

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Énergie Matériaux Télécommunications

**SYNTHÈSE PAR ABLATION LASER DE COUCHES MINCES DE
DIOXYDE DE VANADIUM DOPÉES À L'AZOTE ET DE COUCHES
ÉPITAXIÉES DE VO₂ SUR SILICIUM PAR OXYDATION DU NITRURE
DE VANADIUM**

Par
MOHAMED LEMINE MOHAMEDOU

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

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

Prof. Andreas Ruediger INRS-ÉMT
(Varenes, QC, Canada)

Examineur externe

Prof. Ahmad Hamdan Université de
Montréal (Montréal, QC, Canada)

Directeur de recherche

Prof. Mohamed Chaker INRS-ÉMT
(Varenes, QC, Canada)

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de thèse, le professeur Mohamed Chaker, qui m'a donné cette opportunité de faire partie de son équipe. J'ai beaucoup apprécié sa constance et sa rigueur scientifique qui m'ont beaucoup aidé dans mon projet de mémoire.

Je remercie tout particulièrement le personnel technique du LMN: Boris Le Drogoff, Étienne Charrette, Amine Zitouni, et Henri Roger Junior qui m'ont toujours aidé à surmonter tous les obstacles.

Je remercie aussi Christophe Chabanier, Jean Philippe Masse et Catalin Harnagea pour leur aide sur les systèmes de caractérisations DRX, TEM et XPS et le soutien technique qu'ils m'ont donné tout au long de mon projet de mémoire.

Mes remerciements s'adressent finalement aussi à mes collègues doctorants et stagiaires postdoctoraux: Sabeur Mansouri, Kirtiman Malviya, Thameur Hajlaoui, Astou Seck, Aminat Suleiman.

RÉSUMÉ

Le dioxyde de vanadium (VO_2) a été étudié par de nombreux chercheurs en raison de sa remarquable transition de phase de l'état isolant à l'état métallique qui se produit sur une échelle de temps subpicoseconde. Il présente une température de transition (T_{IMT}) d'environ $68\text{ }^\circ\text{C}$. Pour le développement des dispositifs thermochromiques à base de VO_2 , une température T_{IMT} voisine de la température ambiante est souhaitable. Par ailleurs, l'amélioration de la cristallinité des couches minces de VO_2 sur des substrats de silicium nécessite une croissance épitaxiale. Le premier objectif de ce travail de maîtrise fut d'étudier l'effet du dopage à l'azote sur les propriétés électriques et optiques de couches minces polycristallines de VO_2 déposées par ablation laser pulsée (PLD). Un faible dopage de 0,7 at. % a été obtenu, induisant une diminution remarquable de T_{IMT} , jusqu'à $50\text{ }^\circ\text{C}$, avec un contraste électrique ΔR et un contraste optique ΔA légèrement réduits. Le second objectif fut de produire par PLD des couches minces de VO_2 épitaxiées sur des substrats de silicium par l'oxydation du nitrure de vanadium (VN). Les propriétés électriques et optiques de ces couches minces sont significativement meilleures que celles des couches minces polycristallines de VO_2 .

Mots-clés : Dioxyde de vanadium, Nitrure de vanadium, oxydation, ablation laser pulsée, croissance épitaxiale, couche mince, dopage.

ABSTRACT

Vanadium dioxide (VO_2) has been studied by many researchers because of its remarkable phase transition from the insulating state to the metallic state, which occurs on a subpicosecond time scale. It has a transition temperature (T_{IMT}) of about 68 °C. For the development of VO_2 -based thermochromic devices, a T_{IMT} temperature near room temperature is desirable. Moreover, the improvement of the crystallinity of VO_2 thin films on silicon substrates requires epitaxial growth. The first objective of this work was to study the effect of nitrogen doping on the electrical and optical properties of polycrystalline VO_2 thin films deposited by pulsed laser ablation (PLD). A low doping of 0.7 at. % was obtained, inducing a remarkable decrease in T_{IMT} , namely 50 °C, with a slight decrease of the electrical ΔR and optical ΔA contrasts. The second objective was to produce by PLD VO_2 thin films epitaxial on silicon substrates via the oxidation of vanadium nitride (VN). The electrical and optical properties of these thin films are significantly better than those of polycrystalline VO_2 thin films.

Keywords: Vanadium dioxide, Vanadium nitride, oxidation, pulsed laser ablation, epitaxial growth, thin film, doping.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	7
LISTE DES TABLEAUX	9
LISTE DES FIGURES	9
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	13
1.1 Oxydes de métaux de transition	13
1.2 Diagramme de phase vanadium-oxygène	14
1.3 Structure cristallographique	15
1.4 Structure de bande de VO₂	16
1.5 Mécanisme de transition de phase VO₂	17
1.6 Effet du dopage du VO₂	18
1.7 Les applications du VO₂	18
1.7.1 Fenêtres intelligentes	18
1.7.2 Dispositifs électroniques	19
1.8 Nitrure de vanadium	20
1.9 Epitaxie des couches minces	21
1.9.1 Epitaxie par correspondance de réseau LME (<i>Lattice Matching Epitaxy</i>)	21
1.9.2 Epitaxie par correspondance de domaine DME (<i>Domain Matching Epitaxy</i>)	23
1.9.3 Epitaxie des couches minces de VO ₂	24
1.10 Objectifs spécifiques de ce mémoire	24
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION	26
2.1 Ablation Laser Pulsée (PLD)	26
2.1.1 Historique	26
2.1.2 Principe de l'ablation laser pulsée	27
2.1.3 Mécanismes de croissance de couches minces.....	28
2.3 Choix des substrats et de la cible	29
2.3.1 Dioxyde de silicium (SiO ₂).....	29
2.3.2 Silicium (Si)	29
2.3.3 Cible en nitrure de vanadium (VN)	30

2.4 Techniques de caractérisation	30
2.4.1 Diffraction des rayons X DRX (<i>X-ray diffraction</i>)	30
2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-6300F	31
2.4.3 Microscopie électronique à transmission (MET) JEOL JEM 2100F	31
2.4.4 Spectroscopie photoélectronique X (XPS : <i>X-Ray photoelectron spectrometry</i>)	31
2.4.5 Technique ERD (<i>Elastic Recoil Detection</i>)	32
2.4.6 Spectroscopie Raman	32
2.4.7 Mesure à quatre pointes	33
2.4.8 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR (<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i>)	34
CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE PAR ABLATION LASER DE COUCHES MINCES DE VO₂ DOPÉES À L'AZOTE	36
3.1 Introduction	36
3.2 Conditions expérimentales.....	37
3.3 Résultats et discussion.....	37
3.3.1 Analyse DRX des couches minces de VO ₂ dopé N.....	37
3.3.2 Analyses par spectroscopie Raman	38
3.3.3 Analyses de morphologie MEB.....	42
3.3.4 Analyse chimique par XPS et EDR.....	44
3.3.5 Le diagramme de Tauc	46
3.3.6 Caractérisations électriques et optiques.....	48
3.3.7 Discussion	51
CHAPITRE 4 : ÉPITAXIE DE VO₂ SUR SILICIUM À PARTIR DE L'OXYDATION DE VN ÉPITAXIÉ.....	54
4.1 Introduction	54
4.2 Conditions expérimentales.....	55
4.3 Résultats et discussion.....	56
4.3.1 Analyse épitaxiale du VN et du VO ₂	56
4.3.2 Analyse par spectroscopie Raman	60
4.3.3 Analyse des propriétés électriques et optiques	62
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	64
6. RÉFÉRENCES	66

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1: Valeurs de la bande interdite des couches minces de VO ₂ dopé N.	48
Tableau 3-2: Propriétés électriques des couches minces de VO ₂ dopé N obtenues à différentes pressions d'oxygène P _{O2} . T _{IMT} désigne la température de transition, ΔH indique la largeur de l'hystérésis, ΔR indique l'amplitude de la transition.....	49
Tableau 3-3: Propriétés de la transition de phase des couches minces de VO ₂ dopé N déterminées à partir des mesures de la réflectance infrarouge.	50

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1 :

Figure 1-1: Température de transition métal-isolant (T _{IMT}) d'oxydes massifs [3].....	13
Figure 1-2: Diagramme de phase vanadium-oxygène [9].	14
Figure 1-3: Illustration de la structure cristalline de VO ₂ monoclinique VO ₂ (M) [10].....	15
Figure 1-4: Illustration de la structure cristalline de VO ₂ tétragonale VO ₂ (R) [10].....	16
Figure 1-5: Structure de bande du VO ₂ dans l'état isolant (a) et dans l'état métallique (b) [12]. .	17
Figure 1-6: Principe de fonctionnement des revêtements thermochromiques à base de VO ₂ [29].	19
Figure 1-7: Représentation schématique des dispositifs à trois bornes avec un canal en VO ₂ (a) a densité de courant source-drain en fonction du champ électrique (b) [16].	20
Figure 1-8: Diagramme de phase nitrure de vanadium[35].....	21

Figure 1-9: Illustration de la croissance hétéro-épitaxiale par correspondance de réseau d'une couche mince de SiGe sur un substrat de silicium pour une épaisseur $t < t_c$ et $t > t_c$ [36]..... 22

Figure 1-10: Vue en tranche d'une couche mince de TiN déposée sur Si prise suivant l'orientation (100); l'image dans le coin supérieur montre le diagramme de diffraction des électrons du TiN/Si [38]. 24

CHAPITRE 2 :

Figure 2-1: Schéma du système d'ablation laser pulsée PVD 3000 [46] 27

Figure 2-2: Modes de croissance – couche par couche (a) Frank-Van der Merwe (b) Volmer-Weber (c) Stranski-Krastanov (d) Step flow [47] 28

Figure 2-3: Structure cristallographique du silicium. 29

Figure 2-4: Illustration du principe de la diffraction des rayons X. 30

Figure 2-5: Diagramme de niveau d'énergie pour la diffusion Raman [51] 33

Figure 2-6: L'interféromètre de Michelson. 35

CHAPITRE 3 :

Figure 3- 1: Spectres DRX, mesurés en incidence rasante $\omega = 0,5^\circ$, pour des couches minces de VO₂ dopé N et déposées à P_{O₂} = 3, 5 et 7 mTorr à partir d'une cible VN. Les pics de la phase VO₂ (M1) sont indexés en se basant sur la fiche JCPDS de numéro 043-1051. 38

Figure 3-2: Spectres Raman à température ambiante des couches minces de VO₂ dopé N déposées à différentes valeurs de P_{O₂}..... 39

Figure 3-3: Spectres Raman en fonction de la température de la couche mince de VO₂ dopé N déposée à P_{O₂} = 3 mTorr..... 40

Figure 3-4: Dépendance en température des intensités Raman normalisées des modes à $\sim 193 \text{ cm}^{-1}$ (a) et à $\sim 611 \text{ cm}^{-1}$ (b) de la couche mince de VO_2 dopé N et déposée à $P_{\text{O}_2} = 3 \text{ mTorr}$	41
Figure 3-5: Micrographies MEB des couches minces de VO_2 dopé N, déposées à $P_{\text{O}_2} = 7 \text{ mTorr}$ (a) et à 3 mTorr (b) vues de dessus. (c) est une micrographie MEB de VO_2 non dopé vu de dessus. La barre blanche de 100 nm indique l'échelle. La distribution de la taille de grain des couches minces de VO_2 dopé N, déposées à $P_{\text{O}_2} = 7 \text{ mTorr}$ (d) à 3 mTorr (e) et de VO_2 non dopé (f)	43
Figure 3-6: Déconvolution du pic N_{1s} avant (a) et après décapage (b) à l'argon des couches minces de VO_2 dopé N déposées à $P_{\text{O}_2} = 3, 5$ et 7 mTorr et de VO_2 non-dopé.	45
Figure 3-7: Teneur en azote détectée par analyse ERD des couches minces de VO_2 dopé N. La ligne pointillée indique la quantité d'azote détectée pour un échantillon de VO_2 non dopé.	46
Figure 3- 8 : Diagrammes de Tauc des couches minces de VO_2 dopé N dans la phase isolante. E_g est défini comme la valeur de l'énergie à l'intersection de l'ajustement linéaire avec l'axe de l'énergie.....	47
Figure 3-9: Résistivité électrique en fonction de la température des couches minces de VO_2 dopé N déposées à $P_{\text{O}_2} = 3 \text{ mTorr}, 5 \text{ mTorr}$ et 7 mTorr	49
Figure 3-10: Réflectance infrarouge, évaluée à $\lambda = 12 \mu\text{m}$ pour des couches minces de VO_2 dopé N déposées à $P_{\text{O}_2} = 3, 5$ et 7 mTorr en fonction de la température.	50
Figure 3-11: Fractions volumiques de la phase monoclinique (S_{mo} : obtenue à partir de données Raman) et de phase métallique (F_m : obtenue à partir de mesures électriques et X_m : obtenue à partir de mesures de réflectance) en fonction de la température.	52

CHAPITRE 4 :

Figure 4-1: Spectre DRX en mode θ - 2θ des couches minces de VN(100)/Si(111) (a), $\text{VO}_2(020)/\text{Si}(111)$ (b) et $\text{VO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ polycristallin (c). (d) montre le spectre DRX en incidence rasante des couches minces $\text{VO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Ici, les couches minces de $\text{VO}_2(020)/\text{Si}(111)$ sont obtenus par oxydation des couches minces de VN. Le pic à $42,7^\circ$ (200) révèle la présence d'une couche mince de V_2N . Les deux pics à $25,7^\circ$ et $83,6^\circ$ sont dus au rayonnement K_β des rayons X, tandis que le pic à $27,2^\circ$ est dû aux filaments de tungstène (W) de la source.	58
--	----

Figure 4-2: Mesures DRX en mode φ -scan du plan de réflexions (100) du VN (a) et (011) du VO ₂ (b).	59
Figure 4-3: Couche mince de VO ₂ à faible (a) et fort (b) grossissement, obtenu par oxydation de couches minces épitaxiées de VN déposées sur un substrat de Si(111).	60
Figure 4-4: Spectres Raman des couches minces de VO ₂ /Si(111) et de VN/Si(111) mesurés à température ambiante.	61
Figure 4-5: Spectres Raman de couches minces de VO ₂ /Si(111) enregistrés dans la configuration XX et à différents angles Ψ . L'échantillon est fixé sur une plate-forme circulaire avec une graduation angulaire	61
Figure 4-6: Résistivité (a) et transmittance optique (b) de la couche mince épitaxiée-texturée de VO ₂ (020) /Si (111) comparé à la couche mince polycristalline de VO ₂ /SiO ₂ /Si.	63

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1 Oxydes de métaux de transition

Plusieurs oxydes de métaux de transition présentent une transition de phase métal-isolant (*IMT: metal insulator transition*) [1]. Chaque oxyde est caractérisé par sa propre température de transition (Figure 1-1) allant du V_8O_{15} avec une température de transition métal-isolant $T_{IMT} = 70$ K au NbO_2 avec $T_{IMT} = 1081$ K. Ces oxydes ont beaucoup attiré l'attention en raison de leur possible intégration dans des commutateurs RF de haute performance et des dispositifs accordables [2]. Dans ce travail, nous nous intéressons exclusivement à l'étude des propriétés du dioxyde de vanadium VO_2 qui présente une transition de phase métal-isolant proche de l'ambiante, à $T_{IMT} \approx 68$ °C.

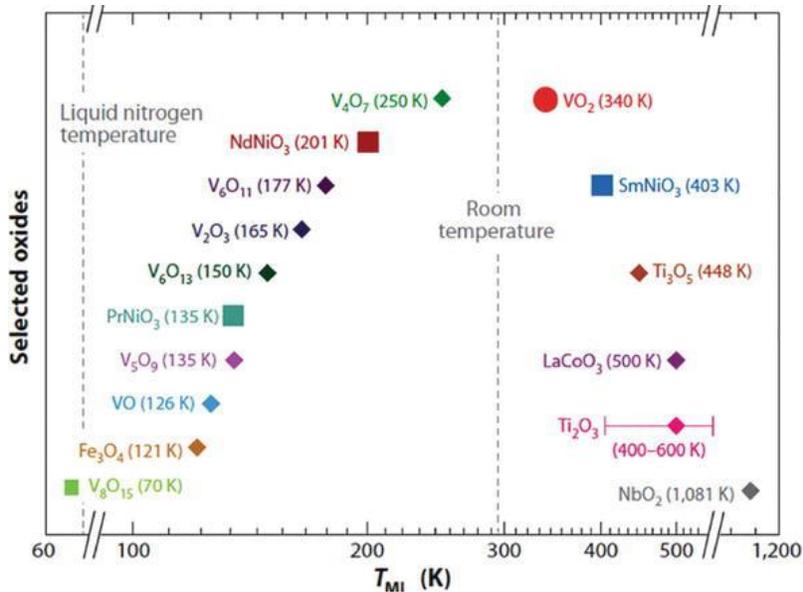


Figure 1-1: Température de transition métal-isolant (T_{IMT}) d'oxydes massifs [3].

