions avec l'oxygène de la chambre, conduisant à l'apparition de phases VO<sub>x</sub> suroxydées avec une augmentation de P(O<sub>2</sub>). Cela démontre l'importance de l'utilisation de la PLD réactive ainsi que la durée du laser dans les dépôts de films VO<sub>2</sub>.

L'augmentation de la taille des nanosphères pour les films ps-PLD avec l'augmentation de la  $P(O_2)$ , observée à la figure 4-6, conduit à un élargissement du cycle d'hystérésis et à une transition plus abrupte, comme l'indiquent les valeurs de  $\Delta H$  et  $\delta T$  indiquées dans le tableau 4-2. La transition des films VO<sub>2</sub> est un phénomène percolatif à travers les grains [29], [30]. Les défauts ponctuels tels que les lacunes d'oxygène agissent comme des centres de nucléation pour la SMT, ce qui tend à abaisser  $T_{SMT}$  et à lisser l'hystérésis [140], [147]. Cet effet est responsable de la transition douce et des valeurs de  $T_{SMT}$  plus faibles pour l'échantillon déposé à 5 mTorr. Dans la plage de pression de 10 à 100 mTorr d'O<sub>2</sub>, la transition devient nette et la  $T_{SMT}$  augmente légèrement avec l'augmentation de la pression d'O<sub>2</sub>, ce qui indique que les lacunes d'oxygène en raison de l'oxydation croissante de la surface des joints de grain, qui empêche la percolation de la transition. Une telle dépendance a déjà été documentée [106], [148] mais l'hypothèse est renforcée dans ce travail en raison de la morphologie en nanosphères des films déposés par ps-PLD.

**Défauts de surface micrométriques sur les films PLD.** L'intégration des films PLD nanosecondes conventionnels est généralement altérée par la présence de défauts micrométriques, à savoir des gouttelettes métalliques fondues, qui sont éjectées de la cible après l'impact laser et la fusion correspondante de la surface cible. L'utilisation d'un laser picosecondes pour l'ablation de la cible permet d'éviter une telle fusion de surface car la durée d'impulsion du laser est plus courte que le temps de thermalisation de la plupart des matériaux [131], [149], [150]. La figure 4-7 (a) et (b) montre la surface des films déposés en configuration nanoseconde et picoseconde, respectivement, où la présence d'une gouttelette micrométrique de vanadium est observée pour le premier mais pas pour le second. L'ablation picoseconde permet d'éviter les gouttelettes mais les films rugueux ainsi obtenus ne se prêtent pas facilement à la fabrication de multicouches.



Figure 4-7 Images de microscopie électronique montrant un film de VO<sub>2</sub> déposé par PLD (a) nanoseconde et (b) picoseconde.

#### 4.3.4 Transmission infrarouge et comparaison des échantillons ns-PLD et ps-PLD

Les défauts ponctuels joueraient un rôle majeur dans la modification des propriétés optiques et électriques du VO<sub>2</sub>, notamment en modifiant la densité de porteurs libres [88], [101], [151]. Elle est mise en évidence par la dépendance observée à la pression d'oxygène à la fois de la transmission IR ( $T_{IR}$ ) à 4 µm et de la résistivité des films ps-PLD VO<sub>2</sub> dans les états semiconducteur (25 °C – 298 K) et métallique (100 °C – 373 K), comme illustré à la figure 4-8. T<sub>IR</sub> et p augmentent continuellement avec l'augmentation de P(O<sub>2</sub>), démontrant la possibilité d'ajuster les propriétés électriques et optiques du VO<sub>2</sub> pour atteindre les valeurs souhaitées requises pour des applications spécifiques [152], [153]. Le mécanisme sous-jacent de cette modification des propriétés réside dans le contrôle précis de la stœchiométrie des films de VO<sub>2</sub> et de la teneur en lacunes d'oxygène sur une large gamme de pression d'oxygène [106], [153].



Figure 4-8 (a) Transmission IR des films ps-PLD et (b)Transmission IR à 4  $\mu$ m (carrés, axe gauche) et résistivité (cercles ouverts, axe droit) des films de VO<sub>2</sub> déposés à l'aide de la configuration picoseconde à 25 °C (298 K) (courbes rouges) et 100 °C (373 K) (courbes noires) pour

#### 4.3.5 Analyse XPS échantillons ps-PLD

Pour étayer cette hypothèse, des mesures XPS ont été effectuées sur les films VO<sub>2</sub> déposés à différentes P(O<sub>2</sub>). La figure 4-9 montre l'évolution de l'énergie de liaison au niveau du noyau V  $2p_{3/2}$  avec l'augmentation de P(O<sub>2</sub>), qui a été étudié pour caractériser l'état d'oxydation du vanadium. Pour chaque film, le pic V2p<sub>3/2</sub> a été déconvolué en une combinaison de pics gaussiens/lorentziens correspondant aux états de valence V<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup> et V<sup>5+</sup>, avec des énergies fixées à 512.7, 514.1, 515.7 et 517.4 eV, respectivement avec une tolérance de +/- 0.05 eV sur la position des pics. Les résultats de la modélisation, réalisée à l'aide du logiciel CasaXPS, sont bien conformes à [155]-[157]. La teneur en état de valence du vanadium et le degré d'oxydation moyen sont tous deux présentés dans le tableau 4-3, où une réduction progressive de la teneur en lacunes d'oxygène dans les films de VO<sub>2</sub> avec une augmentation de  $P(O_2)$  est mise en évidence. On observe également que le degré d'oxydation moyen est inférieur à 4 pour tous les films, ce qui indique que des lacunes d'oxygène sont présentes indépendamment de P(O<sub>2</sub>). On peut constater que l'augmentation de P(O<sub>2</sub>) pendant le dépôt des échantillons PS mène à une réduction progressive de la proportion d'états de valence +II et +III du vanadium et une augmentation des états +IV et +V. Ce résultat confirme l'influence de  $P(O_2)$  sur la qualité du matériau, cependant, la mesure XPS ne sonde que la surface des échantillons, ce qui la rend sensible à l'oxydation de surface présente aux joints de grains. De plus, le décapage ionique peut entrainer un effet de sur-gravure qui peut mener à des modifications de la liaison V-O. La spectroscopie XPS montre alors des limites pour évaluer la quantité de lacunes d'oxygènes

présentes dans tout le volume de l'échantillon. Le léger écart des films 10 mTorr par rapport à la tendance générale à l'augmentation de l'état d'oxydation en fonction  $P(O_2)$  est principalement lié à un effet de sur-gravure [158], [159]. La gravure ionique était également plus efficace sur l'échantillon NS-15 mTorr, de surface lisse, ce qui explique que moins d'oxyde de surface (V<sup>5+</sup>) est observé par rapport aux échantillons ps-PLD composés de nanosphères.



Figure 4-9 Spectres XPS de niveau de cœur V2p3/2 acquis pour les films ps-PLD de VO<sub>2</sub> déposés à différentes pressions d'oxygène.

Le signal (ligne pointillée) est séparé en 4 composants correspondants aux contributions des différents états de valence du vanadium. La déconvolution du spectre du film déposé à une pression d'oxygène de 5 mTorr est montrée à titre d'exemple. La ligne pointillée verticale représente la position centrale du composant V<sup>4+</sup>, qui correspond au VO<sub>2</sub> stœchiométrique.

#### 4.3.6 Absorption optique des échantillons ps-PLD

Pour étudier le rôle des lacunes d'oxygène sur la bande interdite optique, des mesures d'absorbance des films de VO<sub>2</sub> ont été effectuées à température ambiante et les résultats ont été modélisés à l'aide de la méthode de Tauc (Tauc plot). La figure 4-10 montre le diagramme de Tauc et sa modélisation pour film déposé à 20 mTorr où les bandes interdites optiques sont extraites considérant une régression sur les parties linéaires de ( $\alpha$ hv)<sup>n</sup> en fonction (hv), une valeur de n = 1/2 est utilisée pour décrire les transitions indirectes autorisées [84]. Cette méthode permet de déterminer les deux bandagps optiques présents dans la phase monoclinique du VO<sub>2</sub>, qui sont

nommés  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  dans le diagramme de bande présenté dans l'encart de la figure 4-10 et dont les valeurs sont rapportées dans le tableau 4-3. Alors que nous avons déjà montré que la teneur en lacunes d'oxygène diminue avec l'augmentation du P(O<sub>2</sub>), les deux bandgaps augmentent en conséquence. La quantité croissante de lacunes d'oxygène avec une diminution du P(O<sub>2</sub>) entraîne un rétrécissement de  $E_{g1}$ , estimé à ~ 0.68 eV pour le VO<sub>2</sub> massif, jusqu'à 0.33 eV pour le film déposé à 5 mTorr. L'augmentation de P(O<sub>2</sub>) réduit la teneur en lacunes d'oxygène et élargit  $E_{g1}$  jusqu'à 0.62 eV pour le film 100 mTorr. Un tel contrôle de la bande interdite du VO<sub>2</sub> avec la variation de la quantité de lacunes d'oxygène dans les films permet de contrôler avec précision les propriétés du matériau. Ceci est mis en évidence à la figure 4-8, où l'augmentation observée de la résistivité et de la transmittance des films de VO<sub>2</sub> avec l'augmentation de P(O<sub>2</sub>) résulte de la diminution de la quantité de lacunes d'oxygène, qui agissent comme des porteurs de charge supplémentaires. La faible valeur de bandgap observée pour le film déposé à 5 mTorr confirme que le nombre élevé de lacunes est lié au le lissage de la transition.



Figure 4-10 Tracé Tauc du film déposé à une pression d'oxygène de 20 mTorr.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est mesuré à température ambiante. Les deux bandgaps  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  sont déterminés par l'intersection des régressions linéaires (lignes pointillées) de  $(\alpha hv)^{1/2}$  et de l'axe d'énergie. L'encadré montre le diagramme de bande de la VO<sub>2</sub> monoclinique tel que proposé par Goodenough [5]

<b>P</b> <sub>02</sub>	E <sub>g1</sub>	E <sub>g2</sub>	V <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup>	V <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>	État
(mTorr)	(eV)	(eV)	(%)	(%)	(%)	(%)	d'oxydation du vanadium
5	0.33	1.76	4	26	61	9	3.7
10	0.53	1.78	5	28	59	8	3.7
20	0.56	1.77	4	25	62	9	3.8
30	0.57	1.80	3	22	64	11	3.8
50	0.60	1.82	3	19	65	12	3.9
100	0.62	1.82	3	20	66	11	3.8
NS 15 (réf.)	0.50	1.80	5	28	61	6	3.7

Tableau 4-3 Bandgaps, états de valence et degré d'oxydation moyen du vanadium des films VO<sub>2</sub> déposés à différentes pressions d'oxygène avec la configuration d'ablation picoseconde.

#### 4.3.7 Mesures de voltamétrie cyclique et comparaison des échantillons ns-PLD et ps-PLD

Des mesures électrochimiques ont été effectuées sur deux des échantillons afin d'évaluer l'impact des changements de morphologie susmentionnés pour les applications sensibles à la surface spécifique des électrodes. L'échantillon NS-15 mTorr a été sélectionné comme l'échantillon de la meilleure qualité déposé avec la configuration PLD nanoseconde et l'échantillon PS-20 mTorr a été choisi pour ses valeurs similaires en termes de résistivité, de phase VO<sub>2</sub> monoclinique pure et d'état d'oxydation similaire. Ces considérations ont été adoptées pour assurer que l'amélioration des propriétés électrochimiques provient seulement des changements microstructuraux sans contribution d'autres paramètres. La voltampérométrie cyclique réalisée sur NS-15 mTorr, de surface lisse (R<sub>q</sub> = 4 nm RMS), présentée à la figure 4-11(a) et (b), ne montre pratiquement aucune activité électrochimique comme le démontrent les faibles valeurs des courants de crête et des capacités surfaciques, qui sont proportionnelles à l'aire des cycles. Les cyclages effectués sur le PS-20 mTorr mésoporeux (figures c et d), présentent des caractéristiques de cycle « en forme de canard » typique d'un matériau capacitif avec des pics anodiques et cathodiques distincts autour de 0.1 V et 0.35 V, respectivement. La capacité

surfacique obtenue est multipliée par cent pour le film PS-20 mTorr en raison de sa morphologie distincte par rapport à celle du NS-15 mTorr. Il convient également de noter que la mesure effectuée à l'état du rutile à 70 °C (343 K) montre une augmentation de la capacité [19], qui proviendrait de la chute de résistance du à la SMT (voir tableau 4-2). Notons que 70 °C (343 K) était la température maximale possible pour le montage CV et n'est pas suffisante pour assurer une transition complète mais est néanmoins suffisante pour bénéficier d'une réduction significative de la résistivité (voir Fig.4-4 et tableau 4-2.). D'autres mesures à différentes vitesses de balayage de tension, présentées à la figure 4-11 (e) et (f), montrent une diminution de la capacité avec des vitesses de balayage croissantes, indiquant que la migration des ions à travers les pores du matériau est plus efficace à des vitesses faibles et limitée à des vitesses élevées, ce qui est une caractéristique documentée des matériaux poreux de nature pseudocapacitive, connue sous le nom de limite de diffusion. Ces mesures confirment non seulement que le dépôt picoseconde permet de développer des films VO<sub>2</sub> poreux avec une surface effective accrue, qui conviennent aux applications de stockage d'énergie, mais que les possibilités accessibles par cette méthode sont très larges car elle peut également être appliquée à tout autre matériau électroactif connu.