Cette transition est marquée par une variation de sa résistivité de plus de cinq ordres de grandeurs. Elle se manifeste aussi par une variation de la transmittance optique, qui est principalement observée dans le domaine de l'infrarouge du spectre électromagnétique. Elle est également accompagnée par une réduction de la symétrie cristalline. Cette transition peut être induite et/ou contrôlée par stimulation thermique [4], électrique [5], optique [6] ou par l'application d'une contrainte mécanique [7].

1.2 Diagramme de phase vanadium-oxygène

La figure 1-2 montre le diagramme de phase vanadium-oxygène. Le vanadium V peut avoir 4 différents degrés d'oxydation en formant différents oxydes tels que V^{2+} (VO), V^{+3} (V_2O_3), V^{4+} (VO_2), V^{5+} (V_2O_5). En dehors de ces phases de valence unique, les états de valence mixtes peuvent être classés en deux familles : les phases Magnéli de type V_nO_{2n-1} et les phases Wadsley de type V_nO_{2n+1} [8]. De ce fait, le diagramme de phase vanadium-oxygène est complexe : plusieurs phases sont proches ; l'obtention d'une phase pure nécessite un contrôle précis des paramètres de dépôt. Plusieurs techniques sont disponibles pour synthétiser des couches minces de VO_2 . Cependant, la plupart d'entre elles nécessitent une optimisation fine des conditions de dépôt. Souvent, les paramètres de synthèse ne peuvent pas être modifiés sans modifier la composition de VO_2 . Par exemple, pendant le dépôt de VO_2 par ablation laser pulsé (PLD), un contrôle précis de la pression d'oxygène et de la température de dépôt est requis : une pression d'oxygène comprise entre 10 et 20 mTorr et une température dans la plage 400-550°C sont nécessaires pour obtenir des couches minces de VO_2 polycristallines par PLD.

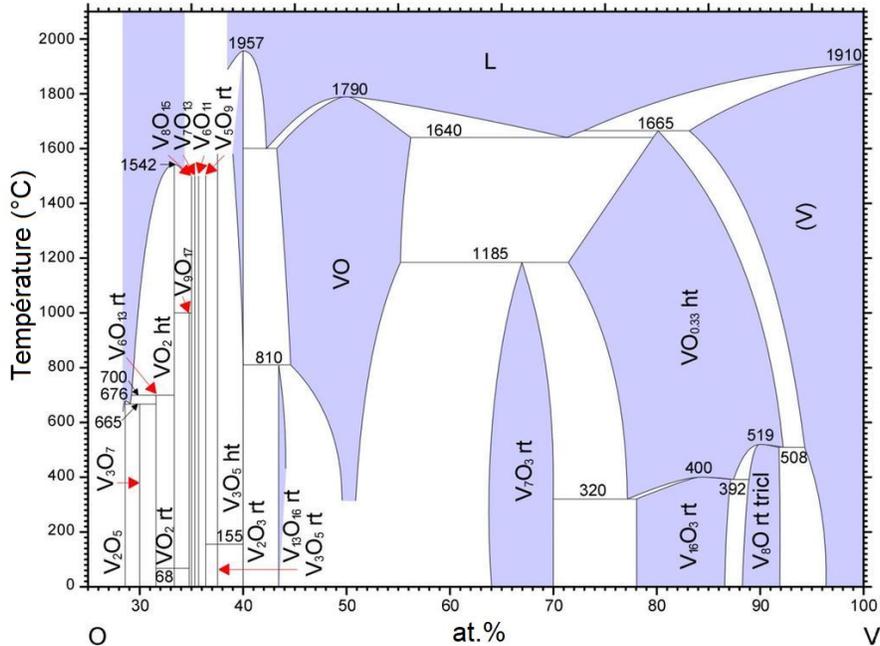


Figure 1-2: Diagramme de phase vanadium-oxygène [9].

1.3 Structure cristallographique

Le dioxyde de vanadium VO_2 présente à basse température ($<68^\circ\text{C}$) une structure monoclinique notée $\text{VO}_2(\text{M})$ de caractère isolant (groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 5,74 \text{ \AA}$, $b = 4,51 \text{ \AA}$, $c = 5,37 \text{ \AA}$ et $\beta = 122,6^\circ$) telle qu'illustrée à la figure 1-3. Cette structure présente des dimères de vanadium en zigzag marqués par une alternance de courtes ($2,613 \text{ \AA}$) et de longues ($3,176 \text{ \AA}$) distances entre les atomes de vanadium (V-V) suivant l'axe c .

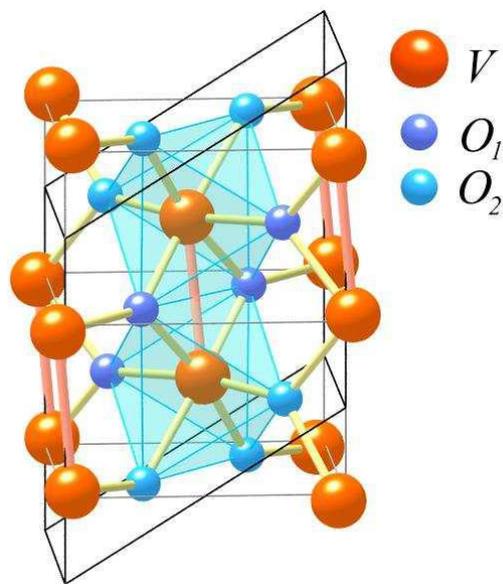


Figure 1-3: Illustration de la structure cristalline de VO_2 monoclinique $\text{VO}_2(\text{M})$ [10].

À haute température ($> 68^\circ\text{C}$), le dioxyde de vanadium présente une structure tétragonale notée $\text{VO}_2(\text{R})$ de caractère métallique (groupe d'espace $\text{P}42/\text{mm}$, $a = b = 4,55 \text{ \AA}$ et $c = 2,85 \text{ \AA}$) illustrée à la figure 1-4. Cette structure ne présente pas de dimères de vanadium en zigzag et la longueur de la liaison V-V est de $2,815 \text{ \AA}$ le long de l'axe c .

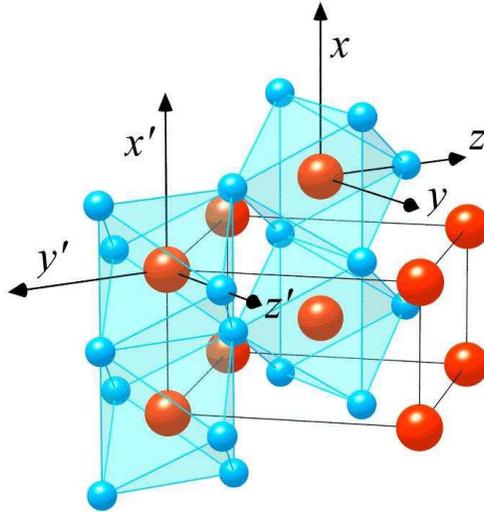


Figure 1-4: Illustration de la structure cristalline de VO₂ tétragonale VO₂(R) [10].

1.4 Structure de bande de VO₂

La structure de bande de VO₂ change également au cours de la transition de phase métal-isolante (Figure 1-5). Dans la phase métallique, la structure de bande est constituée de deux bandes : une liante $3d_{//}$ et une autre anti-liante $3d_{\pi}$. Dans la phase isolante, la structure de bande liante $3d_{//}$ se divise en deux en formant ainsi une bande liante $3d_{//}$ remplie et une autre anti-liante $3d_{//}^*$ vide. Ce changement s'accompagne d'un comportement semi-conducteur avec un gap compris entre 0,6 et 0,7 eV [11].

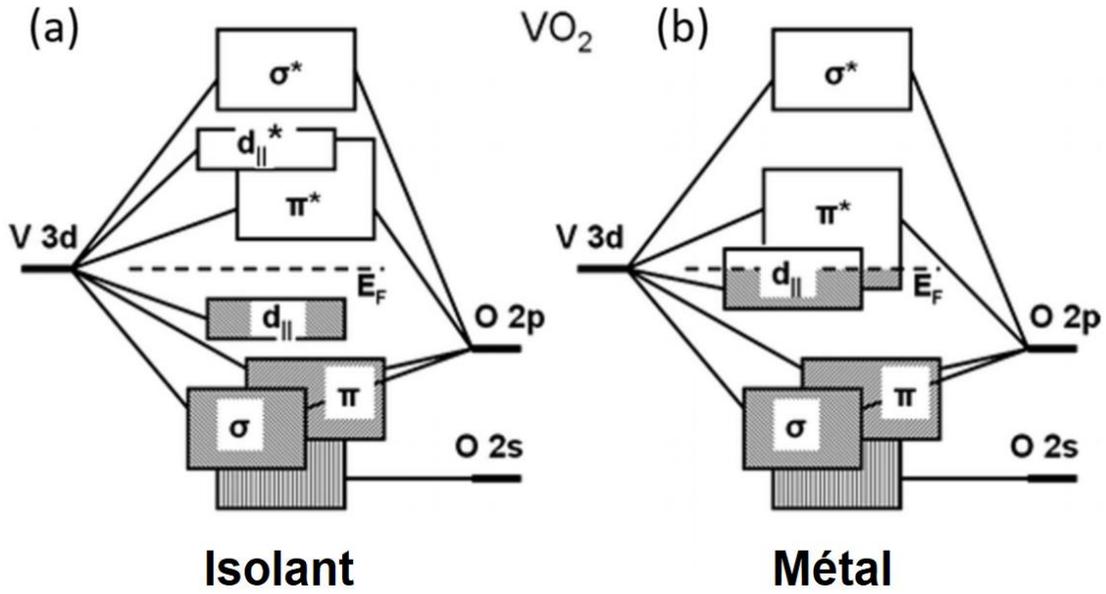


Figure 1-5: Structure de bande du VO₂ dans l'état isolant (a) et dans l'état métallique (b) [12].

1.5 Mécanisme de transition de phase VO₂

Les isolants de Bloch-Wilson, d'Anderson, de Mott-Hubbard et de Peierls sont essentiellement les quatre types d'isolants existants. À part les isolants de type Bloch-Wilson ou isolants de bandes (i.e. dus à l'interaction des électrons avec le potentiel périodique des ions, lorsque la bande de valence est complètement remplie), les trois autres types d'isolants sont tous capables d'effectuer une transition métal-isolant (IMT : *Metal-Insulator Transition*). L'IMT d'un isolant de type Mott-Hubbard se produit en raison d'interactions électron-électron [13], alors que l'IMT d'un isolant de Peierls est due aux interactions électron-phonon [14]. Quant à l'IMT d'un isolant d'Anderson, elle est causée par une localisation des charges induites par du désordre dans le réseau cristallin [15]. Le mécanisme de métallisation du VO₂ est toujours un sujet de débat entre un isolant de type Mott-Hubbard ou un isolant de type Peierls. Les récentes recherches théoriques et expérimentales s'accordent pour l'hypothèse de la coexistence des deux mécanismes, Mott-Hubbard et Peierls [16] [17], [18].

1.6 Effet du dopage du VO₂

Pour que le VO₂ soit intégré dans des diverses applications telles que les dispositifs optiques, les revêtements de fenêtres intelligentes, etc., il faut que la température de transition soit proche de l'ambiante, ce qui peut se faire en utilisant plusieurs stratégies. Parmi elles, il y a la stratégie de dopage élémentaire qui est considérée comme un processus efficace pour contrôler la température de transition de VO₂. En remplaçant le vanadium par des éléments de valence supérieure, tels que Nb⁵⁺, Mo⁶⁺, Ta⁵⁺ et W⁶⁺, la température de transition de VO₂ peut être diminuée alors qu'avec des éléments de valence inférieure, tels que Al³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺, Ga³⁺ et Fe³⁺, la température de transition du VO₂ peut être augmentée [19] [20], [21] [22]. Cependant, le dopage a un effet négatif sur l'amplitude de la transition. En effet, il réduit remarquablement l'amplitude de transition de la résistance électrique (ΔR) et le contraste de la transmission optique dans l'infrarouge (ΔA) de VO₂. Certains dopants tels que Cr³⁺ ou Al³⁺ provoquent l'apparition de nouvelles phases isolantes autre que le VO₂(M). Il s'agit des phases M2 et M3 [23], [24].

1.7 Les applications du VO₂

Le VO₂ peut être intégré dans plusieurs applications technologiques allant de la fabrication des fenêtres intelligentes aux détecteurs thermiques et les commutateurs électroniques. Dans cette partie, nous décrirons certaines applications qui mettent à profit la transition isolant-métal de VO₂. Nous nous focaliserons en particulier sur son utilisation dans les revêtements thermochromiques pour les fenêtres intelligentes et son potentiel d'application en électronique.

1.7.1 Fenêtres intelligentes

Les applications thermochromiques de VO₂ comme matériau de revêtement pour les fenêtres intelligentes ont beaucoup attiré l'attention des industriels [25]. Les fenêtres intelligentes sont utilisées pour contrôler la transmittance du rayonnement solaire. Son principe de fonctionnement est illustré à la figure 1-6. Au-dessous de la température de transition, le VO₂ est dans son état isolant et la majeure partie du rayonnement solaire est donc transmise à travers la fenêtre. Lorsqu'il est chauffé au-delà de sa température de transition, le VO₂ devient métallique, et une grande partie

du rayonnement solaire est alors réfléchi. Comme illustré à la figure 1-6, la transmittance élevée du spectre visible demeure, tandis que la lumière infrarouge est bloquée de manière drastique. Ce concept est une alternative intéressante aux systèmes de climatisation dans les bâtiments [26]. Pour une réelle application industrielle, la température de transition de VO_2 doit être réduite jusqu'à la température ambiante. Ceci est peut-être obtenu par dopage, comme expliqué ci-haut. Un autre problème lié à la commercialisation de ces fenêtres est la couleur jaunâtre du VO_2 [27]. Pour éviter cet inconvénient, des stratégies alternatives sont en cours de développement, à savoir des structures poreuses de VO_2 et l'utilisation de nanoparticules de VO_2 [28].

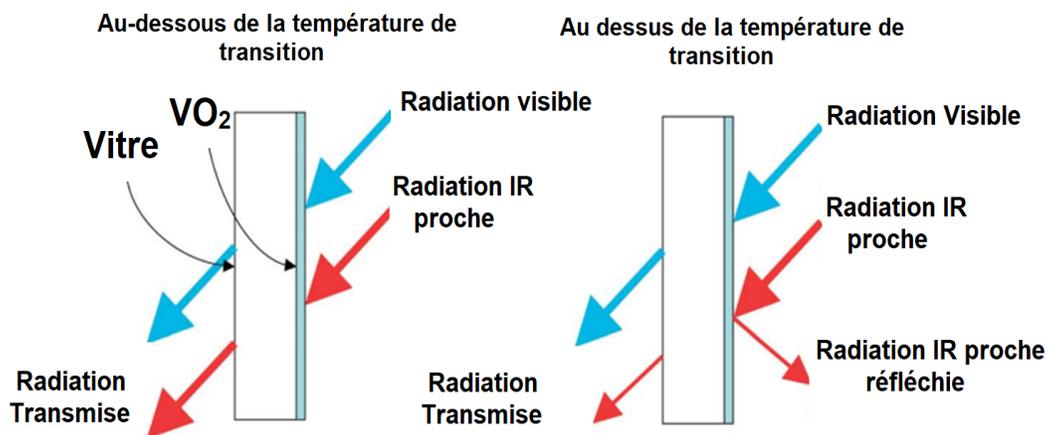


Figure 1-6: Principe de fonctionnement des revêtements thermochromiques à base de VO_2 [29].

1.7.2 Dispositifs électroniques

La transition isolant-métal de VO_2 , qui se produit dans des délais de l'ordre de la picoseconde a suscité un intérêt considérable pour les applications microélectroniques, telles que les mémoires à éléments résistifs, les transistors et les commutateurs électriques [30]. Cette transition peut être déclenchée thermiquement ou par application d'un champ électrique [4] [5]. La transition isolant-métal de VO_2 pourrait aussi être exploitée pour les dispositifs à deux et à trois terminaux [31]. En effet, le VO_2 a été considéré comme un potentiel candidat pour remplacer le silicium dopé qui est actuellement utilisé pour les grilles des transistors à effet de champ (FET) [16]. Lorsque le VO_2 est dans son état isolant, le canal présente une résistance élevée ce qui correspond à l'état « OFF », et

dans son état métallique, le canal présente une faible résistance ce qui correspond à l'état « ON ». Ces deux états permettent de contrôler la densité de courant entre la source et le drain. Un exemple d'un tel FET basé sur le VO_2 , souvent appelé Mott-FET, est illustré dans la figure 1-7 (a). Le motif de VO_2 est inséré entre deux électrodes Au/Cr. Le WSi est utilisé comme électrode de grille. Le contact est recouvert d'une couche de SiO_2 . La figure 1-7 (b) représente la densité de courant source-drain en fonction du champ électrique avec de différentes tensions négatives de grille.

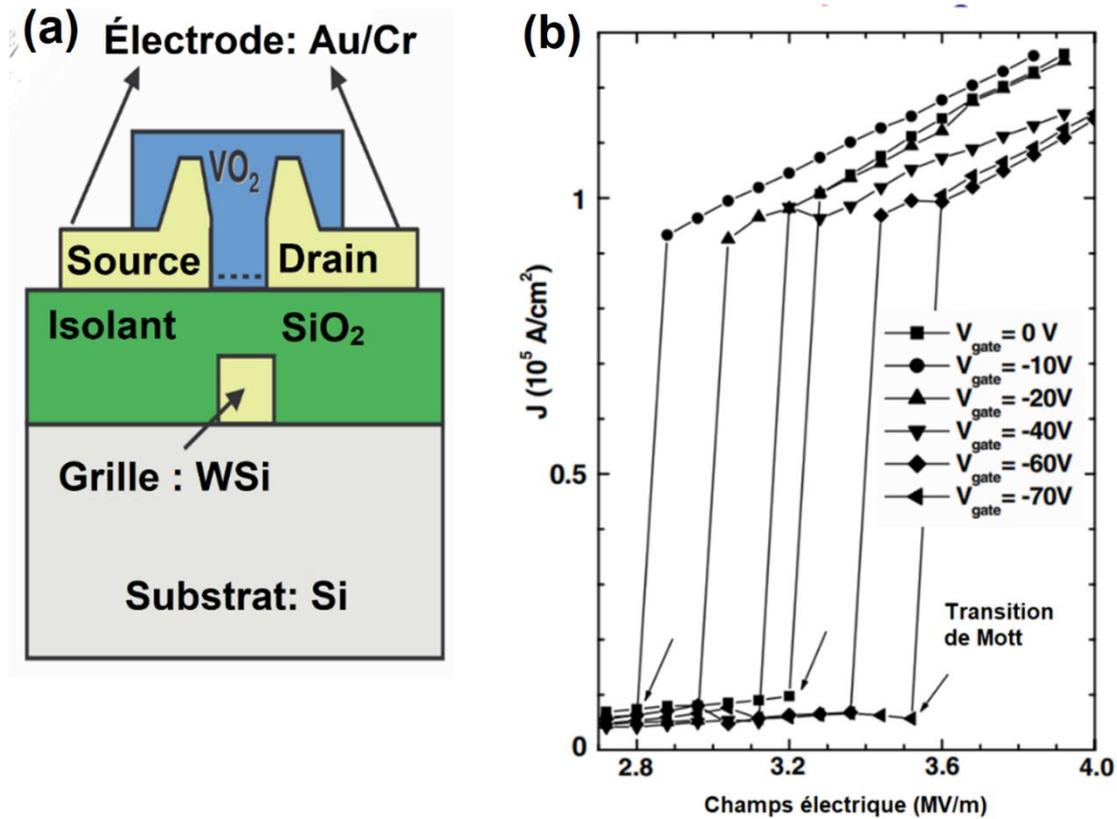


Figure 1-7: Représentation schématique des dispositifs à trois bornes avec un canal en VO_2 (a) densité de courant source-drain en fonction du champ électrique (b) [16].

1.8 Nitrure de vanadium

Par rapport aux oxydes de vanadium, le diagramme de phase du système vanadium-azote semble moins riche en phases (Figure 1-8). Seulement trois phases de nitrure de vanadium sont connues : $\beta\text{-V}_2\text{N}$, $\delta\text{-V}_{32}\text{N}_{26}$ et $\delta\text{-VN}$. La phase $\delta\text{-VN}$ est la plus fréquemment obtenue. Par rapport au VO_2 , la synthèse des couches minces de VN nécessite beaucoup moins d'optimisation, car il s'agit de la

phase cubique de δ -VN avec la plus forte concentration en N_2 (Figure 1.8). Les cibles métalliques de V ou de VN sont couramment utilisées pour la préparation des couches minces de VN [32]. Lorsque la pression partielle de N_2 est de l'ordre de 0,04 - 0,075 mTorr, la phase hexagonale β - V_2N est obtenue, tandis que la phase mixte est obtenue à 0,1 mTorr. La phase δ -VN devient dominante sur l'échelle de pression de N_2 0,1- 0,3 mTorr [32]. Selon d'autres études, et pour avoir la phase β - V_2N , les valeurs optimales pour la pression partielle de N_2 sont entre 0,75 et 1,50 mTorr; tandis qu'une pression partielle de N_2 plus élevée entraîne la formation de la phase cubique δ -VN [33]. Ces valeurs de pression pour obtenir la phase δ -VN dépendent également de la température de dépôt. En général, cette température de dépôt se situe entre 300 et 700 °C [34].

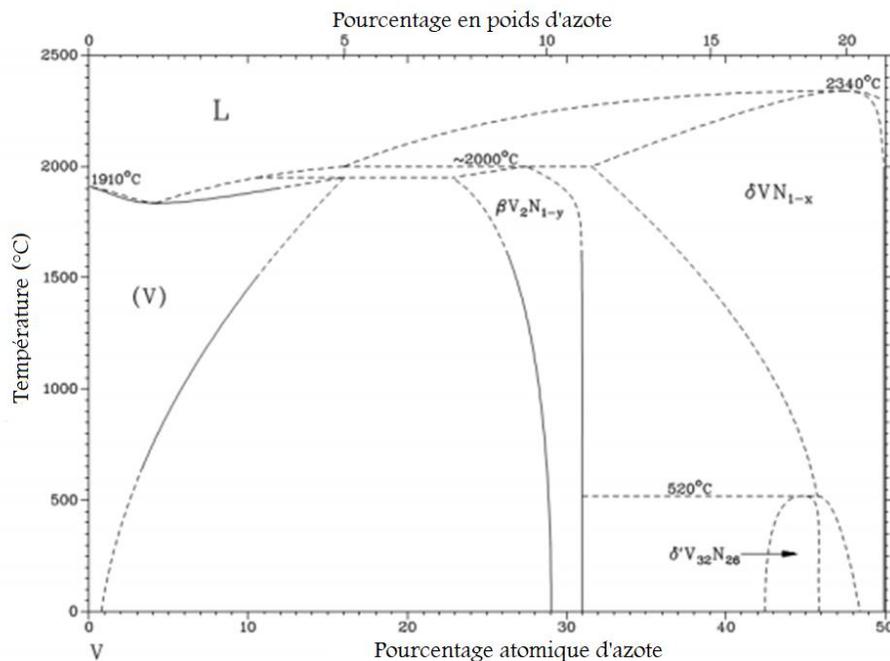


Figure 1-8: Diagramme de phase nitrure de vanadium[35].

1.9 Epitaxie des couches minces

1.9.1 Epitaxie par correspondance de réseau LME (*Lattice Matching Epitaxy*)

L'épitaxie consiste en la croissance d'une couche mince monocristalline dont l'orientation est fixée par l'orientation du substrat. Quand le paramètre de maille du substrat est en accord avec celui de

la couche mince, on parle ainsi d'homo-épitaxie. S'il est de nature différente, on utilise le terme d'hétéro-épitaxie. Dans ce cas, la qualité cristalline de la couche mince dépendra non seulement des paramètres de la synthèse mais aussi du réseau cristallin du substrat. Dans le cas où le substrat est polycristallin la couche mince obtenue sera polycristalline. Dans le cas où la couche mince obtenue est orientée suivant l'axe c du substrat avec une orientation aléatoire des paramètres cristallins a et b de la couche mince, on dit que la croissance est texturée. Si les paramètres cristallins a et b sont aussi alignés avec ceux du substrat on dit que la croissance est épitaxiée. Le désaccord de paramètres de maille entre la couche mince et le substrat est donné par la relation suivante :

$$\varepsilon_r = a_f/a_s - 1 \quad (1.1)$$

où a_f et a_s représente respectivement les paramètres de maille de la couche mince et du substrat.

Dans le contexte des oxydes, une épitaxie de correspondance de réseau LME n'est possible que si le désaccord entre les plans ou de paramètres de maille est faible, soit $\varepsilon_r < 7\%$, où la croissance de la couche mince peut se produire avec une correspondance de un à un (maille sur maille). En raison d'une différence entre les paramètres de mailles, une contrainte sur les paramètres de maille de la couche mince se produit et augmente avec l'épaisseur de la couche mince. À partir d'une épaisseur dite 'critique' t_c , cette contrainte accumulée est ensuite relâchée, ce qui se traduit par la formation de dislocations dans la couche mince. Une illustration de ce phénomène est schématisée à la figure 1-9.

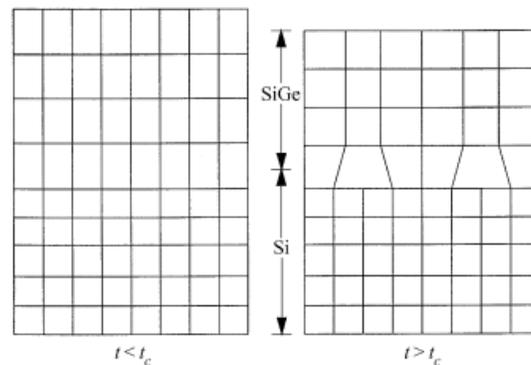


Figure 1-9: Illustration de la croissance hétéro-épitaxiale par correspondance de réseau d'une couche mince de SiGe sur un substrat de silicium pour une épaisseur $t < t_c$ et $t > t_c$ [36].

1.9.2 Epitaxie par correspondance de domaine DME (*Domain Matching Epitaxy*)

Il est bien établi que l'épitaxie par correspondance de réseau seule ne peut pas expliquer la croissance épitaxiale de plusieurs hétéro-structures [37]. Pour expliquer une telle croissance, le concept d'épitaxie par correspondance de domaine (DME) a été introduit. Il fournit un modèle unifié pour l'épitaxie des couches minces de fort ou de faible désaccord de paramètres de maille à travers une correspondance de domaine [38]. Ce concept a été démontré avec des détails au niveau atomique dans le cas de l'épitaxie de TiN/Si(100), de AlN/Si(100), et de ZnO/ α -Al₂O₃(0001). Le paradigme DME est centré sur la correspondance de n plans de la couche mince déposée avec de m plans du substrat [37]. Cette correspondance des multiples entiers de plans de réseau résulte d'une contrainte résiduelle ε_r donnée par l'expression suivante :

$$\varepsilon_r = (md_f/nd_s - 1) \quad (1.2)$$

où (m, n) sont des entiers, d_f est la distance inter-réticulaire de la couche mince déposée et d_s est la distance inter-réticulaire du substrat.

Théoriquement, pour une correspondance parfaite, la contrainte résiduelle est nulle, $\varepsilon_r = 0$ ($md_f = nd_s$). En revanche, si le décalage produit une contrainte résiduelle non nulle $\varepsilon_r \neq 0$, celle-ci serait atténuée par la présence de deux domaines, en alternance avec une certaine fréquence (α) donnée par :

$$(m + \alpha) d_f = (n + \alpha) d_s \quad (1.3)$$

où α est la fréquence de variation de domaine. Par exemple, les couches minces de nitrure de titane TiN ont été épitaxiées sur des substrats de silicium par correspondance de domaine [37]. En effet, le désaccord entre les paramètres de maille du TiN et du Si, est de 22,5 %, ce qui est au-delà du désaccord critique de 7-8%. Cependant, l'épitaxie de TiN sur le Si a été réussie et expliquée par le concept de DME. La figure 1-10 montre une image en microscope électronique à transmission (TEM) de TiN/Si en coupe transversale à haute résolution qui fournit un exemple d'épitaxie par correspondance de domaines : des domaines de 3/4 et 4/5 sont alternés. En effet, avec un $\alpha = 0,5$ dans l'équation (1.3), $3,5 a_{Si} = 19,01$ correspond assez bien à $4,5 a_{TiN} = 19,08$, ce qui donne une contrainte résiduelle de moins de 1%. Notons que a_{Si} et a_{TiN} sont respectivement le paramètre de maille de silicium et de nitrure de titane. Puisque les paramètres cristallins de VN sont proches de TiN, le concept de DME pourrait être un moyen d'expliquer l'épitaxie de VN sur le Si.

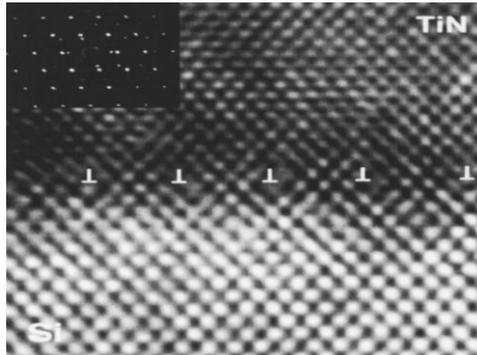


Figure 1-10: Vue en tranche d'une couche mince de TiN déposée sur Si prise suivant l'orientation (100); l'image dans le coin supérieur montre le diagramme de diffraction des électrons du TiN/Si [38].

1.9.3 Epitaxie des couches minces de VO₂

Afin d'obtenir des couches minces de VO₂ avec des bonnes propriétés électriques et optiques (i.e. grande variation de la résistivité ou de la transmittance de part et d'autre de la transition de phase) ainsi qu'une faible hystérésis, il faut qu'elles possèdent une bonne qualité cristalline avec une faible densité de défauts et de joints de grains. La croissance épitaxiale améliore remarquablement la qualité cristalline de couches minces de VO₂ et ainsi leurs performances électriques et optiques [39]. Pour ce faire, il est donc nécessaire de choisir un substrat qui possède des paramètres cristallins similaires à ceux du VO₂. Les substrats de saphir (Al₂O₃) et TiO₂ ont été souvent utilisés. À notre connaissance, l'épitaxie directe de couches minces de VO₂ sur un substrat de Si n'a toujours pas été étudiée. En effet, elle a seulement été réalisée en utilisant des couches tampons (par exemple, NiO/YSZ ou NiO/MgO/TiN) à l'interface entre les deux matériaux [40], [41]. L'épitaxie directe du VO₂ sur Si demeure donc un défi en raison du désaccord entre les paramètres de mailles et aussi de la tendance du silicium à s'oxyder facilement en surface.

1.10 Objectifs spécifiques de ce mémoire

Le premier objectif du présent projet de maîtrise est l'étude de l'effet du dopage à l'azote sur les propriétés électriques et optiques des couches minces de VO₂ polycristallines. Ce travail a été en

partie présenté dans le mémoire de maîtrise de Simon Chouteau [42]. Les résultats rapportés dans ce cadre complètent ceux présentés par Simon Chouteau et ont fait l'objet d'une publication dans la revue Applied Surface Science [43]. Le deuxième objectif de ce mémoire est d'explorer une nouvelle approche pour réaliser l'épitaxie directe du VO₂ sur silicium à partir de l'oxydation d'une couche mince de nitrure de vanadium épitaxiée sur un substrat de silicium.

Au chapitre II, les techniques de synthèse et de caractérisation sont brièvement présentées. Nous décrivons en particulier l'ablation laser pulsée et les principes de fonctionnement de la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de photoémission X (XPS), la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, la spectroscopie Raman, les mesures à 4-pointes, et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Au chapitre III, nous présenterons une étude de l'effet du dopage à l'azote sur les propriétés électriques et optiques des couches minces de VO₂. Pour le dopage, on utilise une cible de nitrure de vanadium (VN) et on contrôle soigneusement la pression d'oxygène dans la chambre de dépôt. Les couches minces de VO₂ dopées sont déposées sur des substrats de quartz. Les conditions de croissance, à savoir la fluence du laser, la température de dépôt, la distance cible-substrat sont maintenues identiques durant toutes les expériences.