La méthode permet également d'obtenir des films VO<sub>2</sub> de haute qualité avec une oxydation contrôlée sur une large gamme de pression qui permettent le contrôle des propriétés du matériau, notamment la largeur d'hystérésis qui présente un grand intérêt pour les dispositifs mémoire.



Figure 4-11 Voltammogrammes cycliques mesurées dans une solution KOH à 0.1M avec un taux de balayage de 20 mV/s pour une couche de VO<sub>2</sub> déposée à 15 mTorr en configuration nanoseconde dans ses états monoclinique (a) et rutile (b). Même expérience pour une couche de VO<sub>2</sub> déposée à 20 mTorr en configuration picoseconde dans les états monoclinique (c) et rutile (d). La capacité de surface associée est indiquée dans chaque graphique. Les voltammogrammes enregistrées sur des films déposés par ps-PLD à différentes vitesses de balayage sont tracés en (e), les valeurs extraites de la capacité de surface sont présentées en (f), où la diminution de la capacité avec l'augmentation de la vitesse de balayage est caractéristique de la limite de diffusion dans les matériaux poreux.

## 4.4 Conclusion

À partir de l'étude des propriétés des films de VO<sub>2</sub> synthétisés par ablation par laser pulsé réactive picoseconde et nanoseconde, nous démontrons que la phase VO<sub>2</sub> monoclinique peut être obtenue dans une plage de pression d'oxygène significativement plus large en utilisant la source laser picoseconde par rapport à celle accessible avec le RPLD nanoseconde conventionnel. De plus, ces films de VO<sub>2</sub> montrent par une morphologie radicalement différente caractérisée par la présence de nanosphères agrégées. Nous démontrons en outre que la pression d'oxygène pendant le processus de dépôt exerce une influence directe sur la taille des nanosphères et la teneur en lacunes d'oxygène dans le film, ce qui permet de contrôler avec précision les propriétés électriques et optiques des films, en particulier la largeur de l'hystérésis, qui est une caractéristique clé pour le développement de dispositifs mémoire. La possibilité de synthétiser des films de haute qualité avec des propriétés adaptées, combinées à la morphologie nanosphérique des films à haute surface spécifique, fait de l'ablation laser picoseconde une technique de dépôt du plus grand intérêt pour la détection de gaz et / ou les applications de stockage de l'énergie, comme le démontrent les mesures électrochimiques. Pour de telles applications, d'autres matériaux électrochimiquement actifs pourraient bénéficier des morphologies poreuses à l'échelle nanométrique accessibles à partir de la PLD picoseconde. De plus, la stoechiométrie du matériau est préservée sur une plage de pression d'oxygène plus large que celle accessible par PLD à laser nanoseconde, ce qui permet de moduler la largeur d'hystérésis entre 6 et 19 K, ce qui est particulièrement prometteur pour des application mémoires. L'ablation a faisceaux croisés peut trouver une niche dans la synthèse de couches denses et lisses d'oxydes complexes qui ne pourraient pas être déposés par des techniques plus conventionnelles telles que l'évaporation ou le sputtering.

# CHAPITRE 5. DISPOSITIFS DE REFROIDISSEMENT RADIATIF DE NANOSATELLITES À BASE DE VO<sub>2</sub>

# 5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous traiterons d'une application de couches minces de VO<sub>2</sub> dans un dispositif développé et breveté par le professeur Mohamed Chaker et son équipe (numéro de brevet US : 20140139904). Ce dispositif en couches minces est dédié au refroidissement radiatif des satellites miniatures (nanosatellites, CubeSat) en tirant partie de la transition de phase du VO<sub>2</sub>. Plusieurs publications du groupe Chaker à l'INRS et d'autre groupes de recherche ont fait avancer cette technologie [41], [42], [94], [116], [117]. À ce jour, l'INRS et la compagnie québécoise MPB Communications Inc mènent ce projet et sont soutenues par d'autres acteurs de l'industrie aérospatiale : Airbus Satellites, Thales Aerospace, l'ESA, Magellan Aerospace. Cette technologie apparait comme la principale piste pour le refroidissement radiatif et du SRD (*Smart radiator Device*). Ensuite nous étudierons l'effet de chaque matériau constituant ce dispositif afin d'en améliorer les performances infrarouges, de piloter la température de transition de la couche de VO<sub>2</sub>, et de réduire l'absorption solaire. Enfin nous verrons comment ce dispositif réponds aux exigences relatives à l'envoi dans l'espace, puis nous évaluerons par le calcul les performances des SRD pour le refroidissement radiatif d'un nanosatellite.

# 5.1.1 Principe du refroidissement radiatif appliqué aux nanosatellites

Depuis plusieurs décennies l'industrie aérospatiale est en plein essor. Les milliers de satellites déployés dans l'espace ont un impact dans notre vie quotidienne. Depuis quelques années le nombre de déploiements de satellites à grandement augmenté. La grande majorité de ces satellites et déployé en orbite terrestre basse pour des applications de télécommunications et d'imagerie. Récemment un nouveau type de satellite a fait son apparition. Il s'agit de nanosatellites de la taille d'un cube de 10 cm de côté. Pesant moins de 2 kg et navigant à une orbite comprise entre 100 km et 400 km d'altitude, ces satellites offrent des opportunités dans le domaine de la recherche pour de petites compagnies ou pour des universités. En raison de la chute gravitationnelle et de l'impossibilité d'embarquer un système de propulsion, la mission de tels satellites a également besoin d'être refroidie. La taille réduite des nanosatellites ne permet pas l'intégration de systèmes de refroidissement conventionnels et nécessitent donc l'utilisation de

refroidissement radiatif de faible masse. En raison de l'absence d'atmosphère dans l'espace, le refroidissement par convection ou par conduction est impossible. La chaleur produite par l'électronique embarquée doit être dissipée de manière radiative. Il convient également de minimiser l'absorption due au rayonnement solaire afin de ne pas générer de chaleur excédentaire. Certains traitements de surface à partir de peinture au dioxyde de titane permettent d'obtenir une faible absorption solaire et une forte émissivité infrarouge. Cependant ce type de refroidissement ne peut pas s'adapter à la température interne du satellite. En raison de sa transition de phase, le dioxyde de vanadium permet de concevoir des systèmes de refroidissement ultralégers dits intelligents, capables de moduler l'émissivité infrarouge en fonction de la température interne du satellite. La plage de fonctionnement de l'électronique embarquée est limitée à des températures terrestres allant de -10 °C (263 K) à environ 30 °C (303 K) tandis que la température du satellite peut varier entre 150 °C (133 K) et -150 °C (423 K) en fonction de la position du satellite sur l'orbite et de son exposition au rayonnement solaire. Lorsque la température du satellite est basse, le système de refroidissement intelligent devra s'assurer de conserver la chaleur interne tandis que lorsque la température du satellite est élevée, ce dernier devra se charger d'évacuer la chaleur excédentaire par rayonnement. Ce principe de refroidissement radiatif intelligent est présenté à la figure 5-1.





Figure 5-1 principe du refroidissement radiatif pour satellites dans l'état de : (a) faible émissivité et (b) haute émissivité

## 5.1.2 Principe de fonctionnement du piège interférentiel d'un SRD

Le principe de fonctionnement du dispositif de refroidissement intelligent (SRD – Smart Radiator Device) repose sur les propriétés de modulation de la transmission infrarouge d'une couche mince de VO<sub>2</sub> intégrée à un filtre interférentiel dont la géométrie est conçue pour maximiser la dissipation d'énergie à une température de 100 °C (373 K). Un tel dispositif disposera d'une faible émissivité à basse température et évoluera vers un état de haute émissivité à haute température.

Le système est composé à sa base d'un réflecteur infrarouge en or ou en aluminium sur lequel est déposée une lame quart-d'onde d'un matériau transparent aux infrarouges. Au-dessus de cette lame quart-d'onde, une couche très mince de VO<sub>2</sub> est déposée afin de moduler l'effet interférentiel de ce dispositif.

Lorsque la température du satellite est inférieure à la température de transition de la couche de VO<sub>2</sub>, cette couche est transparente au rayonnement infrarouge, le dispositif se comporte alors comme un réflecteur puisque le VO<sub>2</sub> et le matériau de la lame quart d'onde sont transparents.

Lorsque la température du satellite est supérieure à la température de transition de la couche de VO<sub>2</sub>, cette dernière devient réfléchissante aux infrarouges. En raison de son épaisseur très mince et de sa nature discontinue, cette couche se comporte comme un semi-miroir. Le dispositif devient alors un piège à interférences destructives conçu pour avoir une absorbance maximale pour des rayonnements de type corps noir à 100 °C (373 K). Le principe de fonctionnement de ce filtre interférentiel est décrit à la figure 5-2.



Figure 5-2 schéma du piège interférentiel dans l'état de : (a) faible émissivité et (b) haute émissivité. L'encart montre une image MEB de la surface discontinue de la couche de VO<sub>2</sub> d'un SRD.

# 5.2 Méthodes

# 5.2.1 Méthodes de fabrication

Les substrats utilisés dans ce projet sont des couches minces d'or puis des plaques d'aluminium polies. Des couches d'or de 250 nm sont déposées par sputtering sur des substrats de silice

fondue (1 pouce x 1 pouce) préalablement nettoyés à l'acétone et l'alcool isopropylique. Une couche d'accroche de 15 nm de titane est préalablement déposée sur le substrat pour assurer l'adhésion du film d'or. Les plaques d'aluminium aéronautique (3003H) ont été polies mécaniquement au papier de verre grain 500, puis à l'aide de solutions de particules de diamant de taille de 9  $\mu$ m puis de 3  $\mu$ m. Un fini miroir est obtenu à l'aide d'une solution de silice colloïdale de 40 nm. Les plaques sont nettoyées à l'aide d'acétone, de d-limonène puis d'alcool isopropylique afin de retirer les particules abrasives. Les plaques polies mesurent environ 0,6 mm d'épaisseur et 4 cm de côté.

Les couches de CaF<sub>2</sub> ont été déposées par évaporation par faisceau d'électrons. Les précurseurs sont des granulés de CaF<sub>2</sub> provenant de la compagnie Kurt J Lester. Le faisceau d'électron balaye le creuset pour en assurer un chauffage uniforme. Le courant du faisceau est réglé entre 15 et 30 mA afin de garder un taux de dépôt constant entre 10 et 12 nm/min. Le taux de dépôt est mesuré en temps réel à l'aide d'une microbalance et l'épaisseur finale est mesurée par imagerie MEB en tranche

Les couches de SiO<sub>2</sub> sont déposées par PECVD à l'aide précurseurs gazeux SiH<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O en présence de N<sub>2</sub> pour assurer le maintien du plasma. La puissance communiquée au plasma est de 50 W RF. Le plateau porte-substrats est chauffé à 300 °C (573 K). un dépôt de conditionnement de 5 minutes est préalablement réalisé pour s'assurer de la stabilité de la réaction. Le taux de dépôt est d'environ 75 nm/min. L'épaisseur finale est mesurée par ellipsométrie sur un substrat de silicium témoin. Ce procédé sera utilisé pour le dépôt des lames quart d'onde et pour les couches de SiO<sub>2</sub> du filtre solaire. Les couches de silicium du filtre solaire sont également déposées par PECVD.

Les couches de VO<sub>2</sub> et de W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> sont déposées par PLD dans le système PLD 3000 permettant un dépôt uniforme sur les échantillons de 4 cm x 4 cm. La température de substrat pendant le dépôt est fixée à 500 °C (773 K), la pression d'O<sub>2</sub> à 15 mTorr, la fluence à 2 J/cm<sup>2</sup> et le taux de répétition du laser KrF à 10 Hz. Préalablement à la fabrication des SRD, un dépôt test d'une heure (36000 pulses laser) est réalisé afin de mesurer l'épaisseur obtenue par imagerie MEB en tranche et de vérifier les propriétés électriques du VO<sub>2</sub> par sonde quatre pointes.

#### 5.2.2 Mesures et calcul d'émissivité

Après la fabrication, les performances des radiateurs intelligents sont évaluées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Le spectromètre permet de mesurer la réflectivité et la transmission des échantillons. Idéalement, les mesures infrarouges devraient être conduites dans

un FTIR équipé d'une sphère d'intégration [160]. Puisque la transmission infrarouge à travers une plaque d'aluminium épaisse de 600 micromètres est nulle, l'absorption est décrite selon l'équation 10 :

$$eq. 10 \dots \dots \alpha(\lambda) = 1 - R(\lambda)$$

À l'équilibre thermodynamique, l'absorption spectrale et l'émissivité spectrale sont égales, selon la loi de Kirchhoff énoncée à l'équation 11 :

$$eq. 11 \dots \dots \alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda)$$

À partir de l'émissivité spectrale, il est possible de calculer l'émissivité totale intégrée à une température donnée à l'aide de la formule donnée à l'équation 12 :

$$eq. 12 \dots \dots \varepsilon_{\text{totale}}(T) = \frac{\int_{2.5\mu m}^{25\mu m} \varepsilon(\lambda, T) P(\lambda, T) d\lambda}{\int_{2.5\mu m}^{25\mu m} P(\lambda, T) d\lambda}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde, T la température et P( $\lambda$ ,T) la fonction de Planck définissant le rayonnement spectral d'un corps noir à une température donnée, décrite par l'équation 13:

$$eq. 13 \dots \dots P(\lambda, T) = \frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc^2/kT} - 1}$$

Lors de la fabrication d'un radiateur intelligent, on mesurera l'émissivité  $\varepsilon_L$  à basse température et  $\varepsilon_H$  à haute température et l'on calculera le coefficient de performance à l'aide de l'équation 14 :

$$eq. 14 \dots \dots \Delta \varepsilon = \varepsilon_H - \varepsilon_L$$

La réflectivité optique des dispositifs est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre en considérant une transmission nulle. L'absorbance spectrale est alors calculée selon l'équation 15 :

$$eq. 15 \dots \dots \alpha(\lambda) = 1 - R(\lambda)$$

Puis, l'absorbance totale intégré est calculé sur une plage spectrale allant de 250 à 2500 nanomètres, couvrant 97 % de la puissance du rayonnement solaire, selon l'équation 16.

$$eq. 16 \dots \dots \alpha_{\text{totale}} = \frac{\int_{250nm}^{2500nm} \alpha(\lambda) \text{ AMO}(\lambda) \text{ d}\lambda}{\int_{250nm}^{2500nm} \text{ AMO}(\lambda) \text{ d}\lambda}$$

Où AM0 est le spectre solaire de référence à l'extérieur de l'atmosphère.

En considérant ce radiateur comme un corps noir, la puissance rayonnée peut être exprimée par la loi de Stefan-Boltzmann donnée par l'équation 17 :

$$eq. 17 \dots \dots P = S \cdot \sigma \cdot \varepsilon \cdot T^4$$

Où P est la puissance rayonnée, S la surface de l'échantillon,  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann,  $\epsilon$  l'émissivité totale intégrée et T la température.

La loi de Wien, énoncée à l'équation 18 permet de déterminer que le maximum d'émissivité d'un corps noir porté à 100 °C (373 K) se situe autour de 7.7 µm.

$$eq. 18 \dots \dots \lambda^{Max} \sim \frac{2.897 \cdot 10^{-3}}{T}$$

Les radiateurs intelligents SRD présentés dans ce chapitre ont été conçus pour maximiser l'émissivité à cette longueur d'onde et donc de maximiser la dissipation d'énergie pour un satellite porté à 100°C (373 K). L'épaisseur de la lame quart d'onde du piège interférentiel a été réglée pour créer des interférences destructives à 7.7 micromètres en fonction de son indice optique n, selon la formule de l'équation 19 :

$$eq. 19 \dots \dots e = 7.7 \mu m \frac{1}{4 \cdot n}$$

### 5.3 Résultats

Les résultats présentés dans la section 5.3.1 proviennent d'échantillons facilement reproductibles puisque déposées sur des substrats commerciaux de 1 pouce de côté et recouverts d'or par un procédé reproductible. De plus, pour ces échantillons, nous avons pu utiliser à la fois un dispositif de mesure spéculaire et un dispositif de mesures hémisphérique pour le calcul de l'émissivité.

Les résultats exposés dans les autres sections souffrent de quelques limites qui méritent d'être énoncées :

- Les plaques d'aluminium sont polies manuellement et peuvent présenter des imperfections ou des non-uniformités en raison de ce procédé.
- Bien que l'aluminium 3003H soit l'un des alliages les plus résistants en température, le dépôt du VO<sub>2</sub> à 500 °C (773 K) s'approche dangereusement de sa température de fusion. Un ramollissement des plaques pendant le dépôt entraine parfois une courbure de ces dernières.
- Le FTIR disponible à l'INRS, équipé d'un module de mesure de la réflectivité spéculaire, est très sensible à la courbure des échantillons. Une courbure peut créer des artéfacts, comme une réflectivité supérieure à 100 %. De plus, la petite taille du miroir de collection du signal réfléchi ne permet pas de considérer la réflexion diffuse.

Le FTIR équipé de la sphère d'intégration, qui permettrait de s'affranchir des problèmes de courbure et de mesurer également la réflexion diffuse, n'est pas prévu pour contenir des échantillons de plus de 1 po x 1 po, ni n'est équipé pour refroidir les échantillons plus bas que 25 °C (298 K). Les échantillons des sections 4.3.2 et des suivantes n'ont pas pu être mesurées avec ce dispositif.

Bien que tous les efforts aient été faits pour assurer la reproductibilité du procédé et la facilité du transfert de compétences d'un opérateur à l'autre, il subsistera toujours une marge d'erreur lors de la présentation des résultats. Les valeurs du coefficient de performances sont exprimées avec une marge d'erreur statistique de +/- 5 %.

#### 5.3.1 Comparaison du SiO<sub>2</sub> et du CaF<sub>2</sub> pour la fabrication de la lame quart d'onde

Dans un premier temps, afin d'améliorer les performances des radiateurs intelligents, nous avons cherché à remplacer le SiO<sub>2</sub> par un matériau plus transparent aux longueurs d'onde infrarouges. En raison de la présence de liaisons silicium-oxygène, le SiO<sub>2</sub> présente une forte bande d'absorption centrée autour de 10  $\mu$ m. Le CaF<sub>2</sub> ne présente aucune bande d'absorption dans toute la gamme infrarouge. La comparaison de l'absorption des deux matériaux, déposés sur une couche d'or réfléchissante, est présentée à la figure 5-3(a). Lors de premiers tests, le CaF<sub>2</sub> et le VO<sub>2</sub> se sont mélangés lors du dépôt par PLD à 500 °C (773 K). Pour pallier ce problème, une barrière de diffusion en SiO<sub>2</sub> a été déposée au-dessus de la couche de CaF<sub>2</sub> afin d'empêcher le mélange des deux matériaux qui détruit la structure du VO<sub>2</sub>.

Deux SRD ont été déposés sur des couches d'or recouverte d'une lame quart d'onde en SiO<sub>2</sub>, présentés à la figure 5-3(b) et d'une lame quart d'onde de en CaF<sub>2</sub> doté d'une barrière de diffusion de 100 nanomètres en SiO<sub>2</sub>, présentés à la figure 5-3(c). La comparaison de ces 2 spectres d'émissivité montre que l'utilisation du CaF<sub>2</sub> à grandement réduit la présence de la bande d'absorption autour de 10 micromètres. Le pic restant autour de 7 micromètres sur la figure 5-3(c) proviennent de la contribution de la barrière de diffusion. Le SRD à base de SiO<sub>2</sub> montre une modulation d'émissivité de 0.49 tandis que le SRD à base de CaF<sub>2</sub> montre une modulation d'émissivité de 0.65 entre 25 °C (298 K) et 100 °C (373 K). Les valeurs d'émissivité totales intégrées calculées à ces températures sont présentés sur les graphiques. Les mesures sur ces deux échantillons prouvent que l'utilisation du CaF<sub>2</sub> permet d'augmenter les performances de modulation d'émissivité par rapport à l'utilisation du SiO<sub>2</sub>. Afin de s'assurer que la réflectivité spéculaire mesurer sur nos échantillons rencontre de manière fidèle des performances du dispositif, nous avons mesuré l'émissivité hémisphérique dans SRD à l'aide d'une sphère

d'intégration (SOC 100, LarFIS, école polytechnique de Montréal). La modulation d'émissivité mesurée à l'aide de cette méthode est légèrement supérieure (0.68) mais confirme que la mesure de réflectivité spéculaire fournit une valeur très proche de la réalité. Cette mesure est présentée à la figure 5-3(d). Une image MEB en tranche a été réalisé à partir d'une réplique d'un SRD utilisant le CaF<sub>2</sub> et déposée sur un substrat de silicium est présentée à la figure 5-3(e).



Figure 5-3 (a) absorbance IR d'une couche de 1350 nm de SiO<sub>2</sub> (courbe rouge) et de CaF<sub>2</sub> (courbe noire). Variation de l'émissivité spectrale d'un SRD (b) VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Au et (c) VO<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>/Au. (d) mesure hémisphérique de la réflectivité spectrale du SRD présenté en (c). (e) image MEB en tranche de la structure de (c et d).

Les valeurs des calculs d'émissivité totale intégrée sont renseignées sur les graphes (b,c,d)

#### 5.3.2 Utilisation d'un substrat d'aluminium poli

Afin de répondre à la problématique de l'intégration de tels dispositif sur des nanosatellites, la compagnie MPB et les partenaires de ce projet ont demandé que les radiateurs soient fabriqués sur des substrats d'aluminium aéronautiques compatibles avec le montage sur des satellites. Cette section présente les résultats obtenus sur ce type de substrat. Après le polissage miroir et le nettoyage de telles plagues, la lame quart d'onde en CaF<sub>2</sub> a été déposée par évaporation par faisceau d'électrons et une barrière de diffusion de 100 nanomètres de SiO<sub>2</sub> a été déposée par PECVD. Une couche de 30-35 nanomètres de VO<sub>2</sub> a été déposée par PLD sur cette structure et l'émissivité a été mesurée à basse et haute température par FTIR. L'inspection visuelle des échantillons après le dépôt du VO2 a montré que le fini miroir de la plaque d'aluminium a été préservé. Les performances obtenues pour ce radiateur, présentées à la figure 5-4, montrent une légère diminution par rapport à la structure comparable déposé sur une couche mince d'or. Le coefficient de modulation d'émissivité est réduit à 0.57 en raison de la diminution de l'émissivité à 100 °C (373 K). Néanmoins, l'utilisation de ce type de substrat permet la fabrication d'un SRD fonctionnel et répondant à cet élément du cahier des charges pour la fabrication de dispositifs intégrables sur satellite. La raison de cette diminution provient de l'absorption crée par les dopants présents dans la plaque d'aluminium (Mn, Si, Cr) et de la qualité du polissage manuel, qui est inférieure à la qualité d'une couche d'or déposée par sputtering. En effet si la réflectivité diffuse du radiateur finalisé contribue bel et bien à la dissipation thermique, la réflectivité diffuse du substrat peut réduire l'efficacité des interférences destructives lors de l'opération du radiateur à haute température.


Figure 5-4 Modulation de la réflectivité spectrale IR d'un SRD VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> sur aluminium à basse température (25 °C (298 K), courbe noire) et haute température (100 °C (373 K), courbe rouge). Les valeurs issues des calculs d'émissivité totale intégrée sont renseignées sur le graphe

#### 5.3.3 Réduction de la température de transition avec le W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub>

Le deuxième élément requis pour l'intégration de dispositifs SRD sur des nanosatellites est d'abaisser la température de transition autour de 30 °C (303 K) pour assurer un fonctionnement optimal de l'électronique embarquée. Pour ce faire nous avons utilisé du dioxyde de vanadium dopé à 2.5 % au tungstène et qui présente une température de transition autour de 30 °C (303 K) lors d'un cycle de chauffage. Mis à part ce changement, la structure de base est la même que celle de la section précédente: plaque d'aluminium poli / 1350 nm CaF<sub>2</sub> / 100 nm SiO<sub>2</sub>. La mesure de la réflectivité de cet échantillon, présenté à la figure 5-5, montre une modulation de l'émissivité de 0.5. Cette réduction du coefficient de performance est due notamment à la hausse de l'émissivité à basse température. Cette hausse s'explique par le fait que les dopants tungstene contenus dans le W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> et qui permettent la réduction de la température de transition augmente également la réflectivité infrarouge à toute température en raison des porteurs excédentaires qu'ils injectent dans le matériau. Cela peut paraître contre-intuitif que le dopage augmente la réflectivité de la couche thermochromique mais diminue celle du SRD. La raison vient du fait que la couche de W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> n'est pas continue et est très mince face à la longueur d'onde, ce qui fait en sorte que la teneur supplémentaire en métal participe à l'activation du piège

interférentiel. Cet effet explique le creux observé entre 4 et 8 µm lors de la mesure de l'émissivité à -10 °C (263 K). L'encart de la figure 5-5 montre l'évolution de l'émissivité du dispositif en fonction de la température lors du chauffage et confirme que l'activation du dispositif est centrée autour de 30 °C (303 K). Cette expérience confirme que le  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$  permet de répondre à l'exigence de réduction de la température de transition tout en conservant une modulation d'émissivité efficace.



Figure 5-5 Modulation de la réflectivité spectrale IR d'un SRD W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> sur aluminium à basse température (25°C – 298 K, courbe noire) et haute température (100°C – 373 K, courbe rouge).

La variation de l'émissivité totale intégrée en fonction de la température lors du chauffage de l'échantillon est tracée en encart

#### 5.3.1 Réduction de l'absorbance solaire

Afin de limiter l'absorption d'énergie excédentaire provenant du rayonnement solaire, nous avons cherché à réduire l'absorbance solaire du dispositif SRD. Cette réduction est d'autant plus importante dans la gamme de rayonnements UV en raison du caractère ionisant de ces derniers qui pourrait compromettre l'intégrité des matériaux du dispositif et en dégrader son efficacité. Pour ce faire, nous avons étudié l'ajout d'une paire de Bragg conçue pour réfléchir le rayonnement solaire entre 300 et 450 nm. Cette paire de couche mince de dioxyde de silicium et de silicium tire parti de la grande différence d'indice optique entre ces 2 matériaux et leur épaisseur est calibrée afin de maximiser la réflexion dans cette plage de longueur d'onde. Ces matériaux ont

été choisies car leur dépôt par PECVD est bien maîtrisé au LMN et que la compatibilité du SiO<sub>2</sub> avec le VO<sub>2</sub> est connue. La figure 5-6 décrit l'effet de l'ajout de ce filtre solaire sur un dispositif SRD.