Le chapitre IV est consacré à l'élaboration d'une nouvelle approche pour la synthèse de couches minces de VO₂ épitaxiées. Nous explorerons une approche basée sur l'oxydation du VN épitaxié sur le Si. Pour cela, des couches minces de VN épitaxiées sur Si sont déposées puis transformées, en VO₂ épitaxié en utilisant un recuit thermique *in-situ*. Les propriétés épitaxiales des couches minces obtenues sont analysées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission et spectroscopie Raman.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

2.1 Ablation Laser Pulsée (PLD)

2.1.1 Historique

Le dépôt par ablation laser pulsée ou PLD (*Pulsed Laser Deposition*) est une méthode de dépôt physique de couches minces qui consiste à irradier par un faisceau laser pulsé intense une cible qui peut être solide ou liquide placée dans une chambre à atmosphère contrôlée. Au-dessus d'une certaine fluence du laser, un plasma est créé et une quantité de matière est éjectée de la cible sous forme d'ions, d'électrons, d'atomes neutres, de molécules, d'amas et même de microparticules. Toute cette matière appelée panache ou plume de plasma est éjectée perpendiculairement à la surface de la cible et est collectée par la suite sur un substrat chauffé afin de cristalliser le matériau. Cette technique a été expérimentalement élaborée pour la première fois par Smith et Turner en 1965 soit peu de temps après l'apparition des premiers lasers. Malgré ses aspects prometteurs, cette technique n'a connu un succès qu'en 1987 par Dijkkamp et Venkatesan suite à la synthèse de couches minces supraconductrices de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à température critique élevée. Depuis cette date, elle a été de plus en plus utilisée par les chercheurs, en particulier pour la croissance de couches minces multi-éléments. En effet, diverses couches minces complexes ont été réalisées pour différentes applications [44]. L'avantage de cette technique réside dans sa capacité de réaliser des couches minces de haute densité avec une stœchiométrie contrôlée. Bien que son développement industriel reste limité, le dépôt par ablation laser pulsé reste une technique très intéressante pour la synthèse de nouveaux matériaux nano-architecturés qui ouvrent des voies pour différentes applications technologiques [44]. L'inconvénient de cette technique est la présence de microparticules en phase vapeur en provenance de la cible. Ces microparticules peuvent être minimisées en utilisant un faisceau laser femto-seconde en optimisant les conditions d'interaction avec la cible. En particulier, on peut utiliser une configuration mettant en jeu deux faisceaux laser croisés. Dans cette configuration, le faisceau laser est divisé en deux faisceaux qui interagissent par la suite avec deux cibles formant deux plumes. La collision entre les deux plumes résulte en un faisceau de matière exempt de microparticules [45].

2.1.2 Principe de l'ablation laser pulsée

Nous avons utilisé une technique de dépôt par ablation laser réactive pour étudier l'effet du dopage à l'azote sur la température de transition du VO_2 et pour la synthèse de couches minces de VN épitaxiées sur le silicium. Le montage expérimental utilisé nommé PVD3000 est présenté à la figure 2-1. Le laser utilisé est un laser à excimères KrF, de longueur d'onde $\lambda = 248 \text{ nm}$ avec une durée d'impulsions de 20 ns. Le faisceau laser est focalisé sur la cible à l'aide d'une lentille convergente et d'un jeu de miroirs. La taille de la tache focale peut être variée en ajustant la distance entre cette lentille et la cible. La fluence est donnée par le rapport entre l'énergie du laser (en Joule) et la surface de la tache focale (en cm^2). Durant le dépôt, la cible est en constante rotation afin de présenter une nouvelle surface à chaque impact du laser. La distance entre la cible et le substrat est ajustable de 6,5 à 13 cm. La température du substrat est assurée par des lampes halogènes qui permettent de chauffer le substrat jusqu'à $800 \text{ }^\circ\text{C}$. La chambre de dépôt est équipée d'une pompe mécanique (afin d'assurer un vide primaire) et d'une pompe turbomoléculaire (afin d'assurer un vide secondaire) d'une limite de 10^{-8} torr. De plus, un système d'injection de gaz et des débitmètres permettant de contrôler la pression du gaz dans la chambre de dépôt.

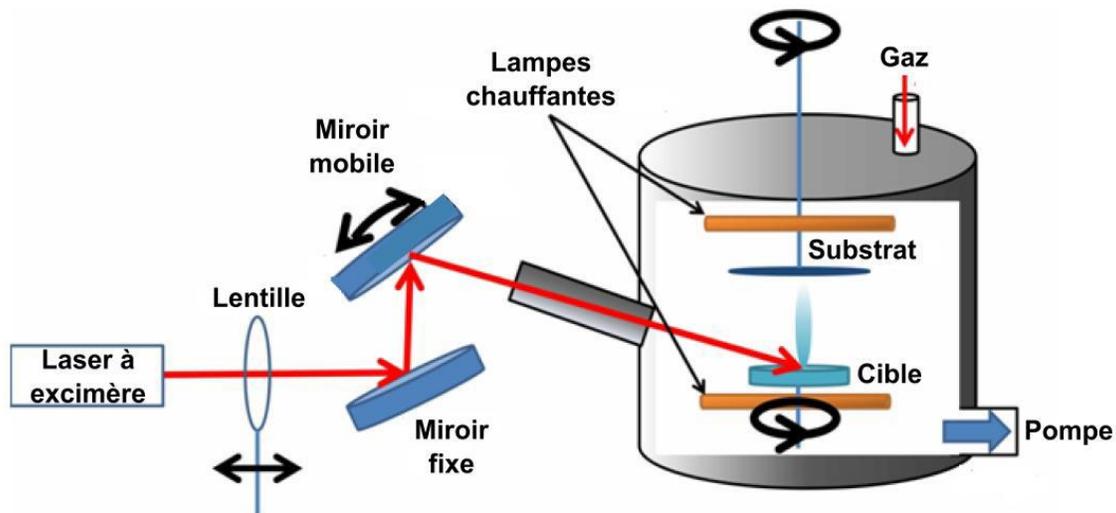


Figure 2-1: Schéma du système d'ablation laser pulsée PVD 3000 [46].

2.1.3 Mécanismes de croissance de couches minces

Au cours de la croissance de couches minces par PLD, la matière ablatée se dépose sur le substrat formant ainsi des adatoms qui peuvent diffuser, s'associer, et s'empiler formant ainsi des clusters. Différents modes de croissances sont illustrés à la Figure 2-2. Le mécanisme de croissance peut être expliqué par le concept d'énergie de surface : γ_S est l'énergie de surface du substrat, γ_F est l'énergie de surface de la couche mince et γ_I est l'énergie de l'interface entre la couche mince et le substrat. Pour $\gamma_S > \gamma_F + \gamma_I$, les atomes s'attachent à la surface formant théoriquement des couches lisses d'atomes : ce mode est appelé modèle de Frank-van der Merwe (figure 2-2 (a)). Pour $\gamma_S < \gamma_F + \gamma_I$ les atomes s'interagissent entre eux formant ainsi des îlots tridimensionnels : ce mode est appelé modèle de Volmer-Weber (figure 2-2 (b)). Pour le cas intermédiaire entre ces deux modes, et au-delà d'une épaisseur critique, la croissance n'est plus à deux dimensions. Ce modèle est illustré à la figure 2-2 (c) et appelé 'modèle de Stranski-Krastanov'. Il existe un quatrième mode appelé *Step flow* (croissance sur une surface vicinale) où les adatoms diffusent pour remplir progressivement les 'terrasses' (Figure.2-2 (d)).

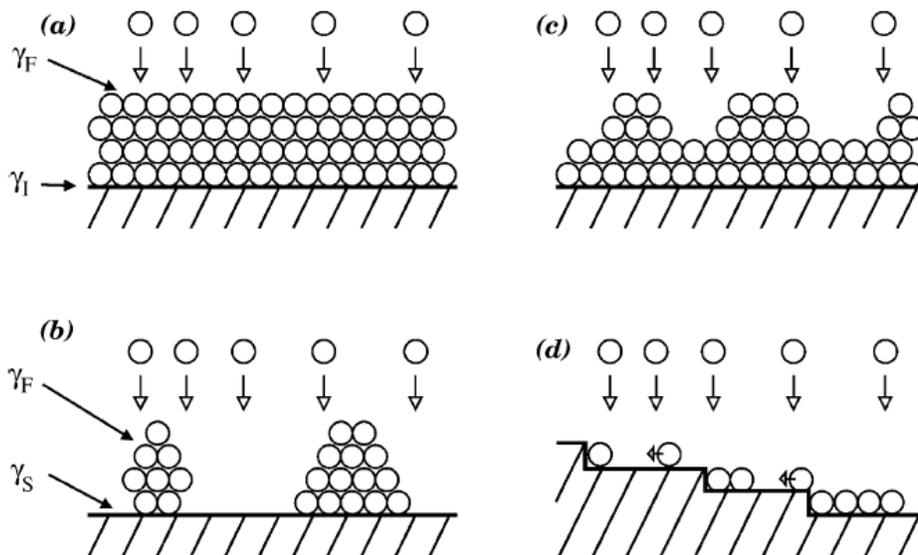


Figure 2-2: Modes de croissance – couche par couche (a) Frank-Van der Merwe (b) Volmer-Weber (c) Stranski-Krastanov (d) Step flow [47].

2.3 Choix des substrats et de la cible

2.3.1 Dioxyde de silicium (SiO₂)

Le SiO₂ est un solide amorphe. Il possède une température de fusion élevée (~ 1700 °C) avec un faible coefficient d'expansion thermique de $5,5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Il est isolant avec un gap de 9,1 eV. En raison de ses propriétés et de son faible coût, ce substrat est fréquemment utilisé pour la synthèse des couches minces polycristallines de VO₂. Durant notre travail, des substrats de SiO₂ ont été choisis pour préparer des couches minces polycristallines de VO₂. Ces substrats sont utilisés pour étudier l'effet du dopage à l'azote sur les propriétés de la transition de phase du VO₂.

2.3.2 Silicium (Si)

Le silicium (Si) est un semi-conducteur élémentaire du groupe VI. Il possède une structure cubique à face centrée (cfc) avec un paramètre de maille de 357 pm. Chaque atome de silicium a quatre électrons de valence qu'il partage pour former des liaisons covalentes tétraédriques avec ses voisins, comme le montre la figure 2-3. Le Si a un coefficient d'expansion thermique de $\sim 2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et un gap de 1,1 eV à la température ambiante. La plupart des dispositifs électroniques de nos jours sont à base de silicium, en raison de son faible coût. Donc, l'intégration / implantation de nouveaux matériaux sur un substrat de silicium offre un avantage technologique unique. Les substrats de silicium Si, orientés suivant le (100) et (111) polies à deux faces, ont été ainsi choisis dans l'objectif d'épitaxier des couches minces de VO₂.

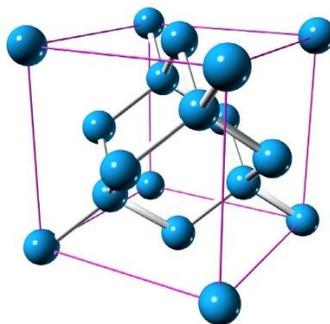


Figure 2- 3: Structure cristallographique du silicium.

2.3.3 Cible en nitrure de vanadium (VN)

Une cible de nitrure de vanadium (VN) en phase δ -VN est utilisée comme précurseur en raison de ses propriétés chimiques. À la température ambiante, le VN est plus insensible à l'oxydation que le vanadium métallique couramment utilisé comme cible dans la synthèse de VO_2 par PLD [48], [49]. Par ailleurs, il a été montré que l'oxydation du VN permet d'obtenir une série d'oxydes de vanadium avec des propriétés considérablement améliorées [50].

2.4 Techniques de caractérisation

Afin d'examiner les propriétés physiques et chimiques des couches minces de VN et de VO_2 , un certain nombre de techniques de caractérisation ont été utilisées.

2.4.1 Diffraction des rayons X DRX (X-ray diffraction)

La DRX est une technique qui permet de caractériser la structure cristalline, l'orientation, et dans une certaine configuration, l'épaisseur d'une couche mince. Elle consiste en principe à irradier par des rayons X un matériau cristallin et de récupérer les rayons diffractés par ce matériau. Cette diffraction est déterminée par la loi de Bragg; $2d \sin(\theta) = n\lambda$ où d est la distance inter-réticulaire, n est un entier et λ est la longueur d'onde des rayons X. Une illustration de principe de la DRX est présentée à la figure 2-4.

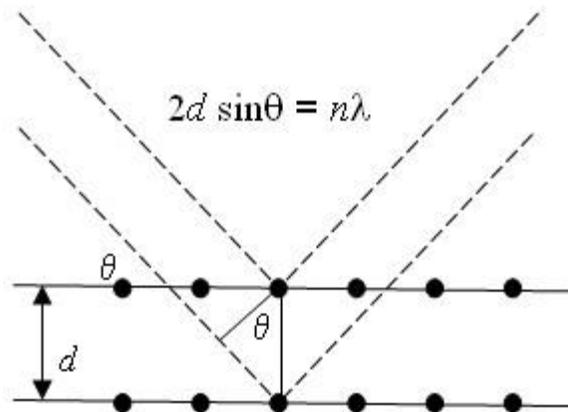


Figure 2- 4: Illustration du principe de la diffraction des rayons X.

Le diffractomètre utilisé durant ce travail est de type Panalytical X'Pert PRO. Il utilise la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) et peut être utilisé en mode rasant, en mode θ - 2θ et en mode phi-scan (φ -scan).

2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-6300F

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé dans ce projet de recherche est le JEOL JSM6300F. Il permet d'étudier la morphologie des échantillons en surface et de mesurer l'épaisseur des couches minces en coupe. Le fonctionnement du MEB est basé sur le principe d'interaction d'un faisceau d'électrons primaires produit par un filament en tungstène avec la surface d'un échantillon à explorer. Le faisceau d'électrons passe à travers une série de lentilles électromagnétiques afin de le diriger et le focaliser à la surface d'échantillon. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon produit l'émission d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires sont les plus utiles pour caractériser la morphologie et la topographie des échantillons et les électrons rétrodiffusés sont les plus utiles pour illustrer les contrastes de composition chimique dans les échantillons.

2.4.3 Microscopie électronique à transmission (TEM) JEOL JEM 2100F

Le microscope électronique à transmission (MET) utilisé dans ce présent travail est un JEOL JEM 2100F fonctionnant à 200 KV pour acquérir des images en champ clair de haute résolution. Les mesures MET ont été faites perpendiculairement à la surface du substrat et le long de la direction de croissance. Le microscope électronique produit une image qui est formée par l'interaction des électrons avec l'échantillon lorsque le faisceau d'électrons passe à travers ce dernier. Le faisceau transmis est projeté sur un écran fluorescent où l'image peut être visualisée.

2.4.4 Spectroscopie photoélectronique X (XPS : *X-Ray photoelectron spectrometry*)

La spectroscopie de photoémission XPS (VG 220I-XL d'Escalab) est utilisée pour obtenir la composition élémentaire, quantifier les liaisons chimiques et déterminer le degré d'oxydation de V dans les couches minces de VO_2 . Cette technique consiste à irradier par un faisceau monochromatique ou polychromatique la surface d'un échantillon. Des électrons seront émis par

effet photoélectrique d'énergie cinétique $E_c = h\nu - E_L$, où h : constante de Planck; ν : fréquence de radiation; E_L : l'énergie de liaison de l'électron.

Le système XPS utilise les photons X d'émission K_α de l'aluminium d'énergie $h\nu = 1486,6$ eV et un analyseur hémisphérique concentrique (CHA). Cette technique est très sensible aux contaminants de surface surtout le carbone, l'azote et l'oxygène. Un décapage ionique par Ar^+ est donc effectué pendant 180 secondes afin de s'affranchir des éventuelles contaminations de la surface. Les données acquises sont analysées à l'aide du logiciel Casa XPS afin d'extraire la composition élémentaire de ces couches minces.