Figure 5-6 schéma de l'absorption solaire UV pour un SRD (a) sans filtre et (b) avec l'ajout d'un filtre solaire à 2 couches

Afin de vérifier si l'ajout de ce filtre solaire n'a pas dégradé les propriétés du SRD, nous avons mesuré l'émissivité à basse et haute température d'un SRD de structure : plaque d'aluminium poli / 1350 nm CaF<sub>2</sub> / 100 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ . Dans les deux cas, l'ajout du filtre solaire a conduit à l'augmentation de l'émissivité à basse température, notamment en raison de l'absorption supplémentaire créée par l'ajout de ces 2 matériaux. Pour le SRD à base de CaF<sub>2</sub>, l'ajout de ce filtre solaire a légèrement augmenté l'émissivité à haute température, ce qui est bénéfique pour des applications spatiales. La modulation d'émissivité passe de 0.48 à 0.43 lors de l'ajout du filtre solaire. Ces résultats sont présentés à la figure 5-7(a). Pour le SRD à base de SiO<sub>2</sub> l'émissivité à basse température a été augmentée de 0.30 à 0.34 et l'émissivité à haute température température n'a pas été modifié. La modulation d'émissivité passe alors de 0.43 à 0.39. Ces

résultats sont présentés à la figure 5-7(b). Par la suite, l'influence du filtre solaire sur l'absorbance à des longueurs d'ondes UV-Vis-NIR, comprises entre 250 nm et 2500 nm, a été calculée à partir de mesures de la réflectivité totale (spéculaire + diffuse) de ces échantillons. Ces résultats sont présentés à la figure 5-7(c,d). Pour les 2 échantillons, l'absorbance solaire a été réduite, en particulier pour des longueurs d'ondes ultra-violettes comprises entre 250 et 450 nm. L'absorbance solaire totale intégrée par rapport au spectre de référence AM0 avant et après l'ajout du filtre solaire et est renseignée sur les graphes. Dans le cas du SRD utilisant le CaF<sub>2</sub>, l'absorbance solaire totale a été réduite de 0.64 à 0.57. Dans le cas du SRD utilisant le SiO<sub>2</sub>, l'absorbance solaire sur les radiateurs intelligents. La différence d'absorbance solaire entre les deux échantillons et attribuée aux défauts contenus dans le CaF<sub>2</sub> et à l'influence de la barrière de diffusion en SiO<sub>2</sub> qui génèrent une absorption supplémentaire par effet interférentiel. La valeur finale obtenue pour le SRD utilisant le SiO<sub>2</sub> et recouvert d'un filtre solaire est grandement encourageante quant à l'utilisation de ce type de dispositif sur des satellites et la réduction notable de l'absorbance dans la gamme UV confirme l'efficacité de cype de filtre.



Figure 5-7 Influence de l'ajout du filtre solaire sur (a,b) la réflectivité spectrale IR et sur (c,d) l'absorbance solaire spectrale des SRD sur aluminium à base (a,c) de CaF<sub>2</sub> et (b,d) de SiO<sub>2</sub>.

Les valeurs des calculs d'émissivité totale intégrée et d'absorbance totale intégrée sont renseignées sur les graphes

#### 5.3.1 Test en conditions spatiales

En raison des différentes contraintes imposées par les conditions spatiales et par les prérequis de l'industrie aérospatiale, les échantillons fabriqués dans ce projet ont été soumis à une batterie de tests standardisés réalisés avec le concours de la compagnie MPB. Cette section décrit chacun de ces tests et informe sur la survie des échantillons qui y ont été soumis. Des SRD de différentes structures y ont été soumis : (Al poli / 1350 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub>/ 118 nm SiO<sub>2</sub>/ 26 nm Si), (Al poli / 1350 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub>) et (Al poli / 1350 nm CaF<sub>2</sub> / 100 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub>/ 118 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub>/ 118 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub>/ 118 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> et (Al poli / 1350 nm CaF<sub>2</sub> / 100 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub>/ 118 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> et (Al poli / 1350 nm CaF<sub>2</sub> / 100 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub>/ 118 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> et (Al poli / 1350 nm CaF<sub>2</sub> / 100 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub>/ 118 nm SiO<sub>2</sub> / 26 nm Si)

Un test de 1100 cyclage en température entre moins 25 °C (298 K) et 60 °C (333 K) a été effectué sur plusieurs SRD. La modulation d'émissivité de ces échantillons a

été mesurée avant et après le test. Les SRD ayant passé ce test ont montré une variation de leur performance d'émissivité inférieur à +/- 5 %, Ce qui signifie que, quelle que soit la structure étudiée, les radiateurs intelligents sont résistants au cyclage en température.

- Un test de vieillissement accéléré à 110 °C (383 K) pendant 1000 h a été imposé aux radiateurs intelligents et tous les échantillons ayant subi ce test ont montré une variation de leurs performances inférieure à +/- 5 %, quelle que soit leur structure
- Un test de choc thermique consistant à une immersion de 5 min dans de l'azote liquide (77 K) suivi d'un passage dans un four à 110 °C (383 K) pendant 10 min avec une intervalle de moins de 15 secondes entre les 2. Tous les radiateurs ayant subi ce test n'ont pas montré de dégradation de leur performance supérieure à la marge d'erreur de +/- 5 %.
- Un test d'adhésion a été imposé à plusieurs échantillons. Durant ce test un ruban adhésif de pouvoir collant calibré (3M-600) a été placé sur les échantillons puis retiré à une vitesse fixe de 2.5 mm/s à un angle de 90 °. Tous les radiateurs, quel que soit leur structure, on réussit ce test et montre une variation de leur performance à l'intérieur de la marge d'erreur.
- Un test d'exposition à la chaleur humide pendant 7 jours à 55 °C (328 K) et à 90 % d'humidité relative a été réalisé sur différents radiateurs. Ce test s'est révélé problématique pour de nombreux radiateurs :
  - Tous les radiateurs fabriqués à partir de CaF<sub>2</sub> ont été détruits. Le film de CaF<sub>2</sub> hygroscopique a absorbé l'humidité et s'est délaminé, menant à la destruction de l'échantillon. Bien qu'une modulation de l'émissivité ait pu être observée sur de tels échantillons, la destruction de l'intégrité du film les rend impropres aux applications spatiales
  - La quasi-totalité des échantillons dont le VO<sub>2</sub> est la couche terminale du radiateur (c.-à-d. sans filtre solaire) n'ont pas été détruits comme les précédents. Cependant, aucune modulation de l'émissivité n'a été observée

sur les échantillons ayant subi ce test. L'hypothèse est que l'exposition à de telles conditions a dégradé la qualité cristalline de la couche de VO<sub>2</sub> très mince à tel point que son effet thermochromique a été annulé.

Les SRD de structures (Al poli / 1350 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm W<sub>0.025</sub>V<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub>/ 118 nm SiO<sub>2</sub>/ 26 nm Si) sont les seuls ayant passé ce test de manière concluante en en conservant une modulation d'émissivité après ce test comprise dans la marge d'erreur de plus ou moins 5 %.

Une photographie optique de certains des échantillons ayant subi ce test est présenté à la figure 5-8. Cette figure montre notamment l'échantillon à base de CaF<sub>2</sub> dont le film s'est désagrégé en raison de l'absorption d'humidité.



Figure 5-8 photographie des échantillons ayant subis des tests de température – humidité.

Les SRD en à base de SiO<sub>2</sub> (TH 16 et TH13) sont visuellement intacts tandis que le SRD à base de CaF<sub>2</sub> (TH12) est désagrégé.

Cette batterie de tests nous confirme que seule la structure : (Al poli / 1350 nm SiO<sub>2</sub>/ 30-35 nm  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ / 118 nm SiO<sub>2</sub>/ 26 nm Si) pourra répondre de manière efficace aux exigences de l'industrie aérospatiale pour un éventuel déploiement. Dans la suite de ce chapitre et également

dans les livraisons d'échantillons effectués aux partenaires industriels, seule la structure susmentionnée sera considérée.

#### 5.3.1 Calcul des performances du dispositif final

Afin d'évaluer les performances d'un radiateur intelligent capable de résister aux tests imposés, nous avons calculé sa capacité à évacuer l'énergie thermique d'un satellite par rayonnement. Les calculs ont été réalisés à partir des formules de la section 5.2 et d'une mesure d'émissivité en fonction de la température. Les calculs ont été effectuées avec des considérations simples : 4 radiateurs de 4 cm de côté sont apposés sur une face de 10 cm de côté d'un nanosatellite. La conduction de la structure est parfaite. La structure radiative représente 64 % de la surface totale d'une phase d'un satellite. Pour simplifier les calculs, l'émissivité des 36 % de la surface restante est considéré comme nulle et cette face est considérée comme n'étant pas exposée au rayonnement solaire. La loi de Stefan Boltzmann permet de calculer la puissance rayonnée en fonction de la température. Une seule face d'un satellite est capable d'émettre jusqu'à 5 W de puissance à 100 °C (373 K). La variation de la puissance rayonnée en fonction de la température 5-9.



Figure 5-9 calcul de l'émissivité d'un SRD (courbe bleue) et la puissance dissipée par 4 SRD (4 x 4 cm<sup>2</sup>) montés sur une face d'un CubeSat (10 x 10 cm<sup>2</sup>).

Ces calculs ne sont qu'une première approximation et devront être raffinés en prenant en compte la ou les faces exposées au rayonnement solaire, la puissance instantanée dégagée par l'électronique embarquée et l'éventuelle contribution des panneaux solaires et de la batterie du satellite.

#### 5.4 Conclusions

Dans cette section, nous avons pu voir comment des couches minces de VO<sub>2</sub> et de VO<sub>2</sub> dopé au tungstène peuvent entrer dans la fabrication de dispositifs novateurs au potentiel industriel élevé. Afin de passer de la phase de preuve de concept à la phase de fabrication d'un prototype répondant au cahier des charges exigeant inhérent à une utilisation dans l'espace, certains défis ont dû être relevés. Dans un premier temps, les performances du radiateur ont été améliorées en changeant le matériau de la lame quart d'onde, dans un second temps le radiateur a été transféré sur un substrat compatible avec l'intégration sur un satellite avec succès. Ensuite le matériau thermochromique a été modifié afin de permettre une activation du dispositif centré autour de 30 °C (303 K). Enfin le radiateur a été recouvert d'un filtre solaire permettant de minimiser l'énergie excédentaire absorbée par le rayonnement solaire.

Les tests subis par les radiateurs ont permis de tirer plusieurs conclusions : l'avancée réalisée par le changement du matériau de la lame quart d'onde n'est pas compatible avec un déploiement dans l'espace, nous avons été contraints d'effectuer un retour en arrière et de travailler avec des lames quart-d'onde en dioxyde de silicium. De plus, les couches minces de dioxyde de vanadium ne sont pas compatibles avec l'exposition à la chaleur humide. L'ajout du filtre solaire, dont le dépôt conforme par PECVD permet de protéger ces couches d'éventuelles dégradations. Les performances de dissipation du dispositif final ont été calculées à partir des mesures infrarouges et permettent d'évacuer jusqu'à 1.2 W de puissance thermique pour chaque dispositif pesant entre 3 et 5 g chacun. Ces ordres de grandeurs sont cohérents avec la puissance embarquée dans un nanosatellite et avec la limitation de masse inhérente à leur petite taille. Les études contenues dans ce chapitre pourront permettre au laboratoire du professeur Chaker de fournir des échantillons aux partenaires industriels qui effectueront leur mise en place sur des satellites afin de vérifier si le radiateur intelligent décrit ici permet le refroidissement efficace d'un nanosatellite.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Durant ce travail de doctorat, les propriétés des couches de dioxyde de vanadium ont été modifiés à l'aide de différentes méthodes et de différentes approches afin de contribuer à l'intégration de ce matériau dans des dispositifs innovants. Ces travaux, pour la plupart, s'inscrivent dans une approche technique. Les techniques de dépôt et de fabrication y occupent une place prépondérante et les procédés utilisés ont été détaillés afin de pouvoir être réutilisés dans des travaux futurs. Les couches fabriquées ont toutes été caractérisées de manière à fournir des informations simples pouvant être comparées à celles précédemment publiées dans la littérature et dont les propriétés pourront être exploitées pour une éventuelle intégration dans des dispositifs.

L'étude de l'effet conjoint du dopage au tungstène et de l'influence de l'effet interfacial généré par les substrats de R-TiO<sub>2</sub>(001) sur les couches de VO<sub>2</sub> a permis de montrer que la combinaison de ces deux effets mène à une réduction efficace de la température de transition. Cette réduction est 2 fois plus efficace que celle obtenue lors du dopage au tungstène de couches polycristallines de VO<sub>2</sub> sur SiO<sub>2</sub>. La haute qualité cristalline de ces composés a été vérifiée et les mesures de diffraction des rayons X ont permis d'apporter une meilleure compréhension de la croissance de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Les propriétés critiques de ce système ont été étudiées grâce aux mesures électriques qui ont permis de mettre en évidence la réduction de T<sub>SMT</sub> ainsi que la préservation d'une transition abrupte et de fort contraste. Les mesures de topographie ont permis de formuler une hypothèse quant à l'origine de l'efficacité de la réduction de la température de transition liée à la croissance de ces couches. Finalement, un changement de comportement a été observé lors du dopage au tungstène. Les couches de W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> se comportent comme un semiconducteur classique à faible énergie d'activation contrairement aux couches de VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Ces résultats permettent d'envisager l'utilisation de ce système épitaxial dans des applications pour l'électronique comme des transistors où des commutateurs activés thermiquement. La combinaison de l'effet du substrat et du dopage permet également d'obtenir une réduction de la température de transition en minimisant le contenu de cations métalliques nécessaire à cet effet. Cet aspect est important pour toute application visant une transition proche de la température ambiante tout en maximisant l'amplitude de modulation de la résistivité ou transmission optique ou infrarouge.

L'exploration du changement de source laser vers des impulsions picosecondes ultraviolettes a permis de mettre en évidence l'obtention d'une morphologie drastiquement différente par rapport à l'utilisation d'un laser KrF à excimère conventionnel pour les dépôts par PLD. Les couches

obtenues par cette méthode sont toutes stœchiométriques et présentent exclusivement la phase monoclinique du VO<sub>2</sub>. La plage de stabilité vis-à-vis de la pression d'oxygène est beaucoup plus importante dans le cas de la PLD picoseconde que dans la PLD nanoseconde conventionnelle. L'analyse de la topographie des couches obtenues par PLD picoseconde montre que ces films sont composés de nano-sphères agrégées, ce qui entraîne une rugosité supérieure d'un facteur 8 par rapport aux couches obtenues par PLD nanosecondes. Une telle morphologie est bénéficiable pour des applications requérant des matériaux à grande surface spécifique comme dans le domaine du stockage de l'énergie. Les films poreux obtenus ont été comparés aux films denses obtenus par PLD à laser nanoseconde dans le cadre de mesures électrochimiques. Lors de la comparaison de 2 échantillons de propriétés électriques semblables, les mesures par voltampérométrie cyclique ont montré que la capacité surfacique des couches poreuses conduisait à une augmentation d'un facteur 100 par rapport aux couches denses. De plus cette morphologie, associé à la grande stabilité vis-à-vis de la pression d'oxygène permet de contrôler l'oxydation des joints de grains séparant les nano sphères et ainsi d'obtenir une largeur de cycle d'hystérésis contrôlable entre 6 et 19 K. Une telle observation peut avoir de grandes implications quant au développement de mémoire capitalisant sur la transition de phase du dioxyde de vanadium et ayant besoin d'un large cycle d'hystérésis afin de stocker l'information. L'utilisation d'une géométrie à faisceau croisé du réacteur de PLD a permis d'obtenir des couches de VO<sub>2</sub> de haute qualité présentant une transition de phase d'amplitude élevée tout en étant dénuées de gouttelettes de métal fondu provenant du processus d'ablation. Les mesures de topographie effectuées sur ces couches ont permis de démontrer une baisse drastique de la rugosité de ces films de 9 à 1.7 nm RMS pour les couches polycristallines déposées par CBPLD comparativement aux couches déposées par PLD conventionnelle à simple faisceau. Des couches épitaxiales de VO<sub>2</sub> déposé sur saphir plan M ont également été crues grâce à ce système et leur rugosité a pu être abaissée à 1.2 nm RMS tout en maintenant une amplitude de transition de 3.6 ODG. En capitalisant sur l'énergie des particules de la plume résultante d'une géométrie CBPLD et de la capacité de l'ablation laser pulsée à synthétiser des matériaux complexes, cette technique est un grand intérêt pour la fabrication de structures multicouches tels que des transistors à effet de champ ou pour le dépôt sur des membranes nanométriques destinée à l'étude poussée par diffraction électronique des matériaux. Les conclusions relatives au résultat obtenu à l'aide de ces deux géométries de dépôt ne se limite pas à la fabrication de couches minces de VO<sub>2</sub> mais devrait pouvoir s'appliquer à un grand nombre de matériaux pouvant tirer parti des modifications morphologiques observées, par exemple dans le domaine des matériaux d'électrodes pour la

fabrication de batteries et de capaciteurs ou dans le domaine de la nanofabrication lorsque les méthodes de dépôt conventionnelles ne peuvent être utilisés.

Finalement, le dioxyde de vanadium a été intégré avec succès dans c'est un dispositif d'intérêt pour l'industrie aérospatiale. Le dispositif SRD a été imaginé par le Dr. Ali Hendaoui et le prof. Mohamed Chaker Afin de répondre à une problématique de réduction de la masse embarquée dédié au refroidissement des nanosatellites Et la preuve de concept avait déjà été réalisée. Cependant, certaines considérations techniques requises pour le déploiement d'un projet aérospatial ont dû être réalisés. Dans un premier temps, le matériau constitutif de la lame quart d'onde a été amélioré en remplaçant le SiO<sub>2</sub> par du CaF<sub>2</sub> et les performances s'en sont trouvées augmentées. Le dispositif a été transféré sur un substrat d'aluminium compatible avec l'intégration sur satellite puis sa température de transition a été abaissé vers la valeur désirée de 30 °C (303 K) grâce à l'usage de couches de  $W_{0.025}V_{0.975}O_2$ . Finalement, un filtre solaire mince a été ajouté à la surface du radiateur, ce qui s'est montré efficace à la fois pour la réduction de l'absorption solaire dans le domaine ultraviolet ainsi que pour la protection de la couche active du radiateur lors de l'exposition aux tests spatiaux. Les tests subis par les radiateurs nous ont contraint à revenir en arrière vers l'utilisation du SiO<sub>2</sub> et chaque étape de l'avancement de ce projet a fait baisser les performances du dispositif. Cependant, le dispositif final répond à toutes les exigences de l'industrie et montre une dissipation radiative de l'énergie cohérente avec la puissance embarquée dans un nanosatellite.

## PERSPECTIVES

Les résultats exposés dans cette thèse constituent des avancées quant à la modification des propriétés des couches de dioxyde de vanadium dans le but de les intégrer dans des dispositifs. Cependant les perspectives ouvertes par ces travaux peuvent être également élargies.

Les résultats obtenus grâce au dépôt de  $W_xV_{1-x}O_2/TiO_2(001)$  montrent que ce substrat maximise l'efficacité du dopage pour la réduction de la température de transition. Ainsi, il devient intéressant d'envisager de déposer des couches de dioxyde de vanadium dopé avec des éléments métalliques ou des dopants légers sur des substrats de TiO<sub>2</sub>(001) afin de maximiser les effets du dopage tout en conservant de bonnes propriétés de la transition de phase. Le système  $W_xV_{1-x}O_2/TiO_2(001)$  gagnent également à être étudiés vis-à-vis de la fabrication d'architecture à effet de champ et de commutateurs en raison, notamment, de l'énergie d'activation plus faible pour la transition de phase. Ces paramètres peuvent augmenter la faisabilité de tels dispositifs en améliorant notamment leur consommation d'énergie et leur durée de vie.

Les propriétés électrochimiques des oxydes de vanadium gagneraient également à être étudiées plus en profondeur afin d'envisagé leur utilisation comme matériau d'électrode. La PLD picoseconde peut permettre de fabriquer des électrodes plus performantes et gagnerait à être utilisée par des électrochimistes d'expérience connaissant les matériaux actifs, les matériaux d'électrodes à haute surface spécifique et les technologies de stockage de l'énergie telles que notamment, la technologie à intercalation d'ions lithium largement utilisée dans l'industrie moderne. La stabilité vis-à-vis de la pression d'oxygène observé dans cette ce travail de doctorat pourrait également s'appliquer à d'autres oxydes complexes pour lesquels la PLD est la technique de synthèse de choix. De tels matériaux pourraient voir leurs perspectives ouvertes par l'utilisation encore peu usitée des lasers picoseconde lors des dépôts. La maîtrise de la nanostructure des couches de VO<sub>2</sub> et le contrôle de la largeur d'hystérésis établis grâce à la PLD picoseconde représente un axe de recherche intéressant quant à l'utilisation du VO<sub>2</sub> dans des dispositifs de rétention d'information, comme les mémoires résistives (ReRAM). L'ablation laser à faisceaux croisés, permettant la synthèse de couches lisses et exemptes de gouttelettes peut permettre la mise en place de structures multicouches pour le traitement de l'information, comme des transistors à effet de champ capitalisant sur la transition de Mott (MottFET), ce qui requiert d'étudier le phénomène d'activation par effet de champ du VO<sub>2</sub>. Par ailleurs, les couches CBPLD pourront permettre la fabrication d'échantillons sur membranes destinées à des études poussées par diffraction électronique qui aideront la compréhension des phénomènes complexes régissant la transition.

Le dispositif de refroidissement radiatif de nanosatellite répond aux exigences relatives au déploiement spatial, mais de nombreux éléments pourront être améliorés. Par exemple, les performances pourraient être améliorées en remplaçant le matériau de la lame quart d'onde en SiO<sub>2</sub> par un autre matériau plus transparent comme le HfO<sub>2</sub>. La maitrise de la synthèse du VO<sub>2</sub> par sputtering permettrais d'augmenter la dimension des échantillons afin de faciliter la fabrication. L'absorption solaire pourrait également être minimisée par l'étude d'un filtre solaire plus performant. Finalement, afin de minimiser la masse envoyée dans l'espace, il serait fort intéressant d'abaisser la température de dépôt du VO<sub>2</sub> afin de permettre le dépôt sur des polymères comme le Kapton.

L'étude du dopage à l'azote du VO<sub>2</sub> et la synthèse de VO<sub>2</sub> à partir d'une cible de VN pourront être poursuivis. Le dopage à l'azote peut être un moyen d'abaisser la transition de phase en

minimisant la perte de performances. La synthèse de VN polycristallin puis sa transformation en VO<sub>2</sub> par recuit pourrait permettre le dépôt par pulvérisation de couches de VO<sub>2</sub>. Finalement, la synthèse de VN cubique épitaxié sur du silicium puis sa transformation en VO<sub>2</sub> peut conduite à l'obtention de couches de VO<sub>2</sub> hautement texturés sur silicium, ce qui n'a jamais été rapporté dans la littérature et pourrait permettre la fabrication d'échantillons pour des études par diffraction en transmission ou la création de dispositifs électroniques utilisant les techniques de nano fabrication sur silicium. Ces thématiques sont en cours d'étude dans le laboratoire du professeur Chaker.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] F. J. Morin, "Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 34–36, Jul. 1959
- [2] C. H. Ahn, J.-M. Triscone, and J. Mannhart, "Electric field effect in correlated oxide systems," *Nature*, vol. 424, no. 6952, Art. no. 6952, Aug. 2003
- [3] A. Zylbersztejn and N. F. Mott, "Metal-insulator transition in vanadium dioxide," *Phys. Rev. B*, vol. 11, no. 11, Art. no. 11, Jun. 1975
- [4] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, and P. B. Allen, VO<sub>2</sub>: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 21, pp. 3389–3392, May 1994
- [5] J. B. Goodenough, "The two components of the crystallographic transition in VO<sub>2</sub>," *J. Solid State Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 490–500, Nov. 1971
- [6] Z. Yang, C. Ko, and S. Ramanathan, "Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 337–367, Aug. 2011
- [7] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, "Metal-insulator transitions," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 70, no. 4, pp. 1039–1263, Oct. 1998
- [8] A. C. Kozen, H. Joress, M. Currie, V. R. Anderson, C. R. Eddy, and V. D. Wheeler, "Structural Characterization of Atomic Layer Deposited Vanadium Dioxide," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 35, Art. no. 35, Sep. 2017
- [9] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, and D. Nikanpour, "Optical switching of vanadium dioxide thin films deposited by reactive pulsed laser deposition," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 22, no. 3, Art. no. 3, 2004
- [10] D. Guo *et al.*, "Hydrothermal One-Step Synthesis of Highly Dispersed M-Phase VO<sub>2</sub> Nanocrystals and Application to Flexible Thermochromic Film," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 10, no. 34, Art. no. 34, Aug. 2018
- [11] N. Bahlawane and D. Lenoble, "Vanadium Oxide Compounds : Structure, Properties, and Growth from the Gas Phase," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 20, no. 7-8–9, pp. 299–311, Sep. 2014
- [12] A. Srivastava *et al.*, "Selective growth of single phase VO<sub>2</sub> (A, B, and M) polymorph thin films," *APL Mater.*, vol. 3, no. 2, p. 026101, Feb. 2015
- [13] S. Lee, I. N. Ivanov, J. K. Keum, and H. N. Lee, "Epitaxial stabilization and phase instability of VO<sub>2</sub> polymorphs," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, Apr. 2016
- [14] A. O. Suleiman, S. Mansouri, J. Margot, and M. Chaker, "Tuning VO<sub>2</sub> phase stability by a combined effect of Cr doping and oxygen pressure," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 571, p. 151267, Jan. 2022
- [15] P. Liu, K. Zhu, Y. Gao, H. Luo, and L. Lu, "Recent Progress in the Applications of Vanadium-Based Oxides on Energy Storage: from Low-Dimensional Nanomaterials Synthesis to 3D Micro/Nano-Structures and Free-Standing Electrodes Fabrication," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 23, p. 1700547, 2017
- [16] J. Ni, W. Jiang, K. Yu, Y. Gao, and Z. Zhu, "Hydrothermal synthesis of VO<sub>2</sub> (B) nanostructures and application in aqueous Li-ion battery," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 5, Art. no. 5, Feb. 2011