2.4.5 Technique ERD (*Elastic Recoil Detection*)

La technique ERD (*Elastic Recoil Detection*) est utilisée pour mesurer la concentration en azote des couches minces de VO_2 dopées à l'azote. Lors d'une mesure ERD, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions hautement énergétiques dont l'interaction avec l'échantillon provoque la diffusion des ions. Les ions arrachés présentent une répartition énergétique qui dépend des éléments composants la couche mince. Les mesures ERD ont été effectuées à partir d'un faisceau d'ion incident (Cu^{9+}) possédant une énergie de 50 MeV et d'un détecteur placé à un angle de rétrodiffusion de 30° .

2.4.6 Spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est basé sur l'interaction d'un faisceau de lumière avec les liaisons chimiques de l'échantillon. La technique consiste à analyser le faisceau diffusé par un échantillon suite à une irradiation avec un faisceau de lumière monochromatique (laser). Lorsque les photons d'énergie $E_1 = h\nu$ interagissent avec le réseau cristallin d'un matériau, la plupart d'entre eux sont diffusés élastiquement ; c'est-à-dire qu'ils ont la même fréquence que les photons incidents (*diffusion Rayleigh*). Une petite fraction des photons, typiquement de l'ordre de 10^{-7} % est diffusée d'une manière inélastique à des fréquences différentes des photons incidents. Le principe de l'effet Raman est présenté à la figure 2-5. Deux types de diffusion sont possibles: des photons sont diffusés avec une fréquence $(\nu - \nu_{vib})$ inférieure à celle des photons incidents (ν), la raie est dite Stokes, et des photons sont diffusés avec une fréquence $(\nu + \nu_{vib})$ supérieure à celle des photons incidents (ν), la raie est dite anti-Stokes. Cette différence d'énergie entre les photons

incidents et les photons diffusés par effet Raman informe sur les niveaux vibrationnels des réseaux cristallins.

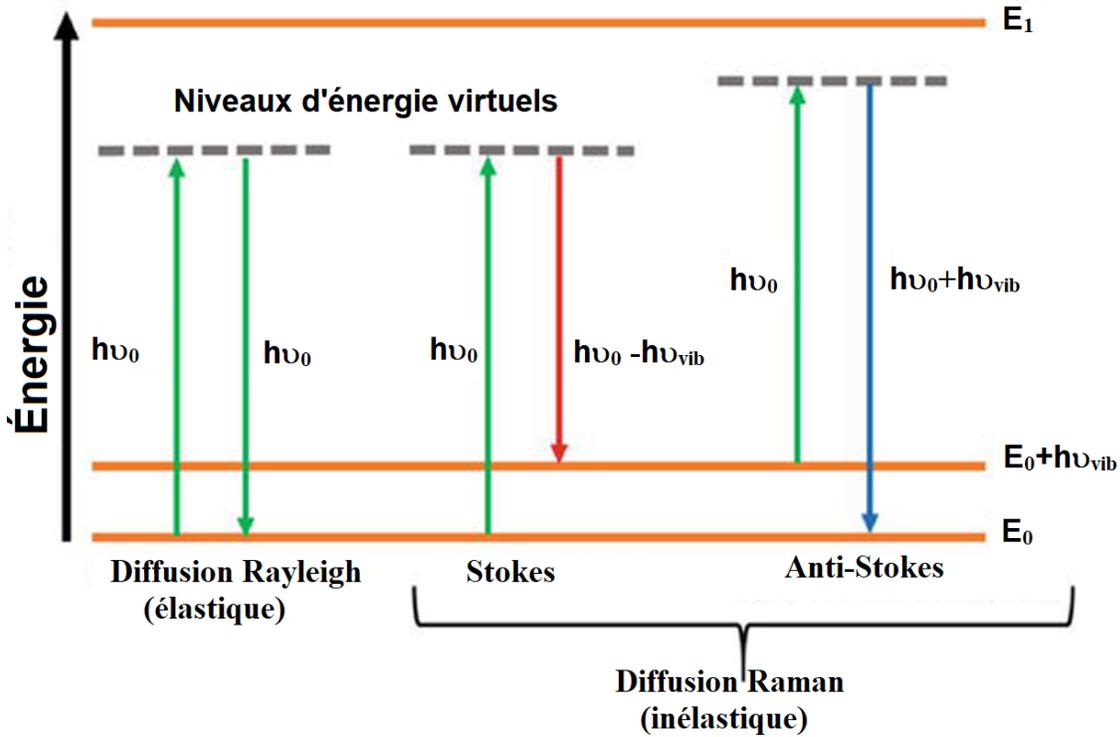


Figure 2-5: Diagramme de niveaux d'énergie pour la diffusion Raman [51].

Les mesures Raman présentées dans ce travail sont faites à l'aide du spectromètre Raman Renishaw inVia Reflex qui est équipé par un laser de longueur d'onde $\lambda = 514 \text{ nm}$, un objectif de grossissement $\times 50$, une ouverture numérique de 0,5 et un réseau de 1800 lignes/mm qui permet une résolution de 1 cm^{-1} . Pour éviter le chauffage local induit par le laser, sa puissance a été fixée à $100 \mu\text{W}$.

2.4.7 Mesure à quatre pointes

Les propriétés électriques sont étudiées à l'aide d'une sonde à quatre pointes (modèle 2400 de Keithley). Les quatre pointes sont soigneusement positionnées sur la surface de la couche mince, un courant étant généré entre les deux pointes extérieures et la tension mesurée entre les deux

pointes intérieures. La valeur de la résistivité de la couche mince est évaluée à partir de la formule suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} t \left(\frac{V}{I} \right) F \quad (2.1)$$

où t est l'épaisseur de la couche mince, V est la tension mesurée, I est le courant généré et F est un facteur de correction géométrique. Une couche mince de 2,54 cm x 2,54 cm correspond à un facteur $F = 1$, et une couche mince de 1 cm x 1 cm correspond à un facteur $F = 0,93$.

2.4.8 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR (*Fourier Transform Infrared spectroscopy*)

Un système FTIR est composé principalement d'une source de lumière, d'un interféromètre et d'un détecteur. L'interféromètre de Michelson est l'un des plus couramment utilisés. Il comprend un miroir fixe, un miroir mobile et un diviseur de faisceau, tel qu'illustré à la figure 2-5. Le faisceau incident est divisé en deux par une lame séparatrice. Ces deux faisceaux sont par la suite recombinaés pour former des interférences qui sont mesurés par un détecteur et transformés par la suite en spectre d'intensité en fonction de nombre d'onde. Le spectromètre (Thermo Scientific, USA) de type Nicolet 6700 FT-IR est utilisé dans ce présent travail. Les spectres de réflectance et de transmission obtenus sont analysés par le logiciel OMNIC.

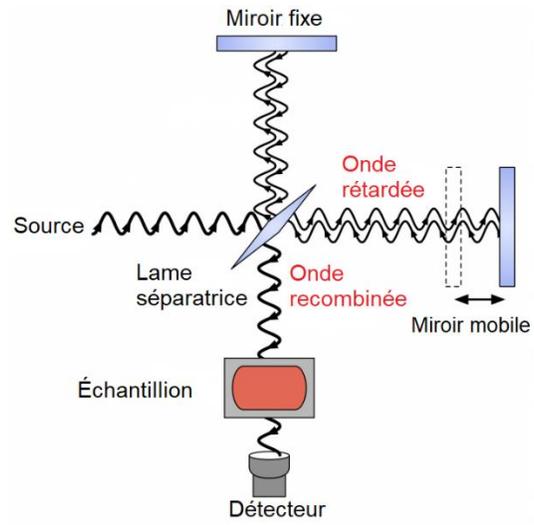


Figure 2- 6: Interféromètre de Michelson.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE PAR ABLATION LASER DE COUCHES MINCES DE VO₂ DOPÉES À L'AZOTE

3.1 Introduction

Comme discuté précédemment, le dopage est une technique bien connue pour diminuer la température de transition (T_{IMT}) du VO₂. Le tungstène W est l'élément dopant le plus étudié pour diminuer T_{IMT} d'environ -25 °C /at. % W. Dans ce cas, les atomes dopants occupent les sites V et fournissent des électrons supplémentaires, ce qui entraîne un dopage de type n favorisant la transition. Cependant, ce dopage comporte certains inconvénients tels qu'une forte réduction du contraste des transitions électriques et optiques (rapport des amplitudes de la résistivité et de la transmittance de part et d'autre de la transition) [52]. Des éléments non métalliques, tels que l'hydrogène H [53], le fluor F [54] et l'azote N [55], ont également été utilisés pour diminuer T_{IMT} . Bien que le mécanisme de transition soit encore sujet à débat, plusieurs expériences conduisent à penser qu'une densité de porteurs plus élevée réduit T_{IMT} [56], [57]. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur les structures du VO₂ indiquent que contrairement au dopage par électrons, le dopage par trous peut diminuer plus efficacement la température de transition du VO₂, en raison d'un couplage trou/réseau qui allonge et affaiblit les dimères V-V dans la phase monoclinique [58]. De plus, l'excès d'électrons provenant des cations métalliques, a tendance à diminuer le contraste de résistivité et de transmittance dans l'infrarouge du VO₂ monoclinique. Le dopage par des trous au moyen d'éléments non métalliques pourrait être un moyen de maintenir ce contraste hautement nécessaire pour concevoir des dispositifs de commutation. Le dopage par azote (N) est particulier, car cet élément dopant a un rayon atomique similaire à celui de l'oxygène et il est l'un des éléments prometteurs pour le dopage de type p du VO₂. Les calculs de DFT ont montré que le dopage substitutionnel de VO₂ par N entraînerait une réduction de la bande d'énergie interdite favorisant la réduction de T_{IMT} [59]. Dans deux travaux récents, l'un utilisant l'implantation ionique de N₂ suivi d'un recuit sous vide et l'autre, le dépôt chimique en phase vapeur avec un traitement thermique sous atmosphère de NH₃, les auteurs ont réussi à préparer des couches minces de VO₂ dopées N [55], [60]. Ces travaux ont permis de réduire la T_{IMT} de 18 °C. Cependant, les techniques de synthèse utilisées sont coûteuses, complexes et nécessitent l'utilisation de substances toxiques. Par conséquent, une technique de dépôt simple, sûre et fiable, est nécessaire pour préparer des couches minces de VO₂ dopées N de haute qualité. Le dépôt par l'ablation laser pulsée (PLD) s'est avéré être une excellente technique pour synthétiser des couches minces d'oxyde de vanadium adaptées aux applications [61], [62]. Dans ce chapitre, nous utilisons

le dépôt par ablation laser pulsée réactive (RPLD) pour synthétiser des couches minces de VO₂ dopées N à partir d'une cible de VN. Nous examinons l'effet du dopage à l'azote sur les propriétés de la transition électrique et optique, telles que la température de transition T_{IMT}, la largeur d'hystérésis ΔH, le contraste de la transition optique ΔA et le contraste de résistivité ΔR. Nous discutons également du mécanisme microscopique impliqué dans la transition de phase isolant-métal de VO₂ dopé N.

3.2 Conditions expérimentales

Les couches minces de VO₂ dopé à l'azote ont été déposées sur des substrats de quartz avec le système PLD 3000. Une cible de VN est ablatée sous une pression d'oxygène P_{O₂}=3, 5 et 7 mTorr avec un flux constant de 5 sccm. La cible de VN est ablatée par un laser à excimères KrF (λ = 248 nm, fluence = 2 J/cm², fréquence de répétition = 10 Hz). Les espèces atomiques N et O sont très réactives entre elles. Par conséquent, la plupart de l'azote est consommé par l'oxygène pendant le dépôt. En réduisant la pression d'oxygène P_{O₂}, une petite quantité de N peut se transporter de la cible de VN vers le substrat pour pénétrer la couche mince de VO₂ en tant que dopant. Cependant, pour P_{O₂} < 3 mTorr, la quantité d'oxygène est insuffisante pour former du VO₂ cristallisé stœchiométrique. La distance cible-substrat et la température de dépôt ont été maintenues respectivement à 6,5 cm et 500 °C durant le dépôt. Le nombre d'impulsions laser est de 36000 afin d'obtenir une épaisseur d'environ 140 nm.

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Analyse DRX des couches minces de VO₂ dopé N

Les couches minces de VO₂, déposées sur SiO₂ à P_{O₂} = 3, 5 et 7 mTorr, sont analysées par DRX en incidence rasante à ω = 0,5°. En se basant sur la fiche JCPDS de numéro 043-1051, les spectres DRX, présentés à la Figure 3-1, montrent la présence unique de la phase monoclinique M₁ du VO₂. La présence des différentes orientations cristallines atteste aussi de la croissance de couches minces polycristallines de VO₂.

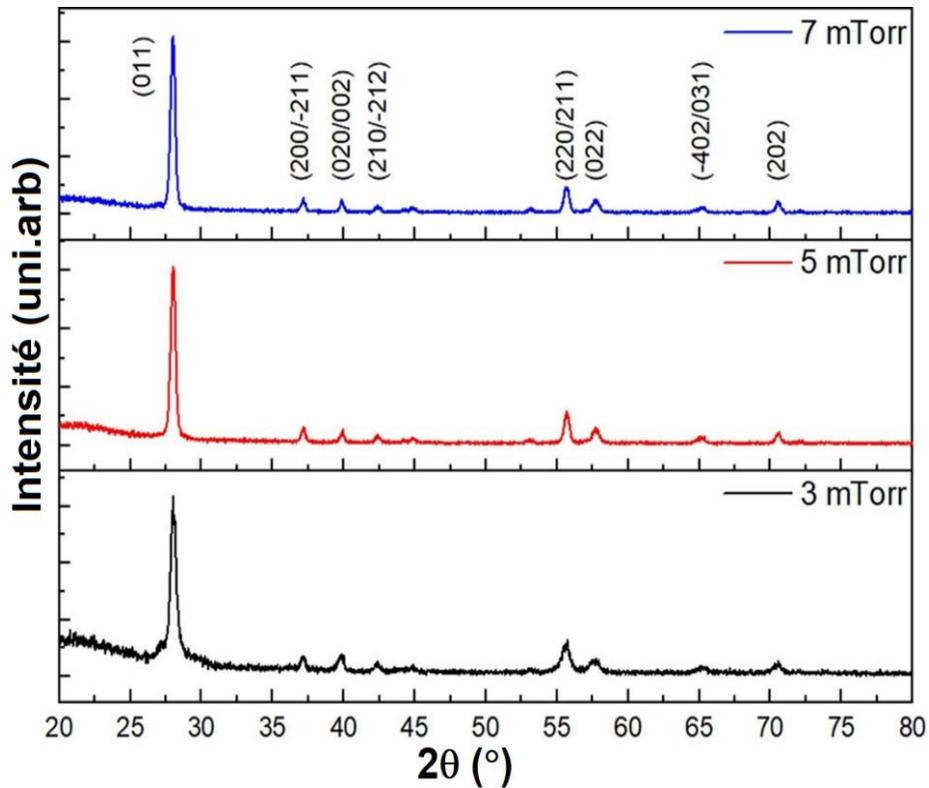


Figure 3- 1: Spectres DRX, mesurés en incidence rasante $\omega=0,5^\circ$, pour des couches minces de VO₂ dopé N et déposées à P_{O₂}= 3, 5 et 7 mTorr à partir d'une cible VN. Les pics de la phase VO₂ (M1) sont indexés en se basant sur la fiche JCPDS de numéro 043-1051.

3.3.2 Analyses par spectroscopie Raman

Afin d'identifier les phases dans les couches minces de VO₂ dopé N, les échantillons ont été aussi analysés par spectroscopie Raman à température ambiante. Ces mesures ont été réalisées sur les trois échantillons de VO₂ déposés à P_{O₂} = 3, 5 et 7 mTorr. Les spectres Raman sont illustrés à la figure 3-2. Toutes les couches minces étudiées présentent les modes de vibrations caractéristiques autour de 142, 189 (Ag), 223 (Ag), 306 (Ag), 387 (Ag), 493 (Ag) et 612 (Ag) cm⁻¹ qui sont conformes à la phase monoclinique de VO₂ [63]. Les phonons à basse fréquence (à ~193 et 223 cm⁻¹) sont attribués aux vibrations V-V, tandis que le phonon à 611 cm⁻¹ est attribué aux vibrations V-O [64]. Aucun pic supplémentaire n'a été détecté pour les trois couches minces, ce qui atteste de sa bonne qualité cristalline et de sa bonne stabilité chimique. Cependant, les pics Raman sont légèrement élargis tels que les modes impliquant les vibrations V-V. Cette observation est en

accord avec les prédictions théoriques de Yuan et al. [58] qui indiquent que le dopage par les trous induit un certain allongement et un affaiblissement des liaisons V-V dans la phase monoclinique. Ce léger élargissement des modes Raman est probablement dû à l'effet des impuretés/défauts induits par les ions dopants dans le réseau. Cette observation concorde bien avec la diminution de l'intensité des pics DRX lorsque la pression d'oxygène est réduite. De manière très intéressante, la fréquence du mode Raman à 141 cm^{-1} se décale de -2 cm^{-1} lorsque la pression d'oxygène diminue de 7 à 3 mTorr. La corrélation entre cette observation et la quantité d'azote dans les couches minces est discutée ci-dessous.