- [17] M.-S. Balogun *et al.*, "Carbon Quantum Dot Surface-Engineered VO<sub>2</sub> Interwoven Nanowires: A Flexible Cathode Material for Lithium and Sodium Ion Batteries," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 8, no. 15, Art. no. 15, Apr. 2016
- [18] F. Guinneton, L. Sauques, J.-C. Valmalette, F. Cros, and J.-R. Gavarri, "Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure," *Thin Solid Films*, vol. 446, no. 2, Art. no. 2, Jan. 2004
- [19] W. Shimizu, Y. Shinohara, and W. Sugimoto, "Colossal Change in Capacitance of VO<sub>2</sub> near the Metal-Insulator Transition," *Electrochemistry*, vol. 81, no. 10, pp. 787–788, 2013
- [20] A. S. Belozerov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, and A. I. Poteryaev, "Monoclinic M 1 phase of VO<sub>2</sub>: Mott-Hubbard versus band insulator," *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 4, Art. no. 4, Jan. 2012
- [21] M. A. Kats *et al.*, "Vanadium Dioxide as a Natural Disordered Metamaterial: Perfect Thermal Emission and Large Broadband Negative Differential Thermal Emittance," *Phys. Rev. X*, vol. 3, no. 4, Art. no. 4, Oct. 2013
- [22] V. R. Morrison *et al.*, "A photoinduced metal-like phase of monoclinic VO<sub>2</sub> revealed by ultrafast electron diffraction," *Science*, vol. 346, no. 6208, pp. 445–448, Oct. 2014
- [23] M. R. Bionta *et al.*, "Probing the phase transition in VO<sub>2</sub> using few-cycle 1.8 μ m pulses," *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 12, Mar. 2018
- [24] M. R. Bionta *et al.*, "Tracking ultrafast solid-state dynamics using high harmonic spectroscopy," *Phys. Rev. Res.*, vol. 3, no. 2, p. 023250, Jun. 2021
- [25] K. Appavoo *et al.*, "Ultrafast Phase Transition via Catastrophic Phonon Collapse Driven by Plasmonic Hot-Electron Injection," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 3, Art. no. 3, Mar. 2014
- [26] A. Cavalleri *et al.*, "Femtosecond Structural Dynamics in VO<sub>2</sub> during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 23, Art. no. 23, Nov. 2001
- [27] B. T. O'Callahan, A. C. Jones, J. Hyung Park, D. H. Cobden, J. M. Atkin, and M. B. Raschke, "Inhomogeneity of the ultrafast insulator-to-metal transition dynamics of VO<sub>2</sub>," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, Art. no. 1, Nov. 2015
- [28] S. Chen, J. Liu, H. Luo, and Y. Gao, "Calculation Evidence of Staged Mott and Peierls Transitions in VO<sub>2</sub> Revealed by Mapping Reduced-Dimension Potential Energy Surface," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 18, Art. no. 18, Sep. 2015
- [29] A. Sohn, T. Kanki, K. Sakai, H. Tanaka, and D.-W. Kim, "Fractal Nature of Metallic and Insulating Domain Configurations in a VO<sub>2</sub> Thin Film Revealed by Kelvin Probe Force Microscopy," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 10417, May 2015
- [30] C. Ko, Z. Yang, and S. Ramanathan, "Work Function of Vanadium Dioxide Thin Films Across the Metal-Insulator Transition and the Role of Surface Nonstoichiometry," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 3, no. 9, pp. 3396–3401, Sep. 2011
- [31] M. W. Haverkort *et al.*, "Orbital-Assisted Metal-Insulator Transition in VO<sub>2</sub>," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 19, p. 196404, Nov. 2005
- [32] R. Zhang *et al.*, "Understanding of metal-insulator transition in VO<sub>2</sub> based on experimental and theoretical investigations of magnetic features," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, Art. no. 1, Nov. 2018

- [33] B.-J. Kim *et al.*, "Micrometer x-ray diffraction study of VO<sub>2</sub> films: Separation between metalinsulator transition and structural phase transition," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 23, p. 235401, Jun. 2008
- [34] V. Eyert, "The metal-insulator transitions of VO<sub>2</sub>: A band theoretical approach," *Ann. Phys.*, vol. 11, no. 9, pp. 650–704, 2002
- [35] N. F. Quackenbush *et al.*, "Nature of the Metal Insulator Transition in Ultrathin Epitaxial Vanadium Dioxide," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 10, pp. 4857–4861, Oct. 2013
- [36] Z. Yang, C. Ko, and S. Ramanathan, "Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 337–367, Aug. 2011
- [37] A. L. Pergament, G. B. Stefanovich, and A. A. Velichko, "Oxide electronics and vanadium dioxide perspective: a review," *J. Sel. Top. Nano Electron. Comput.*, vol. 1, no. 1, pp. 24– 43, 2013.
- [38] T. Chang *et al.*, "Facile and Low-Temperature Fabrication of Thermochromic Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /VO<sub>2</sub> Smart Coatings: Enhanced Solar Modulation Ability, High Luminous Transmittance and UV-Shielding Function," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 31, pp. 26029–26037, Aug. 2017
- [39] T.-C. Chang, X. Cao, S.-H. Bao, S.-D. Ji, H.-J. Luo, and P. Jin, "Review on thermochromic vanadium dioxide based smart coatings: from lab to commercial application," *Adv. Manuf.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–19, Mar. 2018
- [40] Y. Chen *et al.*, "High Performance and Enhanced Durability of Thermochromic Films Using VO<sub>2</sub> @ZnO Core–Shell Nanoparticles," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 9, no. 33, pp. 27784–27791, Aug. 2017
- [41] M. Benkahoul *et al.*, "Thermochromic VO<sub>2</sub> film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3504– 3508, Dec. 2011
- [42] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, and E. Haddad, "VO<sub>2</sub>-based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near roomtemperature thermal control of spacecrafts," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 494–498, Oct. 2013
- [43] A. Fiorino *et al.*, "A Thermal Diode Based on Nanoscale Thermal Radiation," *ACS Nano*, vol. 12, no. 6, pp. 5774–5779, Jun. 2018
- [44] J. Zhu *et al.*, "Vanadium Dioxide Nanoparticle-based Thermochromic Smart Coating: High Luminous Transmittance, Excellent Solar Regulation Efficiency, and Near Room Temperature Phase Transition," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, no. 50, Art. no. 50, Dec. 2015
- [45] N. Shukla *et al.*, "A steep-slope transistor based on abrupt electronic phase transition," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, Art. no. 1, Nov. 2015
- [46] H.-T. Kim *et al.*, "Mechanism and observation of Mott transition in VO<sub>2</sub>-based two- and three-terminal devices," *New J. Phys.*, vol. 6, pp. 52–52, May 2004
- [47] N. Shukla *et al.*, "A steep-slope transistor based on abrupt electronic phase transition," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, Art. no. 1, Aug. 2015
- [48] L. Fan *et al.*, "Infrared Response and Optoelectronic Memory Device Fabrication Based on Epitaxial VO<sub>2</sub> Film," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 48, Art. no. 48, Dec. 2016

- [49] Y. Jung, H. Han, A. Sharma, J. Jeong, S. S. P. Parkin, and J. K. S. Poon, "Integrated Hybrid VO<sub>2</sub> –Silicon Optical Memory," *ACS Photonics*, vol. 9, no. 1, pp. 217–223, Jan. 2022
- [50] M. Wang *et al.*, "Thermoelectric Seebeck effect in oxide-based resistive switching memory," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, Art. no. 1, Dec. 2014
- [51] X. Xu *et al.*, "Vanadium-Based Nanomaterials: A Promising Family for Emerging Metal-Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 10, p. 1904398, 2020
- [52] C. Wu, F. Feng, and Y. Xie, "Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 12, pp. 5157– 5183, 2013
- [53] M. S. Kim *et al.*, "Simultaneous measurement of temperature and pressure using voltageinduced oscillation in vanadium-dioxide-based planar device," *Sens. Actuators Phys.*, vol. 295, pp. 169–176, Aug. 2019
- [54] B. Hu *et al.*, "External-Strain Induced Insulating Phase Transition in VO<sub>2</sub> Nanobeam and Its Application as Flexible Strain Sensor," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 45, pp. 5134–5139, 2010
- [55] X. Tan *et al.*, "Unraveling Metal-insulator Transition Mechanism of VO<sub>2</sub>Triggered by Tungsten Doping," *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 1, p. 466, Dec. 2012
- [56] N. Émond, A. Hendaoui, and M. Chaker, "Low resistivity W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 14, p. 143507, Oct. 2015
- [57] N. Émond, B. Torriss, D. Morris, and M. Chaker, "Natural metamaterial behavior across the phase transition for W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> films revealed by terahertz spectroscopy," *Acta Mater.*, vol. 140, pp. 20–30, Nov. 2017
- [58] A. O. Suleiman *et al.*, "Probing the role of thermal vibrational disorder in the SPT of VO<sub>2</sub> by Raman spectroscopy," *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, p. 1620, Dec. 2021
- [59] X. Tan *et al.*, "Symmetry-Controlled Structural Phase Transition Temperature in Chromium-Doped Vanadium Dioxide," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 49, Art. no. 49, Dec. 2016
- [60] T. Yajima, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Identifying the Collective Length in VO<sub>2</sub> Metal– Insulator Transitions," *Small*, vol. 13, no. 12, p. 1603113, Mar. 2017
- [61] J. Jian *et al.*, "Roles of grain boundaries on the semiconductor to metal phase transition of VO<sub>2</sub> thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 10, p. 102105, Sep. 2015
- [62] S. Kittiwatanakul, S. A. Wolf, and J. Lu, "Large epitaxial bi-axial strain induces a Mott-like phase transition in VO<sub>2</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 7, Art. no. 7, Aug. 2014
- [63] M. Yang *et al.*, "Surface-growth-mode-induced strain effects on the metal-insulator transition in epitaxial vanadium dioxide thin films," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 98, pp. 80122– 80128, 2015
- [64] J. Li and J. Dho, "Characteristics of phase transition of VO<sub>2</sub> films grown on TiO<sub>2</sub> substrates with different crystal orientations," *J. Cryst. Growth*, vol. 404, pp. 84–88, Oct. 2014
- [65] E. Breckenfeld *et al.*, "Strain Effects in Epitaxial VO <sub>2</sub> Thin Films on Columnar Buffer-Layer TiO<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Virtual Substrates," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 9, no. 2, pp. 1577–1584, Jan. 2017
- [66] J. Jian *et al.*, "Continuous Tuning of Phase Transition Temperature in VO<sub>2</sub> Thin Films on *c* -Cut Sapphire Substrates via Strain Variation," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 9, no. 6, Art. no. 6, Feb. 2017

- [67] A. Moatti, R. Sachan, J. Prater, and J. Narayan, "Control of Structural and Electrical Transitions of VO<sub>2</sub> Thin Films," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 9, no. 28, pp. 24298– 24307, Jul. 2017
- [68] Y. Ji *et al.*, "Breaking Lattice Symmetry in Highly Strained Epitaxial VO<sub>2</sub> Films on Faceted Nanosurface," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 47, Art. no. 47, Nov. 2019
- [69] C. N. Mihailescu *et al.*, "Ambiguous Role of Growth-Induced Defects on the Semiconductorto-Metal Characteristics in Epitaxial VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Thin Films," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 10, no. 16, Art. no. 16, Apr. 2018
- [70] C. N. Mihailescu *et al.*, "Ambiguous Role of Growth-Induced Defects on the Semiconductorto-Metal Characteristics in Epitaxial VO<sub>2</sub> /TiO<sub>2</sub> Thin Films," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 10, no. 16, pp. 14132–14144, Apr. 2018
- [71] T. Yajima, Y. Ninomiya, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Drastic change in electronic domain structures via strong elastic coupling in VO 2 films," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 20, p. 205102, May 2015
- [72] L. L. Fan *et al.*, "Strain Dynamics of Ultrathin VO<sub>2</sub> Film Grown on TiO<sub>2</sub> (001) and the Associated Phase Transition Modulation," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 7, pp. 4036–4043, Jul. 2014
- [73] H. Qiu *et al.*, "The tetragonal-like to rutile structural phase transition in epitaxial VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (001) thick films," *New J. Phys.*, vol. 17, no. 11, p. 113016, Nov. 2015
- [74] N. B. Aetukuri *et al.*, "Control of the metal–insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy," *Nat. Phys.*, vol. 9, no. 10, Art. no. 10, Oct. 2013
- [75] You Zhou and S. Ramanathan, "Mott Memory and Neuromorphic Devices," *Proc. IEEE*, vol. 103, no. 8, Art. no. 8, Aug. 2015
- [76] H. Liu *et al.*, "Sputtering Deposition of Sandwich-Structured V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /Metal (V, W)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Multilayers for the Preparation of High-Performance Thermally Sensitive VO <sub>2</sub> Thin Films with Selectivity of VO<sub>2</sub> (B) and VO<sub>2</sub> (M) Polymorph," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 8, no. 12, Art. no. 12, Mar. 2016
- [77] N. Émond *et al.*, "Impact of tungsten doping on the dynamics of the photo-induced insulatormetal phase transition in VO<sub>2</sub> thin film investigated by optical pump-terahertz probe spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 9, Art. no. 9, Aug. 2017
- [78] J. M. Reyes, M. Sayer, and R. Chen, "Transport properties of tungsten-doped VO<sub>2</sub>," *Can. J. Phys.*, vol. 54, no. 4, Art. no. 4, Feb. 1976
- [79] S. Chen, J. Liu, L. Wang, H. Luo, and Y. Gao, "Unraveling Mechanism on Reducing Thermal Hysteresis Width of VO<sub>2</sub> by Ti Doping: A Joint Experimental and Theoretical Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 33, pp. 18938–18944, Aug. 2014
- [80] Y. Wu *et al.*, "Decoupling the Lattice Distortion and Charge Doping Effects on the Phase Transition Behavior of VO<sub>2</sub> by Titanium (Ti4+) Doping," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, Art. no. 1, Aug. 2015
- [81] E. Strelcov *et al.*, "Doping-Based Stabilization of the M2 Phase in Free-Standing VO<sub>2</sub> Nanostructures at Room Temperature," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 12, Art. no. 12, Dec. 2012,
- [82] S. Chouteau *et al.*, "Investigation of the metal-to-insulator transition of N-doped VO<sub>2</sub>(M1) thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 554, p. 149661, Jul. 2021

- [83] W. Zhang *et al.*, "Hole Carriers Doping Effect on the Metal–Insulator Transition of N-Incorporated Vanadium Dioxide Thin Films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 24, Art. no. 24, Jun. 2014
- [84] M. Wan *et al.*, "Observation of reduced phase transition temperature in N-doped thermochromic film of monoclinic VO<sub>2</sub>," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 410, pp. 363–372, Jul. 2017
- [85] J. Chaillou *et al.*, "Combined Role of Substrate and Doping on the Semiconductor-to-Metal Transition of VO<sub>2</sub> Thin Films," ACS Appl. Electron. Mater., vol. 4, no. 4, pp. 1841–1851, Apr. 2022
- [86] Y. Muraoka and Z. Hiroi, "Metal–insulator transition of VO<sub>2</sub> thin films grown on TiO<sub>2</sub> (001) and (110) substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 4, pp. 583–585, Jan. 2002
- [87] T.-H. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R. J. Narayan, and J. Narayan, "Semiconductor-metal transition characteristics of VO<sub>2</sub> thin films grown on c- and r-sapphire substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, Art. no. 5, Mar. 2010
- [88] F. H. Chen *et al.*, "Control of the Metal–Insulator Transition in VO<sub>2</sub> Epitaxial Film by Modifying Carrier Density," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, no. 12, Art. no. 12, Apr. 2015
- [89] T. Driscoll, H.-T. Kim, B.-G. Chae, M. Di Ventra, and D. N. Basov, "Phase-transition driven memristive system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 4, Art. no. 4, Jul. 2009
- [90] T. Driscoll, H.-T. Kim, B.-G. Chae, M. Di Ventra, and D. N. Basov, "Phase-transition driven memristive system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 4, p. 043503, Jul. 2009
- [91] M. A. Belyaev, A. A. Velichko, P. P. Boriskov, N. A. Kuldin, V. V. Putrolaynen, and G. B. Stefanovitch, "The Field Effect and Mott Transistor Based on Vanadium Dioxide," *J. Sel. Top. Nano Electron. Comput.*, vol. 1, no. 2, Art. no. 2, Jun. 2014
- [92] N. Émond, A. Hendaoui, and M. Chaker, "Low resistivity W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> -based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 14, p. 143507, Oct. 2015
- [93] R. Shi *et al.*, "Axial Modulation of Metal–Insulator Phase Transition of VO<sub>2</sub> Nanowires by Graded Doping Engineering for Optically Readable Thermometers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 44, pp. 24877–24885, Nov. 2017
- [94] A. Hendaoui, "Highly tunable-emittance radiator based on semiconductor-metal transition of VO<sub>2</sub> thin films," *Appl Phys Lett*, p. 5, 2013.
- [95] E. Strelcov, Y. Lilach, and A. Kolmakov, "Gas Sensor Based on Metal–Insulator Transition in VO <sub>2</sub> Nanowire Thermistor," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 6, pp. 2322–2326, Jun. 2009
- [96] C. Hu *et al.*, "VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanosponges as Binder-Free Electrodes for High-Performance Supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, Dec. 2015
- [97] C. Pei *et al.*, "VO<sub>2</sub> Nanoflakes as the Cathode Material of Hybrid Magnesium–Lithium-Ion Batteries with High Energy Density," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 20, pp. 17060– 17066, May 2017
- [98] Z. Jiang, K. Klyukin, and V. Alexandrov, "Ab Initio Metadynamics Study of the VO<sub>2</sub><sup>+</sup> /VO<sup>2+</sup> Redox Reaction Mechanism at the Graphite Edge/Water Interface," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 10, no. 24, pp. 20621–20626, Jun. 2018
- [99] G. Chen *et al.*, "Phase Transition-Promoted Hydrogen Evolution Performance of MoS <sub>2</sub>/VO <sub>2</sub> Hybrids," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 5, pp. 2618–2623, Feb. 2018

- [100] Y. Muraoka and Z. Hiroi, "Metal–insulator transition of VO<sub>2</sub> thin films grown on TiO<sub>2</sub> (001) and (110) substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 4, pp. 583–585, Jan. 2002
- [101] L. Fan *et al.*, "Revealing the role of oxygen vacancies on the phase transition of VO<sub>2</sub> film from the optical-constant measurements," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 34, Art. no. 34, 2018
- [102] N. B. Aetukuri *et al.*, "Control of the metal–insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy," *Nat. Phys.*, vol. 9, no. 10, pp. 661–666, Sep. 2013
- [103] C. N. Mihailescu *et al.*, "Ambiguous Role of Growth-Induced Defects on the Semiconductorto-Metal Characteristics in Epitaxial VO<sub>2</sub> /TiO<sub>2</sub> Thin Films," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 10, no. 16, pp. 14132–14144, Apr. 2018
- [104] J. Narayan and V. M. Bhosle, "Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 10, p. 103524, Nov. 2006
- [105] M. Wang, Y. Xue, Z. Cui, and R. Zhang, "Size-Dependent Crystal Transition Thermodynamics of Nano-VO<sub>2</sub> (M)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 15, pp. 8621–8627, Apr. 2018
- [106] P. Zhang *et al.*, "Manipulations from oxygen partial pressure on the higher energy electronic transition and dielectric function of VO<sub>2</sub> films during a metal–insulator transition process," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 19, pp. 5033–5040, 2015
- [107] L. L. Fan, S. Chen, G. M. Liao, Y. L. Chen, H. Ren, and C. W. Zou, "Comprehensive studies of interfacial strain and oxygen vacancy on metal-insulator transition of VO<sub>2</sub> film," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 25, p. 255002, Jun. 2016
- [108] J. Zhang *et al.*, "Evolution of Structural and Electrical Properties of Oxygen-Deficient VO<sub>2</sub> under Low Temperature Heating Process," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 9, no. 32, pp. 27135–27141, Aug. 2017
- [109] J. Zou, Y. Peng, and H. Lin, "A low-temperature synthesis of monoclinic VO<sub>2</sub> in an atmosphere of air," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 13, p. 4250, 2013
- [110] R. E. Marvel, R. R. Harl, V. Craciun, B. R. Rogers, and R. F. Haglund, "Influence of deposition process and substrate on the phase transition of vanadium dioxide thin films," *Acta Mater.*, vol. 91, pp. 217–226, Jun. 2015
- [111] H. Kim, N. Charipar, M. Osofsky, S. B. Qadri, and A. Piqué, "Optimization of the semiconductor-metal transition in VO<sub>2</sub> epitaxial thin films as a function of oxygen growth pressure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 8, Art. no. 8, Feb. 2014
- [112] R. Teghil *et al.*, "Nanoparticles and Thin Film Formation in Ultrashort Pulsed Laser Deposition of Vanadium Oxide <sup>†</sup>," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 52, Art. no. 52, Dec. 2009
- [113] M. Gurvitch, S. Luryi, A. Polyakov, and A. Shabalov, "Treating the Case of Incurable Hysteresis in VO<sub>2</sub>," in *Future Trends in Microelectronics*, S. Luryi, J. Xu, and A. Zaslavsky, Eds. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 395–409
- [114] X. Li, L. Yang, S. Zhang, X. Li, J. Chen, and C. Huang, "VO<sub>2</sub>(M) with narrow hysteresis width from a new metastable phase of crystallized VO<sub>2</sub>(M)·0.25H2O," *Mater. Lett.*, vol. 211, pp. 308–311, Jan. 2018
- [115] J. Narayan and V. M. Bhosle, "Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 10, p. 103524, Nov. 2006
- [116] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, and E. Haddad, "Enhancement of the positive emittance-switching performance of thermochromic VO<sub>2</sub> films deposited on AI

substrate for an efficient passive thermal control of spacecrafts," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 5, Art. no. 5, Jul. 2013

- [117] H. Kim *et al.*, "VO<sub>2</sub>-based switchable radiator for spacecraft thermal control," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, Art. no. 1, Dec. 2019
- [118] J. Zhu *et al.*, "Vanadium Dioxide Nanoparticle-based Thermochromic Smart Coating: High Luminous Transmittance, Excellent Solar Regulation Efficiency, and Near Room Temperature Phase Transition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 50, pp. 27796– 27803, Dec. 2015
- [119] X. Chu, H. Tao, Y. Liu, J. Ni, J. Bao, and X. Zhao, "VO2/AZO double-layer films with thermochromism and low-emissivity for smart window applications," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 383, pp. 121–125, Jan. 2014
- [120] S.-Y. Li, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Thermochromic fenestration with VO<sub>2</sub>based materials: Three challenges and how they can be met," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 10, Art. no. 10, Mar. 2012
- [121] J. Jeong, N. B. Aetukuri, D. Passarello, S. D. Conradson, M. G. Samant, and S. S. P. Parkin, "Giant reversible, facet-dependent, structural changes in a correlated-electron insulator induced by ionic liquid gating," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 112, no. 4, Art. no. 4, Jan. 2015
- [122] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, and R. Kruzelesky, "1 × 2 optical switch devices based on semiconductor-to-metallic phase transition characteristics of VO<sub>2</sub> smart coatings," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 5, Art. no. 5, May 2006
- [123] T. Nan, M. Liu, W. Ren, Z.-G. Ye, and N. X. Sun, "Voltage Control of Metal-insulator Transition and Non-volatile Ferroelastic Switching of Resistance in VOx/PMN-PT Heterostructures," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, Art. no. 1, May 2015
- [124] G. Seo, B.-J. Kim, Y. Wook Lee, and H.-T. Kim, "Photo-assisted bistable switching using Mott transition in two-terminal V 2 device," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2012
- [125] D. Li *et al.*, "Joule Heating-Induced Metal–Insulator Transition in Epitaxial VO<sub>2</sub> /TiO<sub>2</sub> Devices," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 20, Art. no. 20, May 2016
- [126] P. Zhang *et al.*, "The electro-optic mechanism and infrared switching dynamic of the hybrid multilayer VO<sub>2</sub>/Al:ZnO heterojunctions," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, Art. no. 1, Dec. 2017
- [127] K. Martens *et al.*, "The VO<sub>2</sub> interface, the metal-insulator transition tunnel junction, and the metal-insulator transition switch On-Off resistance," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 12, Art. no. 12, Dec. 2012
- [128] Q. Wang et al., "VO<sub>2</sub> (B) Nanosheets as a Cathode Material for Li-ion Battery," J. Mater. Sci. Technol., vol. 31, no. 6, Art. no. 6, Jun. 2015
- [129] V. P. Prasadam *et al.*, "Atomic layer deposition of vanadium oxides: process and application review," *Mater. Today Chem.*, vol. 12, pp. 396–423, Jun. 2019
- [130] B. Clemens, A. Salleo, R. Hammond, G. Hayes, and J. Li, "Next Generation High-Efficiency Low-cost Thin Film Photovoltaics," p. 8.
- [131] R. Eason, Ed., *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007.