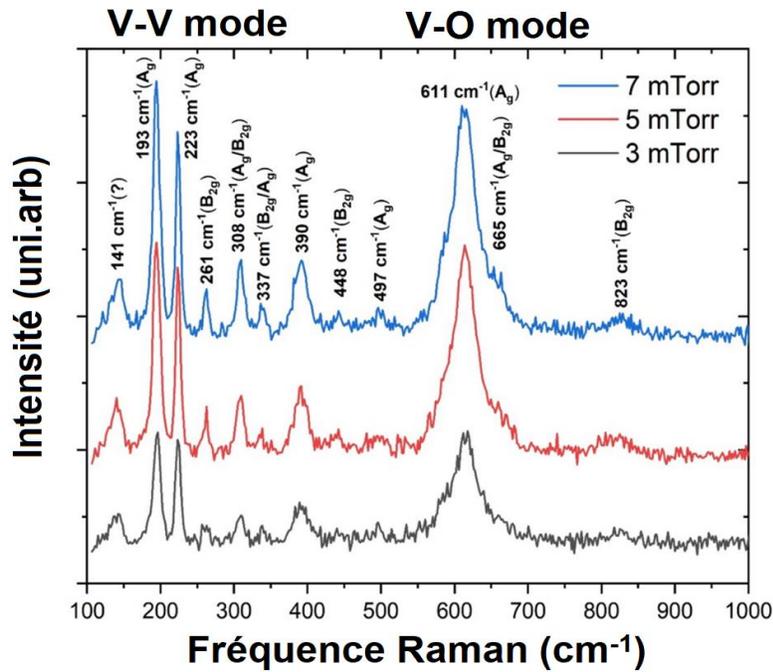


Figure 3-2: Spectres Raman à température ambiante des couches minces de VO₂ dopé N déposées à différentes valeurs de P_{O₂}.

La figure 3-3 présente les spectres Raman de la couche mince de VO₂ dopée N déposée à P_{O₂}= 3 mTorr, mesurés en fonction de la température, allant de -5 °C à 100 °C et de 100 °C à -5 °C. Ces mesures permettent de suivre la transition structurale de la couche mince de VO₂ dopée N. La transition isolant-métal est retracée par le comportement de l'intensité Raman qui diminue significativement au cours du chauffage et augmente à nouveau au cours du refroidissement. Lorsque la température augmente de -5 °C à environ 60 °C, la signature Raman du VO₂ (M1) dopé

N s'affaiblit remarquablement jusqu'à disparaître complètement au-dessus de 60 °C. Cela indique une transformation complète de VO₂(M1) en phase R métallique ou dans ce cas les modes de vibrations sont difficiles à détecter par l'analyse Raman en raison du couplage électron-électron généré par le champ électrique oscillant du laser. Cette signature Raman typique du VO₂ (M1) est retrouvée à nouveau lors du refroidissement, lorsque T < 50 °C. Ces résultats indiquent que le dopage du VO₂ par N préserve la transition réversible isolant-métal du VO₂.

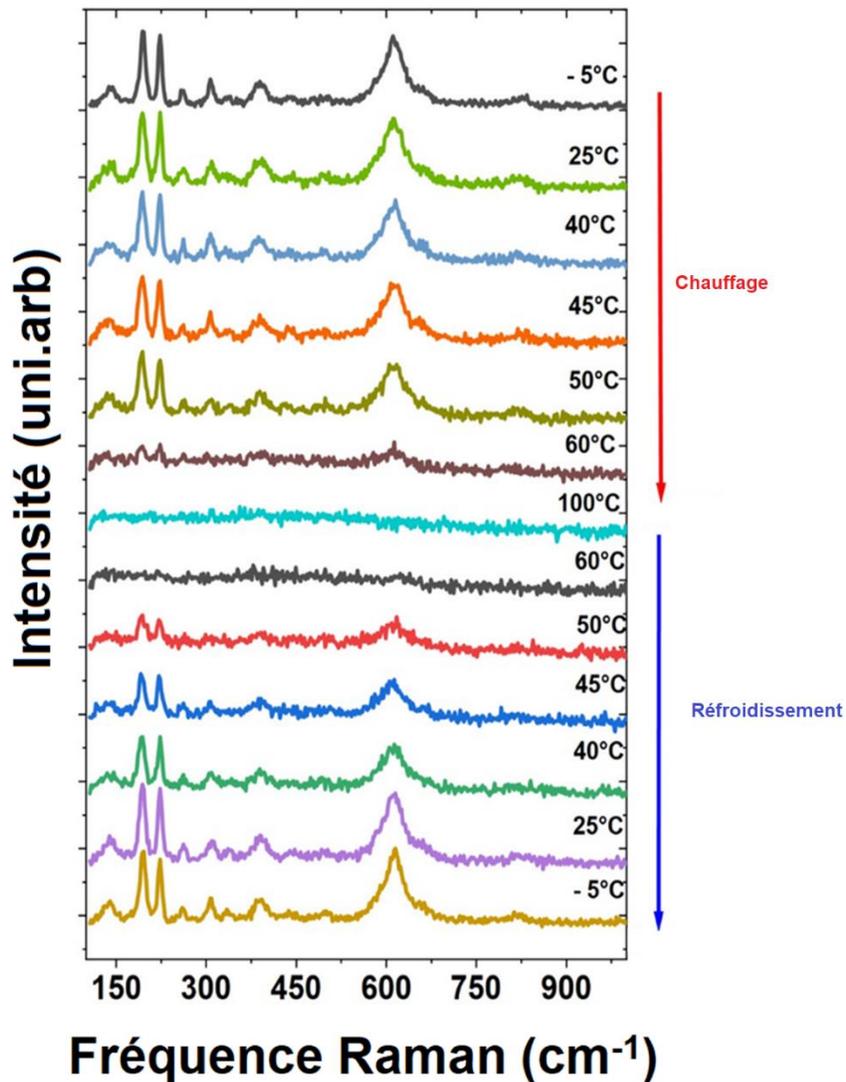


Figure 3-3: Spectres Raman en fonction de la température de la couche mince de VO₂ dopé N déposée à P_{O2} = 3 mTorr.

La figure 3-4 montre la variation des intensités Raman normalisées pour les modes Raman à 193 cm^{-1} (a) et à 611 cm^{-1} (b) en fonction de la température. Trois régions sont observées : l'intensité normalisée est proche de 1 lorsque la température est inférieure à 30 °C, elle est strictement comprise entre 0 et 1 lorsque la température est comprise entre 30 °C et 60 °C et elle est pratiquement nulle lorsque la température est supérieure à 60 °C. Ces trois régions peuvent être respectivement attribuées à une phase monoclinique pure (M1), une phase mixte intermédiaire (M1 + R) et une phase tétragonale (R). La dépendance en température de l'intensité Raman normalisée est donc liée à la distribution de la fraction de la phase monoclinique qui se réduit davantage lorsque la température augmente. Cette variation peut être modélisée par la fonction de Boltzmann :

$$f = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{2(T_0 - T)}{\Delta T}\right]} \quad (3.1)$$

où T_0 représente la température critique de la transition métal-isolant et ΔT la largeur de la transition. La température de transition est environ 50 °C, ce qui est inférieur à celle du VO_2 non dopé, à 68 °C.

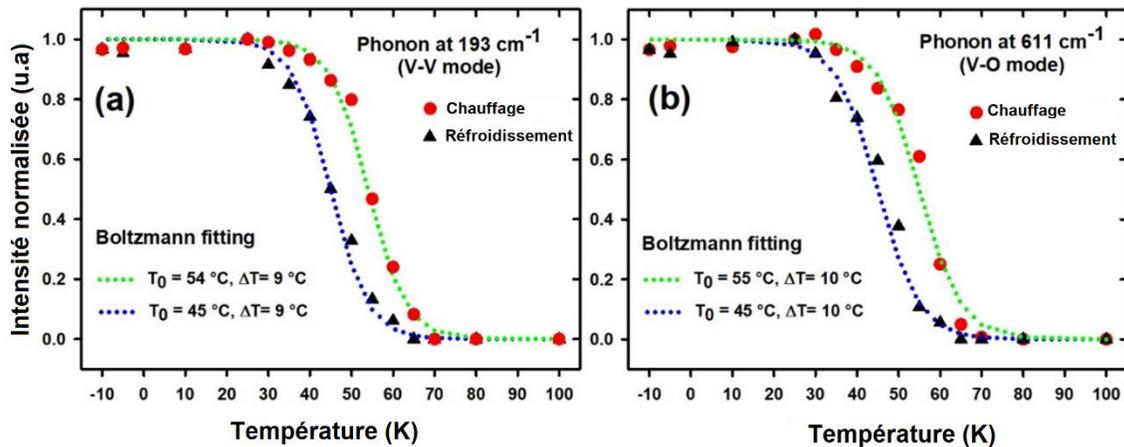


Figure 3-4: Dépendance en température des intensités Raman normalisées des modes à $\sim 193 \text{ cm}^{-1}$ (a) et à $\sim 611 \text{ cm}^{-1}$ (b) de la couche mince de VO_2 dopé N et déposée à $P_{\text{O}_2} = 3 \text{ mTorr}$.

3.3.3 Analyses de morphologie MEB

La figure 3-5 présente les images MEB des couches minces déposées à $P_{O_2} = 7$ mTorr (a) et $P_{O_2} = 3$ mTorr (b), vues de dessus. La morphologie de ces couches minces est similaire à celle du VO_2 non dopé (c), avec une structure à gros grains. Les figures 3-5(d) et (e) montrent la distribution de la taille des grains mesuré sur environ 50 grains choisis au hasard de la morphologie, une large distribution de taille (de 100 à 350 nm) à $P_{O_2} = 7$ mTorr, et une structure à petits grains (de 50 à 220 nm) de distribution de taille plus étroite à $P_{O_2} = 3$ mTorr.

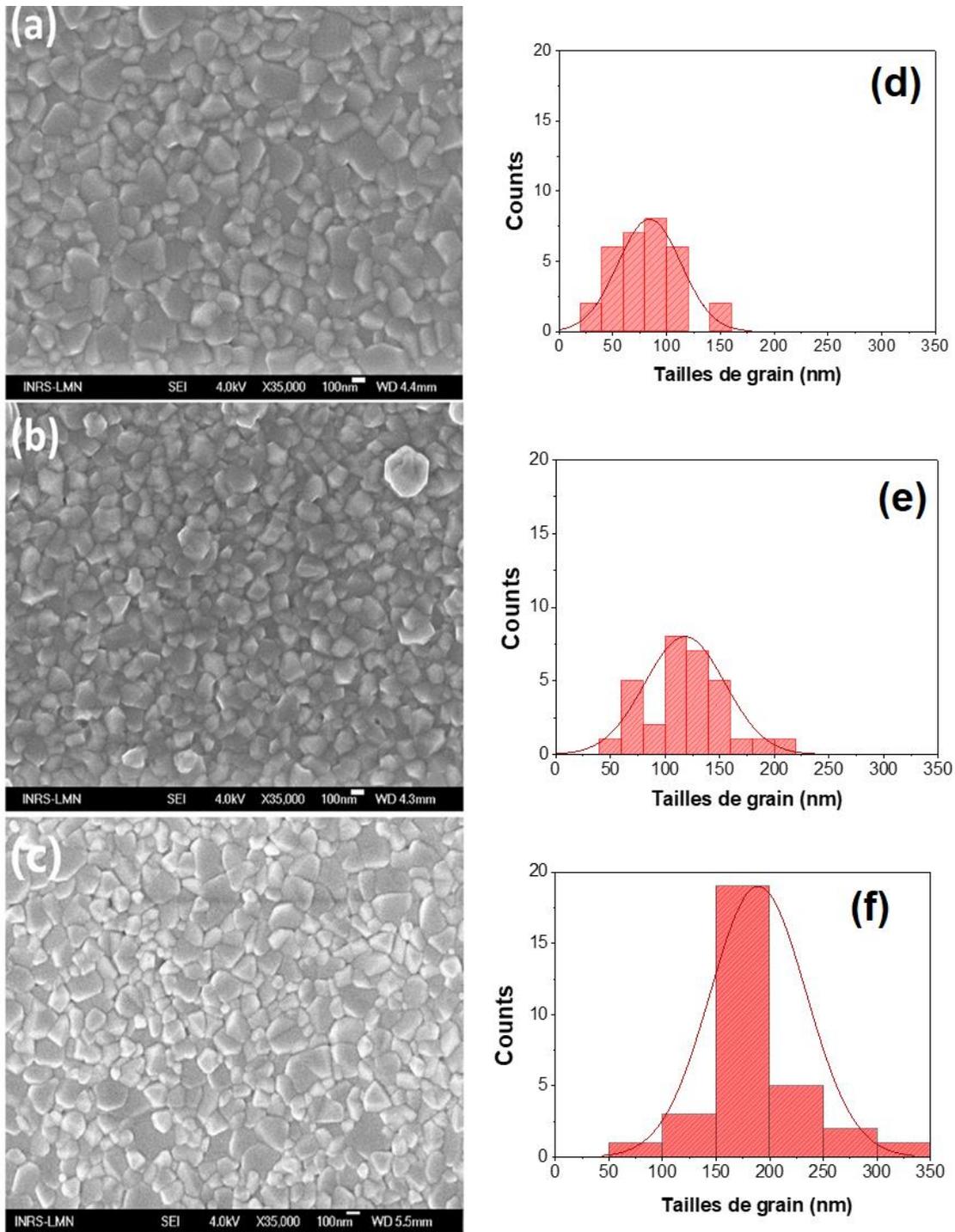


Figure 3-5: Micrographies MEB des couches minces de VO₂ dopé N, déposées à P_{O₂} = 7 mTorr (a) et à 3 mTorr (b) vues de dessus. (c) est une micrographie MEB de VO₂ non dopé vu de dessus. La barre blanche de 100 nm indique l'échelle. La distribution de la taille de grain des couches minces de VO₂ dopé N, déposées à P_{O₂} = 7 mTorr (d) à 3 mTorr (e) et de VO₂ non dopé (f)

3.3.4 Analyse chimique par XPS et EDR

Les analyses XPS ont été effectuées pour identifier la nature des liaisons chimiques de la composante N1s de l'azote dans les couches minces de VO₂ dopé N. Les spectres sont présentés à la figure 3-6. La figure 3-6 (a) présente une déconvolution du pic N1s avant le décapage à l'argon et la figure 3-6 (b) présente une déconvolution du pic N1s après décapage. Ces données sont traitées par le logiciel CasaXPS. La déconvolution de type gaussiennes/lorentziennes du pic N1s montre la présence de trois pics élémentaires à 401,0 eV, 399,3 eV et 396,6 eV. Le pic autour de 401,0 eV correspond à la contribution inévitable de l'azote adsorbé à partir du N₂ ou des oxydes d'azote NO_x présent dans l'atmosphère. Le pic à 399,3 eV et 396,6 eV correspondent respectivement à l'oxynitride V-N-O ou V-O-N et la liaison nitrure V-N [65], [66]. Après décapage à l'argon pendant 180 secondes, le pic à 401,0 eV, qui correspond à la contribution de l'azote N₂ adsorbé, diminue considérablement, tel qu'illustré à la figure 3-6 (b). La diminution du pic N-N et la détection des pics V-O-N et V-N après décapage montrent que l'azote est incorporé dans la structure du VO₂ et n'est pas seulement adsorbé à la surface. Le dopage substitutif (V-N) et interstitiel (V-O-N) se produit dans des proportions comparables pour chaque échantillon. Comme mentionné plus haut, le mode Raman à 141 cm⁻¹ semble sensible à la teneur en azote dans les couches. Dans les études Raman précédentes de VO₂, l'excitation à 141 cm⁻¹ est identifiée comme le mode Ag [67]. Récemment, Basu *et al.* [68] ont rapporté une étude Raman détaillée (spectres Stokes et anti-Stokes) et ont identifié ce mode comme des excitations de spin, avec une fréquence proportionnelle à $J\omega u^{2/3}$ où J est l'interaction d'échange entre les spins voisins du vanadium et u la distorsion $u = \Delta l/l$, où l est la distance entre deux atomes de vanadium voisins. L'interaction d'échange J doit être sensible au chevauchement orbital des atomes V-V par les ligands (atomes d'oxygène pour le VO₂ pur). L'introduction d'atomes d'azote dans le VO₂ par dopage substitutif (V-N) et interstitiel (V-O-N) modifie ainsi l'hybridation des liaisons V-V et donc l'interaction d'échange entre spins voisins du vanadium, ce qui peut décaler la fréquence d'excitation de spin à 141 cm⁻¹ et son poids spectral (son intensité intégrée dépend aussi de ω^2). Ces observations font de la caractéristique de cette excitation un indicateur pertinent qui pourrait être utilisé dans des recherches futures pour examiner l'effet du dopage du VO₂.