- [132] L. Torrisi, A. Borrielli, and D. Margarone, "Study on the ablation threshold induced by pulsed lasers at different wavelengths," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 255, no. 2, Art. no. 2, Feb. 2007
- [133] Ch. Leroux, G. Nihoul, and G. Van Tendeloo, "From VO<sub>2</sub> (B) to VO<sub>2</sub> (R): Theoretical structures of VO 2 polymorphs and *in situ* electron microscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 9, Art. no. 9, Mar. 1998
- [134] Y. Yang *et al.*, "Thickness effects on the epitaxial strain states and phase transformations in (001)- VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 125, no. 8, p. 082508, Dec. 2018
- [135] X. Li *et al.*, "Direct evidence of tungsten clustering in W<sub>0.02</sub>V<sub>0.98</sub>O<sub>2</sub> thin films and its effect on the metal-to-insulator transition," *Acta Mater.*, vol. 80, pp. 16–24, Nov. 2014
- [136] D. Gu, X. Zhou, Z. Sun, and Y. Jiang, "Influence of Gadolinium-doping on the microstructures and phase transition characteristics of VO<sub>2</sub> thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 705, pp. 64–69, May 2017
- [137] J. M. Mativetsky, E. Orgiu, I. Lieberwirth, W. Pisula, and P. Samorì, "Charge Transport Over Multiple Length Scales in Supramolecular Fiber Transistors: Single Fiber Versus Ensemble Performance," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 430–435, Jan. 2014
- [138] S. S. N. Bharadwaja, C. Venkatasubramanian, N. Fieldhouse, S. Ashok, M. W. Horn, and T. N. Jackson, "Low temperature charge carrier hopping transport mechanism in vanadium oxide thin films grown using pulsed dc sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 22, p. 222110, Jun. 2009
- [139] M. M. Qazilbash *et al.*, "Mott Transition in VO<sub>2</sub> Revealed by Infrared Spectroscopy and Nano-Imaging," *Science*, vol. 318, no. 5857, pp. 1750–1753, Dec. 2007
- [140] J. Jian, A. Chen, Y. Chen, X. Zhang, and H. Wang, "Roles of strain and domain boundaries on the phase transition stability of VO<sub>2</sub> thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 15, p. 153102, Oct. 2017
- [141] E. U. Donev, J. I. Ziegler, R. F. Haglund Jr, and L. C. Feldman, "Size effects in the structural phase transition of VO<sub>2</sub> nanoparticles studied by surface-enhanced Raman scattering," *J. Opt. Pure Appl. Opt.*, vol. 11, no. 12, p. 125002, Dec. 2009
- [142] R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner, L. C. Feldman, and R. F. Haglund, "Size effects in the structural phase transition of VO<sub>2</sub> nanoparticles," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 22, p. 224113, Jun. 2002
- [143] J. Jian, A. Chen, W. Zhang, and H. Wang, "Sharp semiconductor-to-metal transition of VO<sub>2</sub> thin films on glass substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 24, p. 244301, Dec. 2013
- [144] X. Zhang *et al.*, "Anomalous semiconducting behavior on VO<sub>2</sub> under high pressure," RSC Adv., vol. 5, no. 68, pp. 54843–54847, 2015
- [145] M. Liu, B. Su, Y. Tang, X. Jiang, and A. Yu, "Recent Advances in Nanostructured Vanadium Oxides and Composites for Energy Conversion," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 23, p. 1700885, Dec. 2017
- [146] M. Sanz, R. de Nalda, J. F. Marco, J. G. Izquierdo, L. Bañares, and M. Castillejo, "Femtosecond Pulsed Laser Deposition of Nanostructured CdS Films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 11, pp. 4864–4868, Mar. 2010
- [147] D. Lee et al., "Sharpened VO<sub>2</sub> Phase Transition via Controlled Release of Epitaxial Strain," Nano Lett., vol. 17, no. 9, pp. 5614–5619, Sep. 2017

- [148] N. Émond, A. Hendaoui, A. Ibrahim, I. Al-Naib, T. Ozaki, and M. Chaker, "Transmission of reactive pulsed laser deposited VO<sub>2</sub> films in the THz domain," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 379, pp. 377–383, Aug. 2016
- [149] W. J. Keller *et al.*, "Physics of picosecond pulse laser ablation," *J. Appl. Phys.*, vol. 125, no. 8, Art. no. 8, Feb. 2019
- [150] C.-Y. Shih et al., "Two mechanisms of nanoparticle generation in picosecond laser ablation in liquids: the origin of the bimodal size distribution," *Nanoscale*, vol. 10, no. 15, Art. no. 15, 2018
- [151] T. L. Cocker *et al.*, "Microscopic origin of the Drude-Smith model," *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 20, Nov. 2017
- [152] M. K. Dietrich, F. Kuhl, A. Polity, and P. J. Klar, "Optimizing thermochromic VO<sub>2</sub> by codoping with W and Sr for smart window applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 14, p. 141907, Apr. 2017
- [153] K. Appavoo et al., "Role of Defects in the Phase Transition of VO<sub>2</sub> Nanoparticles Probed by Plasmon Resonance Spectroscopy," Nano Lett., vol. 12, no. 2, pp. 780–786, Feb. 2012
- [154] S. Rathi, I. Lee, J.-H. Park, B.-J. Kim, H.-T. Kim, and G.-H. Kim, "Postfabrication Annealing Effects on Insulator–Metal Transitions in VO<sub>2</sub> Thin-Film Devices," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 6, no. 22, pp. 19718–19725, Nov. 2014
- [155] N. Émond, B. Torriss, and M. Chaker, "Natural and induced growth of VO<sub>2</sub> (M) on VO<sub>2</sub> (B) ultrathin films," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, Dec. 2018
- [156] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, and R. De Gryse, "Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V5+ to V0+)," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 167–175, Apr. 2004
- [157] E. Hryha, E. Rutqvist, and L. Nyborg, "Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS: Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS," *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, no. 8, pp. 1022–1025, Aug. 2012
- [158] E. Hryha, E. Rutqvist, and L. Nyborg, "Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS: Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS," *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, no. 8, Art. no. 8, Aug. 2012
- [159] M. J. Powell *et al.*, "Qualitative XANES and XPS Analysis of Substrate Effects in VO<sub>2</sub> Thin Films: A Route to Improving Chemical Vapor Deposition Synthetic Methods?," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 37, pp. 20345–20352, Sep. 2017
- [160] H. Henninger, "Solar Absorptance and Thermal Emittance of Some Common Spacecraft Thermal-Control Coatings," p. 46.
- [161] M. R. Otto *et al.*, "How optical excitation controls the structure and properties of vanadium dioxide," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 116, no. 2, Art. no. 2, Jan. 2019
- [162] P. Baum, D.-S. Yang, and A. H. Zewail, "4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction," *Science*, vol. 318, no. 5851, Art. no. 5851, Nov. 2007
- [163] E. Irissou, F. Vidal, T. Johnston, M. Chaker, D. Guay, and A. N. Ryabinin, "Influence of an inert background gas on bimetallic cross-beam pulsed laser deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 3, p. 034904, Feb. 2006

# ANNEXE SYNTHÈSE DE COUCHES LISSES DE VO₂ PAR ABLATION À FAISCEAUX CROISÉS

## Introduction à l'ablation à faisceaux croisés (CBPLD)

La PLD à faisceaux croisés (CBPLD – Cross Beam Pulsed Laser Deposition) a été proposée dans le but de se d'affranchir de la présence de gouttelettes de métal fondu éjectées par la cible [131]. La présence de gouttelettes micrométriques empêche l'utilisation de films de VO<sub>2</sub> déposés par PLD dans des dispositifs multicouches d'échelle nanométrique. Ces défauts peuvent par exemple provoquer un court-circuit dans une structure à effet de champ, comme montré à la figure A-1. Ce type de structure est cruciale dans le développement de transistors basés sur la transition de phase du VO<sub>2</sub>. Un autre avantage quant à l'obtention de films exempts de gouttelettes est la possibilité de déposer sur des membranes nanométriques pour la conception de systèmes micromécaniques ou pour l'étude fondamentale du matériau par diffraction électronique [22], [161], [162]. Des expériences ont été conduites sur des couches polycristallines de VO<sub>2</sub> sur silice fondue et sur des couches épitaxiées de VO<sub>2</sub> sur saphir plan M. les résultats sont présentés en annexe.



Figure A-1 Schéma d'un dispositif à effets de champ dans lequel une gouttelette (droplet) issue du dépôt PLD vient court-circuiter un dispositif a effet de champ.

## Configuration de l'ablation à faisceaux croisés (CBPLD)

Dans cette configuration, schématisée à la figure A-2, le faisceau du laser KrF est séparé en deux parties de puissance et de chemin optique égal qui viennent frapper deux cibles de vanadium placées à angle droit l'une de l'autre. Deux plumes d'ablation synchronisées sont alors formées et passent par une iris. En aval de cette iris, les plumes primaires interagissent entre elles pour

former une plume résultante à 45 degrés. Cette plume est exempte de gouttelettes et le substrat est placé en face de celle-ci. Afin de maximiser l'interaction des deux plumes, le plasma est freiné à l'aide d'un gaz d'argon [163].



Figure A-2 schéma d'un montage de PLD à double faisceaux montrant la trajectoire oblique des gouttelettes portées par les plumes primaires (colinéaires aux deux lasers) ainsi que la plume plasma résultante exempte de gouttelettes.

## Résultats obtenus pour le VO<sub>2</sub> polycristallin

Des couches de VO<sub>2</sub> ont été déposées par CBPLD sur des substrats de silicium et de silice fondue afin d'en comparer la qualité de surface avec des couches comparables de VO<sub>2</sub> déposées à l'aide du PLD 3000. Des expériences préalables ont été réalisées pour établir la pression d'argon nécessaire pour obtenir un dépôt homogène et uniforme et la pression d'oxygène nécessaire pour cristalliser la phase monoclinique M1 du VO<sub>2</sub>. Les dépôts ont été calibrés à 120000 pulses laser à 30 Hz pour obtenir des couches de 80 nm. Les conditions de dépôt pour ces couches sont listées dans le tableau A-1. Ces films présentent une résistivité à 20°C (293 K) de 5.9  $\Omega$ .cm et de 0.0023  $\Omega$ .cm à 100 °C (373 K) pour une modulation de 3.4 ODG.

Conditions de dépôt	
Cible	2 x 1 po Vanadium
Laser	248 nm - 3 J/cm <sup>2</sup> - 30 Hz
Pression de dioxygène	8 mTorr
Pression totale	40 mTorr (équilibrage argon)
Distance Iris-substrat	65 mm
Température	500 °C (773 K)

L'observation de l'état de surface au microscope optique, présenté à la figure A-3 (a et b) confirme que la CBPLD permet de s'affranchir des gouttelettes, qui apparaissent comme des points noirs sur l'image (a). L'image (b) provenant de la couche CBPLD ne montre aucune gouttelette, les deux points noirs observables ont été identifiés comme étant des bulles dans le substrat et non des gouttelettes. L'imagerie AFM de ces couches montre que les couches de VO<sub>2</sub> déposées par PLD conventionnelle sont composés de grains disparates tandis que les couches déposées par CBPLD sont composées de grains plus réguliers. Les valeurs de rugosité RMS sont de 9 et 1.7 nm, respectivement. L'imagerie MEB en tranche confirme ses observations.



Figure A-3 images en microscopie optique des couches de VO<sub>2</sub> déposées par (a) PLD conventionnelle et (b) CBPLD ; images AFM et rugosité RMS des couches de VO<sub>2</sub> déposées par (c) PLD conventionnelle et (d) CBPLD ; images MEB en tranche des couches de VO<sub>2</sub> déposées par (E) PLD conventionnelle et (F) CBPLD

## Résultats obtenus pour le VO<sub>2</sub> épitaxié sur saphir plan M

En raison du contraste et de l'abruptité de sa transition, le VO<sub>2</sub> épitaxié est privilégié par rapport au VO<sub>2</sub> polycristallin dans les dispositifs logiquesde type transitstor [45]. Afin de maximiser le transfert électronique et ionique entre deux couches de dispositifs à effet de champ, il est important de réduire la rugosité des films. Pour les films de VO<sub>2</sub> sur saphir, la réduction de la température du substrat entraîne une diminution de la taille du grain, donc de la rugosité. Cet effet est documenté en détails dans la thèse de doctorat de Nicolas Émond dirigée par le prof. M. Chaker, intilulée :<sup>1</sup>

Afin d'étudier cet effet sur les films PLD Cross-Beam sans gouttelettes, des couches de VO<sub>2</sub> de 80 nm d'épaisseur ont été crues sur du saphir plan M (10-10) à différentes températures de substrat. Les dépôts ont été fixés à 120000 pulses laser. Les conditions de dépôt sont listés dans le tableau A-2. La pression d'oxygène est légerement plus élevée que pour les couches de VO<sub>2</sub> polycristallines.

Conditions de dépôt	
Cible	2 x 1po Vanadium
Laser	248 nm - 3 J/cm <sup>2</sup> - 30 Hz
Pression de dioxygène	10 mTorr
Pression totale	40 mTorr (équilibrage argon)
Distance Iris-substrat	65 mm
Température	450 - 500 - 560 °C
	723 – 773 – 833 K

Tableau A-2 condition de dépôt CBPLD pour le VO<sub>2</sub> épitaxié

Les mesures AFM présentées à la figure A-4 confirment que la réduction de la température du substrat entraine une diminution de la taille des grains accompagnée par une diminution de la rugosité de 8.3 à 1.2 nm RMS. Le contraste de modulation de résistivité baisse également avec la réduction de la température du substrat mais reste supérieur à 3.6 ODG pour toutes les couches. De tels films épitaxiés, exempts de gouttelettes et de très faible rugosité sont prometteurs pour la fabrication de structures à effet de champ.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Émond, Nicolas (2017). Synthèse et caractérisation de couches minces de VO<sub>2</sub> et de  $W_xV_{1-x}O_2$  pour des applications dans les domaines infrarouge et térahertz. Accessible en ligne à : https://espace.inrs.ca/id/eprint/6936/



Figure A-4 Topographie AFM et propriétés électriques de couches de 80 nm de VO<sub>2</sub> déposées sur saphir plan M à une température de substrat de (a) 560 °C, (b) 500 °C et (c) 450 °C.

#### Conclusion

L'ablation laser à faisceaux croisés permet d'éliminer les gouttelettes micrométriques à la surface des films ainsi que de de diminuer la rugosité des couches de VO<sub>2</sub> polycristallines et épitaxiées à 1.7 et 1.2 nm RMS, respectivement, tout en conservant une amplitude de modulation élevée de 3.4 et 3.6 ODG. De tels films sont recherchés pour la fabrication de dispositifs multicouches

exploitant la transition de phase du VO<sub>2</sub> mais également dans le domaine de la recherche fondamentale pour des dépôts sur des membranes suspendues de silicium ou de nitrure de silicium de quelques centaines de nanomètre d'épaisseur. De telles membranes étant facilement brisées pas l'impact d'une gouttelette. La raison derrière la diminution de rugosité est que l'énergie des particules est plus élevée en raison de la fluence plus haute utilisée (3 J/cm<sup>2</sup> contre 2 en PLD conventionnelle ), ce qui mène à une densification plus importante de la couche par bombardement [131].