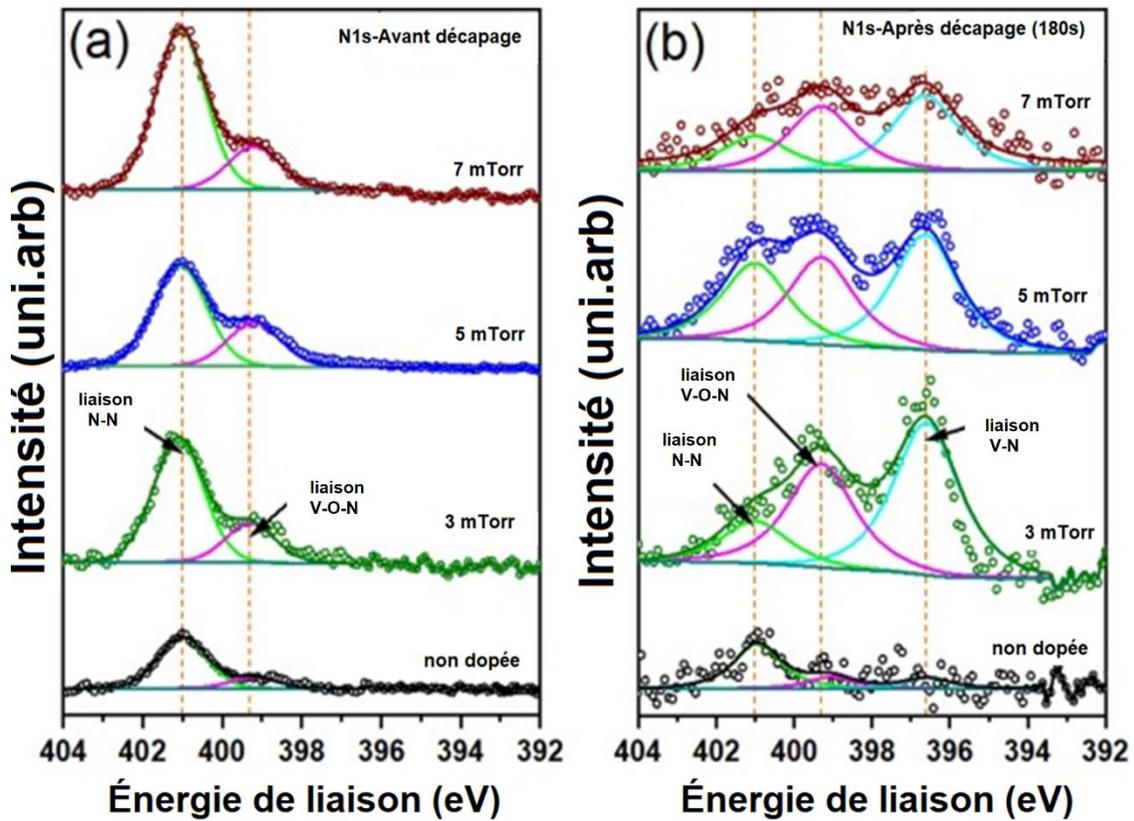


Figure 3-6: Déconvolution du pic N_{1s} avant (a) et après décapage (b) à l'argon des couches minces de VO_2 dopé N déposées à $P_{O_2} = 3, 5$ et 7 mTorr et de VO_2 non-dopé.

Des mesures ERD ont été réalisées sur des échantillons de VO_2 dopé N et de VO_2 pur pour estimer la concentration d'azote dans ces couches minces. Les résultats présentés à la figure 3-7 montrent des pourcentages relativement faibles d'azote. Une légère diminution de la concentration d'azote est observée lorsque la pression P_{O_2} augmente. Ceci est dû à la diminution de la teneur en azote dans le plasma lorsque la teneur en oxygène augmente. Le pourcentage d'azote est d'environ 0,7% pour la couche mince déposée à $P_{O_2} = 3$ mTorr.

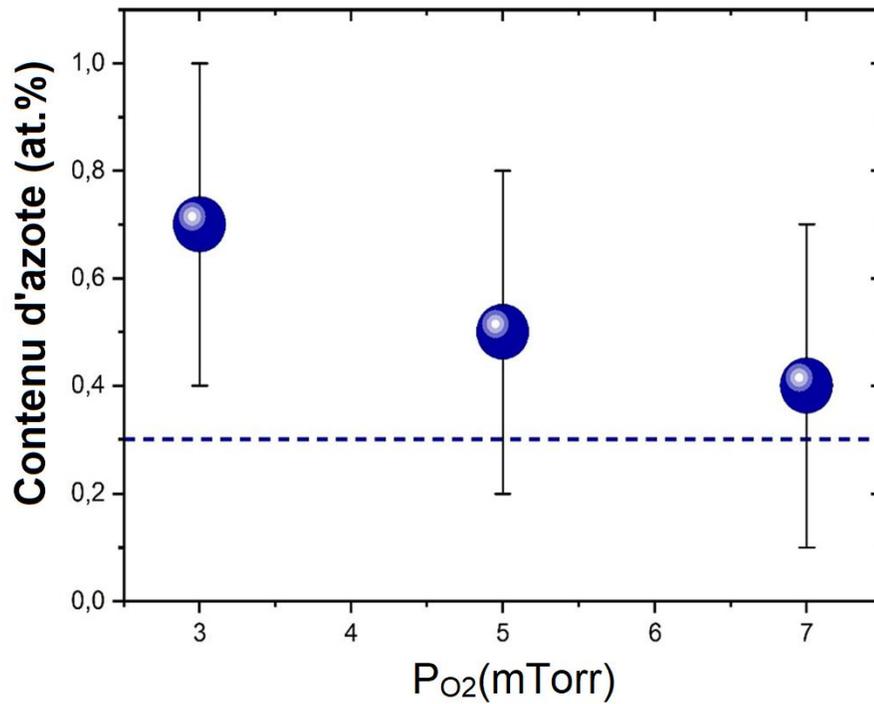


Figure 3-7: Teneur en azote détectée par analyse ERD des couches minces de VO₂ dopé N. La ligne pointillée indique la quantité d'azote détectée pour un échantillon de VO₂ non dopé.

3.3.5 Le diagramme de Tauc

La méthode de Tauc [69] est un outil souvent utilisé pour déterminer l'énergie de la bande interdite E_g d'une couche qui peut être extraite à l'aide de la formule : $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ où h est la constante de Planck, ν est la fréquence des photons, A est un coefficient constant, et n est un nombre entier dépendant du type de transition. Bien que la nature de la transition ne soit pas encore bien comprise pour le VO₂, la plupart des auteurs supposent une transition permise indirecte (pour laquelle $n = 0,5$). Le coefficient d'absorption α est calculé en utilisant la loi de Beer-Lambert, qui donne en négligeant la réflexion arrière : $\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{1-R_e}{T_r}$ où t est l'épaisseur de la couche mince, et R_e et T_r désignent respectivement la réflectance et la transmittance. Deux bandes interdites différentes apparaissent sur la figure 3-8. La bande interdite à faible énergie E_{g1} correspond à l'écart entre $d_{||}$ et π^* , tandis que la bande interdite à haute énergie E_{g2} correspond à l'écart entre π et π^* [60]. Les résultats, présentés au tableau 3-3, montrent une diminution des valeurs de bandes

interdites avec l'augmentation de la teneur en azote (Figure. 3-7). L'effet le plus notable est observé sur le gap IR (E_{g1}) avec une disparition totale de la bande interdite à 3 mTorr, ce qui signifie que le dopage des trous affecte principalement la bande $d_{||}$. Ce résultat implique ainsi une réduction de la température de la transition T_{IMT} : le dopage diminue l'énergie de la bande interdite, autrement dit la température nécessaire pour déclencher la transition isolant-métal. Cet effet sera discuté dans les prochaines sections à travers des mesures de résistivité et de transmission.

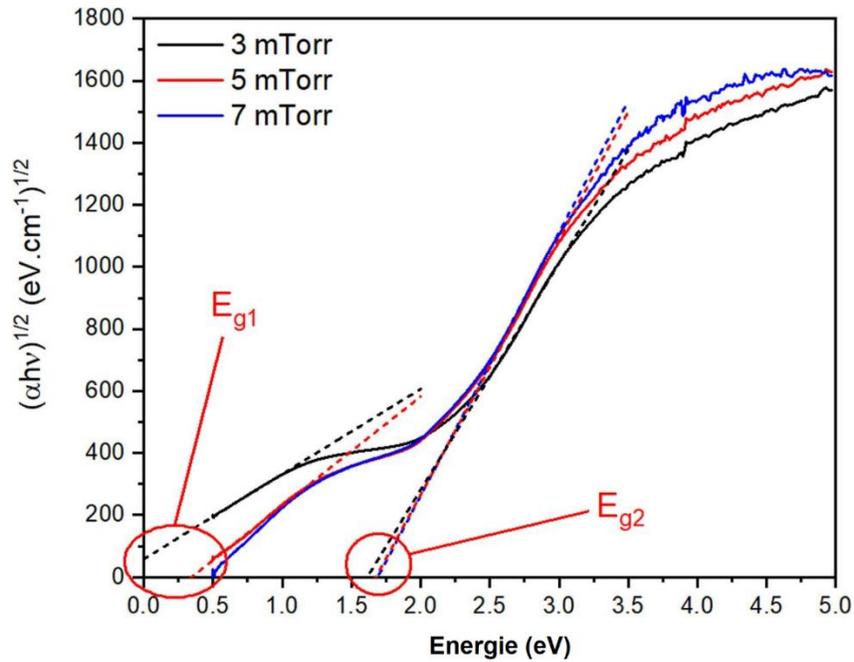


Figure 3- 8 : Diagrammes de Tauc des couches minces de VO₂ dopé N dans la phase isolante. E_g est défini comme la valeur de l'énergie à l'intersection de l'ajustement linéaire avec l'axe de l'énergie.

$P_{O_2}(\text{mTorr})$	$E_{g1}(\text{ eV})$	$E_{g2}(\text{ eV})$
3	/	1,62
5	0,35	1,68
7	0,50	1,69

Tableau 3-1: Valeurs de la bande interdite des couches minces de VO₂ dopé N.

3.3.6 Caractérisations électriques et optiques

La figure 3-9 montre la résistivité électrique des couches minces pour les deux cycles thermiques, de refroidissement et de chauffage. La transition isolant-métal peut être clairement identifiée pour chaque échantillon à partir des boucles d'hystérésis typiques. Une diminution de la T_{IMT} jusqu'à 50 °C est observée pour la pression d'oxygène la plus faible, $P_{O_2} = 3$ mTorr, avec un contraste légèrement réduit. L'augmentation globale de la résistivité à une P_{O_2} plus élevée est cohérente avec la microstructure observée sur la figure 3-5 : des grains plus gros créent une barrière de potentiel plus élevée aux joints de grains, ce qui induit à son tour une résistivité plus élevée. Le tableau 3-1 résume les valeurs électriques caractéristiques de la transition isolant-métal. ΔH indique la largeur de l'hystérésis définie par $T_{IMT}^{Chauffage} - T_{IMT}^{Refroidissement}$ et ΔR indique l'amplitude de la transition définie par $\log(\rho_{20^\circ C} / \rho_{100^\circ C})$.

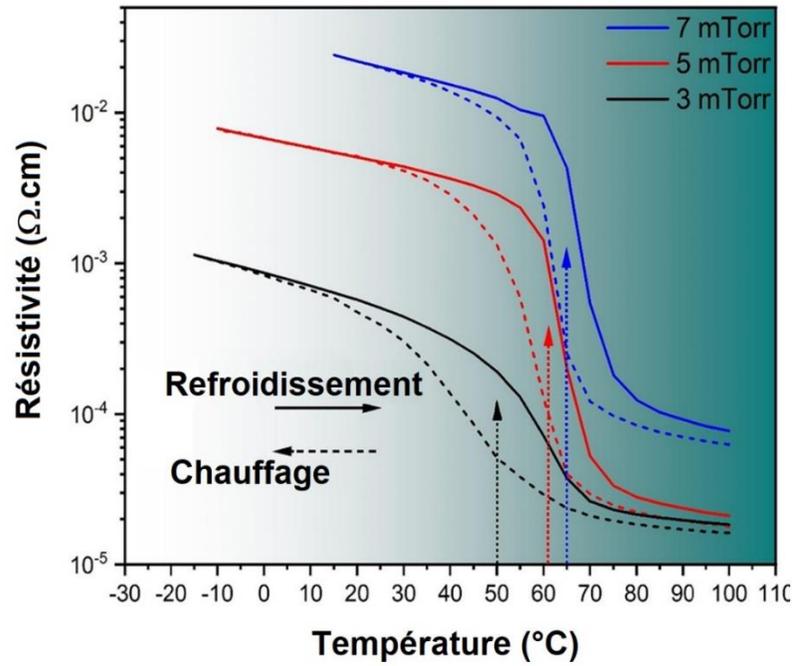


Figure 3-9: Résistivité électrique en fonction de la température des couches minces de VO₂ dopé N déposées à P_{O₂} = 3 mTorr, 5 mTorr et 7 mTorr.

P _{O₂} (mTorr)	T _{IMT} (°C)	ΔH (°C)	ΔR (ODG)
3	50	17	1,5
5	61	6	2,5
7	65	6	2,5

Tableau 3-2: Propriétés électriques des couches minces de VO₂ dopé N obtenues à différentes pressions d'oxygène P_{O₂}. T_{IMT} désigne la température de transition, ΔH indique la largeur de l'hystérésis, ΔR indique l'amplitude de la transition.

Les propriétés optiques des couches minces de VO₂ dopé N dans le domaine infrarouge (IR) se comportent de manière similaire à leurs propriétés électriques, comme le montre la figure 3-9. T_{IMT}

diminue à 52 °C et ΔH est le plus grand à $P_{O_2} = 3$ mTorr. La réflectance infrarouge est relativement peu affectée par le dopage N à l'état métallique, mais s'accroît dans l'état isolant. Le tableau 3-2 résume les valeurs optiques caractérisant la transition isolant-métal de VO₂ dopé N.

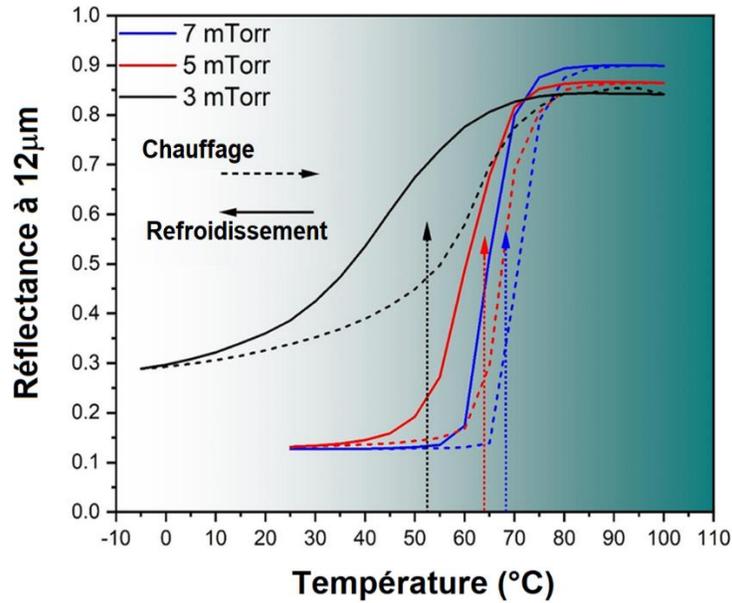


Figure 3-10: Réflectance infrarouge, évaluée à $\lambda = 12 \mu\text{m}$ pour des couches minces de VO₂ dopé N déposées à $P_{O_2} = 3, 5$ et 7 mTorr en fonction de la température.

P_{O_2} (mTorr)	T_{IMT} (°C)	ΔH (°C)	ΔA
3	52	19	0,55
5	64	7	0,73
7	65	6	0,76

Tableau 3-3: Propriétés de la transition de phase des couches minces de VO₂ dopé N déterminées à partir des mesures de la réflectance infrarouge.

3.3.7 Discussion

Dans les sections précédentes, nous avons examiné l'effet du dopage à l'azote sur la transition structurelle, électrique et optique du VO₂. En accord avec les études précédentes [70] [71], les mesures Raman montrent la transition structurelle de la structure monoclinique M1 à la structure rutile R dans le VO₂ dopé à l'azote comme le montre la dépendance sur la température de l'intensité intégrée des modes V-V (193 cm⁻¹) et V-O (611 cm⁻¹) tel que présenté sur les figures 3-4 (a) et 3-4 (b). Cependant, la température de transition est ramenée à 50 °C (par rapport à 68 °C pour les couches minces de VO₂ non dopé). Ces résultats sont en bon accord avec les propriétés électriques et optiques du VO₂ dopé N. Afin de mieux comprendre le mécanisme microscopique impliqué dans la transition isolant-métal de ces couches, la fraction volumique de la phase monoclinique, obtenue à partir des données Raman, est ensuite comparée à la fraction volumique de la phase métallique telle que déduite des mesures électriques et optiques. La figure 3-11 présente les fractions volumiques de la phase monoclinique (S_{mo}) obtenues à partir des données Raman et les fractions volumiques de la phase métallique obtenues à partir des mesures électriques (F_m) et des mesures infrarouges (X_m). La fraction volumique de la phase monoclinique est calculée en comparant la signature Raman lorsque des phases mixtes sont présentes avec celle obtenue pour la phase pure (monoclinique à la température ambiante et rutile à haute température). Le spectre Raman $R(T)$ peut être exprimé par une combinaison linéaire des spectres Raman $R(LT)$ de la phase monoclinique et $R(HT)$ de la phase tétragonale comme suit:

$$R(T) = m[R(LT)] + r[R(HT)] \quad (3.2)$$

où les paramètres d'ajustement m et r sont la fraction respective des phases M1 (monoclinique) et R (rutile). Le rapport $S_{mo}=m/(m + r)$ mesure la fraction volumique de la phase monoclinique.

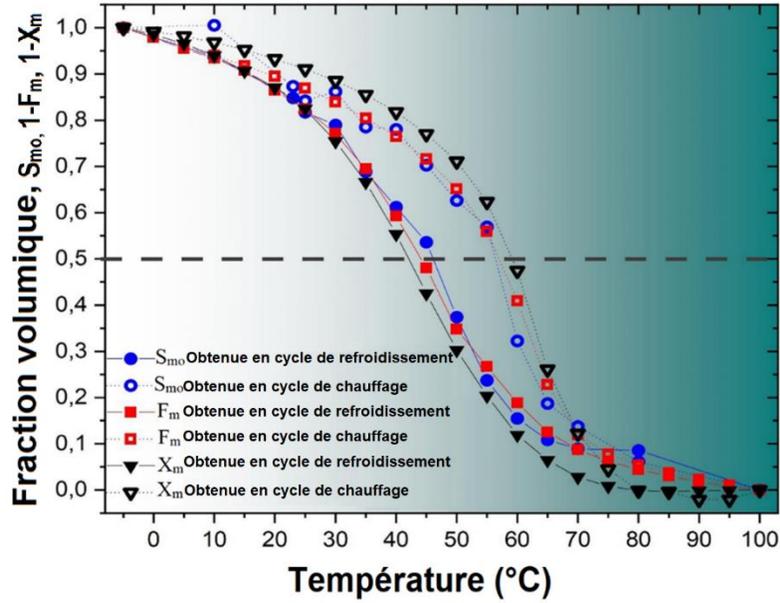


Figure 3-11: Fractions volumiques de la phase monoclinique (S_{mo} : obtenue à partir de données Raman) et de phase métallique (F_m : obtenue à partir de mesures électriques et X_m : obtenue à partir de mesures de réflectance) en fonction de la température.

La fraction volumique de la phase métallique peut être également estimée à partir des mesures électriques en utilisant une approximation de la moyenne effective équation (3.2) et (3.3) [72].

$$F_m \frac{\text{Log}(R_c(HT)) - \text{Log}(R(T))}{\text{Log}(R_c(HT)) + a \text{Log}(R(T))} + (1 - F_m) \frac{\text{Log}(R_i(RT)) - \text{Log}(R(T))}{\text{Log}(R_i(RT)) + a \text{Log}(R(T))} = 0 \quad (3.3)$$

où $R(T)$, F_m et $(1 - F_m)$ sont respectivement les fractions volumiques des phases métalliques et isolantes. Le facteur a est lié à la dépolarisabilité q et donné par $a = (1 - q)/q$. Dans ce travail, a est fixé à 1,5, en accord avec la référence [73]. La fraction volumique de la phase métallique X_m est calculée à partir de l'équation suivante :

$$X_m = \frac{R_M - R}{R_M - R_m} \quad (3.4)$$

où R_M et R_m sont respectivement les réflectances infrarouges de la phase isolante et métallique.

Ici, la température de transition relative aux cycles de refroidissement et de chauffage est définie à partir de la température correspondante à une fraction volumique égale à 0,5. Nous constatons que la fraction volumique de la phase monoclinique S_{mo} est en excellent accord avec la fraction volumique de la phase métallique $1-F_m$ obtenue à partir des mesures électriques. De plus, toutes les fractions volumiques donnent la même température de transition $T_{IMT/SPT} \approx 50$ °C. Ces observations révèlent que les transitions structurelles et électriques du VO₂ dopé N sont fortement corrélées. Notre analyse optique et électrique corrobore assez bien les prédictions de la théorie de la percolation et indique que la T_{IMT} dans VO₂ se produit à travers la coexistence des phases métalliques et isolantes [74]–[76]. La largeur d’hystérésis ΔH de X_m (de 18 °C) est légèrement plus grande comparée à celle de S_{mo} et F_m (15 °C). Cette différence pourrait s’expliquer par le fait que les mesures de réflectance sont effectuées à seulement $\lambda = 12$ μm . Cependant, certaines études antérieures sur des couches minces de VO₂ pur ont attribué une telle divergence à la topologie des clusters conducteurs impliqués dans les processus de refroidissement et de chauffage [76]–[78].

CHAPITRE 4 : ÉPITAXIE DE VO₂ SUR SILICIUM À PARTIR DE L'OXYDATION DE VN ÉPITAXIÉ.

4.1 Introduction

La possibilité d'induire la transition de phase isolant-métal de VO₂ par la température, le champ électrique, la lumière ou une contrainte mécanique [4], [5], [79] fait du VO₂ un matériau prometteur pour des applications potentielles telles que les mémoires résistives [30], [80], les transistors [31], [56], [80], [81] et les commutateurs optiques ultra-rapides [3], [82], [83]. Dans la littérature, la plupart des publications sur le VO₂ concernent des couches minces polycristallines [84]. Cependant, pour mettre en œuvre le VO₂ dans des dispositifs microélectroniques efficaces et optimisés, il est nécessaire de faire croître des couches minces épitaxiées afin d'améliorer leurs propriétés électriques et optiques. En effet, dans ces couches minces épitaxiées de VO₂, la transition de phase diffère significativement de celle des couches minces polycristallines où elle se produit par un processus de percolation de multi-domaines. De plus, la transition de phase est bien définie, avec une faible hystérésis. L'amélioration des propriétés électriques et optiques provient principalement de la transition de phase à un seul domaine. De telles couches minces épitaxiées de VO₂ ont été développées avec succès sur des substrats de saphir et de TiO₂ [39], [85], [86]. Cependant, leur utilisation à l'échelle industrielle dans des dispositifs microélectroniques pourrait être limitée par le coût de ces substrats. Pour résoudre ce problème, le substrat de Si semble être le matériau de choix pour réaliser des dispositifs à base de VO₂ en raison de son faible coût et de sa compatibilité avec les circuits intégrés [87]–[89]. Toutefois, l'épitaxie directe de VO₂ sur le Si reste un défi en raison d'une part (i) de l'important décalage entre les paramètres de maille de VO₂ et ceux du substrat de Si et, d'autre part (ii) de la production d'une couche mince de silicate à l'interface pendant la croissance de VO₂ à haute température, ce qui conduit généralement à des couches minces polycristallines. Pour obtenir des couches épitaxiales de VO₂ sur Si, des études précédentes ont utilisé des couches tampons (par exemple, NiO / YSZ, NiO / MgO, AlN) insérées entre la couche mince de VO₂ et le substrat de Si [40], [41], [90], [91]. Cependant, l'ajout de telles couches tampons complexifie le procédé de croissance en obligeant à des procédures expérimentales supplémentaires. Dans cette étude, nous examinons une approche innovante pour la croissance directe de VO₂ épitaxié sur Si. Cette méthode a été utilisée avec succès par Narayan *et al.* pour obtenir des couches épitaxiales de dioxyde de titane TiO₂ sur Si (100) par oxydation du TiN [92]. À notre connaissance, aucune étude n'a été rapportée dans la littérature concernant la synthèse de couches minces épitaxiales de VO₂ sur Si de façon directe. Le but de ce chapitre est de

présenter une nouvelle approche basée sur l'oxydation du nitrure de vanadium pour atteindre cet objectif.

4.2 Conditions expérimentales

Les couches minces épitaxiales de VN sont déposées sur des substrats en silicium (111) en utilisant le dépôt par ablation laser pulsée (PLD). Un laser à excimères KrF ($\lambda = 248$ nm, fluence ≈ 4 J/cm², fréquence de répétition $f = 10$ Hz) est utilisé pour ablater une cible de VN pur. La distance cible-substrat a été fixée à 6,5 cm pendant le dépôt. Les substrats de Si(111) sont nettoyés dans un bain d'acétone à ultrasons pendant 10 minutes puis dans l'isopropanol pendant 10 min et sont ensuite rincés dans de l'eau désionisée. L'oxyde natif de SiO₂ à la surface est éliminé par un traitement HF de type BOE (*buffered-oxide-etch*) pendant 4 minutes. Les substrats nettoyés sont ensuite séchés par un jet d'azote de haute pureté et immédiatement transférés dans la chambre de dépôt sous vide (pression de base $2,7 \times 10^{-8}$ Torr). Finalement, les substrats ont été recuits à 745 °C pendant 40 minutes pour éliminer la contamination résiduelle par du carbone. Les couches minces de VN sont déposées à 745 °C sous une pression d'azote de 20 mTorr pendant une durée de 38 min pour obtenir une épaisseur d'environ 60 nm de VN. Les couches minces de VO₂ épitaxiées sont obtenues par recuit *in-situ* des couches minces de VN à l'intérieur de la chambre de PLD pendant 90 minutes à 380 °C et sous une pression d'oxygène de 20 mTorr. L'orientation hors plan de ces couches minces a été vérifiée par un balayage θ - 2θ à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de Malvern Panalytical (la raie K α du cuivre est $\lambda=0,154$ nm) et son orientation dans le plan est ensuite vérifiée par des mesures de φ -scan.

Afin de réaliser des analyses au TEM, nous avons placé l'échantillon dans le FIB (Focused Ion Beam) pour le fraisage. Un morceau de 4 mm×2 mm de chaque échantillon est découpé à l'aide d'une pointe de diamant et de la technique de clivage. Les échantillons sont collés ensemble par paires, face à face (côté couche mince), avec une époxy résistante au vide. Le sandwich de couches minces résultant est poli en section transversale à l'aide de papiers de SiC et d'une solution de suspension diamantée d'une granulométrie de 0,05 micron. La lamelle FIB est extraite à l'interface entre deux échantillons de couches minces où l'époxy a une épaisseur de 1 à 2 microns. Le système FIB utilisé pour préparer la lamelle est un Hitachi 2000FB utilisant des ions Ga à 30 kV pour pulvériser le matériau et amincir la lamelle à une épaisseur approximative de 100 nm.

Les mesures Raman polarisées sont réalisées à l'aide d'un système de spectroscopie micro-Raman équipé d'un laser à $\lambda = 632 \text{ nm}$, d'un objectif de grossissement $\times 50$ d'ouverture numérique égale à 0,5 et de résolution spectrale égale à 1 cm^{-1} .

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Analyse épitaxiale du VN et du VO₂

Selon Vaillionis *et al* [93], il existe principalement cinq types de structure de couche mince : épitaxie parfaite, épitaxie presque parfaite, épitaxie texturée, polycristalline texturée et polycristalline parfaite. Une épitaxie parfaite est établie lorsqu'un monocristal est en parfait alignement avec le substrat qui est également parfait. Une épitaxie presque parfaite a lieu lorsqu'un monocristal est en correspondance quasi parfaite avec le substrat, qui est également presque parfait. Une épitaxie texturée se produit lorsqu'une orientation de la couche mince est proche de l'alignement du substrat dans les deux directions, i.e. dans le plan et hors du plan de sorte que la couche est constituée de blocs en mosaïque. La structure polycristalline texturée est identifiée lorsque les grains sont préférentiellement orientés hors du plan, mais disposés aléatoirement dans le plan. La structure polycristalline parfaite correspond à un matériau orienté de façon aléatoire et dont les grains sont de taille et de forme similaires [93]. Dans cette section, nous utilisons différentes techniques pour vérifier le type de structures de couches minces de VN et de VO₂. La figure 1 montre le spectre DRX θ - 2θ des couches minces de VN déposées sur le Si(111) (a) et des couches minces de VO₂ obtenues à partir du VN oxydé sur le Si(111) (b). Le spectre (a) révèle la formation d'une couche mince de VN cubique épitaxiée hautement texturée avec l'orientation (111) hors plan parallèle à l'orientation (111) du silicium. En effet, seule l'orientation (111) du VN est observée : les pics à $2\theta = 37,6^\circ$ et $80,3^\circ$ sont respectivement indexés comme la réflexion des plans (111) et (222) du VN cubique (JCPDS Card No. 035-0768). Après oxydation, le spectre DRX des couches minces de VN disparaît complètement et de nouveaux pics sont observés à $39,9^\circ$ et $86,0^\circ$. Ces pics sont respectivement indexés aux plans (020) et (040) du VO₂ monoclinique (JCPDS Card No. 072-0514). Cependant, la croissance du VN révèle la présence d'une couche interfaciale. Le spectre DRX de cette phase montre un pic à $41,7^\circ$ qui peut être indexé au plan (200) de la phase hexagonale V₂N (JCPDS Card No. 033-1439). Ce résultat est cohérent avec les résultats antérieurs d'Alexis *et al* [94]. Ce pic demeure à la même position après l'oxydation, confirmant ainsi que la phase V₂N est toujours présente et n'est pas complètement oxydée en VO₂. Cette phase interfaciale est clairement contrastée dans l'image TEM à fort grossissement en coupe transversale présentée à la

figure 4-3. L'apparition d'une seule orientation des couches minces de VN (111) et des couches minces de VO₂ (010) laisse présumer que ces couches se développent de manière épitaxiale sur la couche interfaciale V₂N qui devrait être nécessairement épitaxiée sur le substrat de Si. Pour confirmer la nature épitaxiale des couches minces de VO₂ obtenues par oxydation du VN, nous avons déposé directement des couches minces de VO₂ sur le substrat de Si (111) et comparé les diagrammes DRX correspondants. Les spectres DRX en mode θ - 2θ et à incidence rasante de la couche mince de VO₂ déposée directement sur le Si (111) sont respectivement montrés sur les figures 4-1 (c) et (d). Un spectre DRX typique d'un VO₂ monoclinique polycristallin est observé avec une orientation préférentielle le long de (011). Selon (JCPDS Card No. 043-1051), différentes orientations à 55,45° (220) et à 55,45° (022) sont détectées pour les échantillons polycristallins alors qu'une seule orientation selon (020) est observée pour les couches minces de VO₂/Si(111) obtenues par oxydation de couches minces de VN épitaxiées.

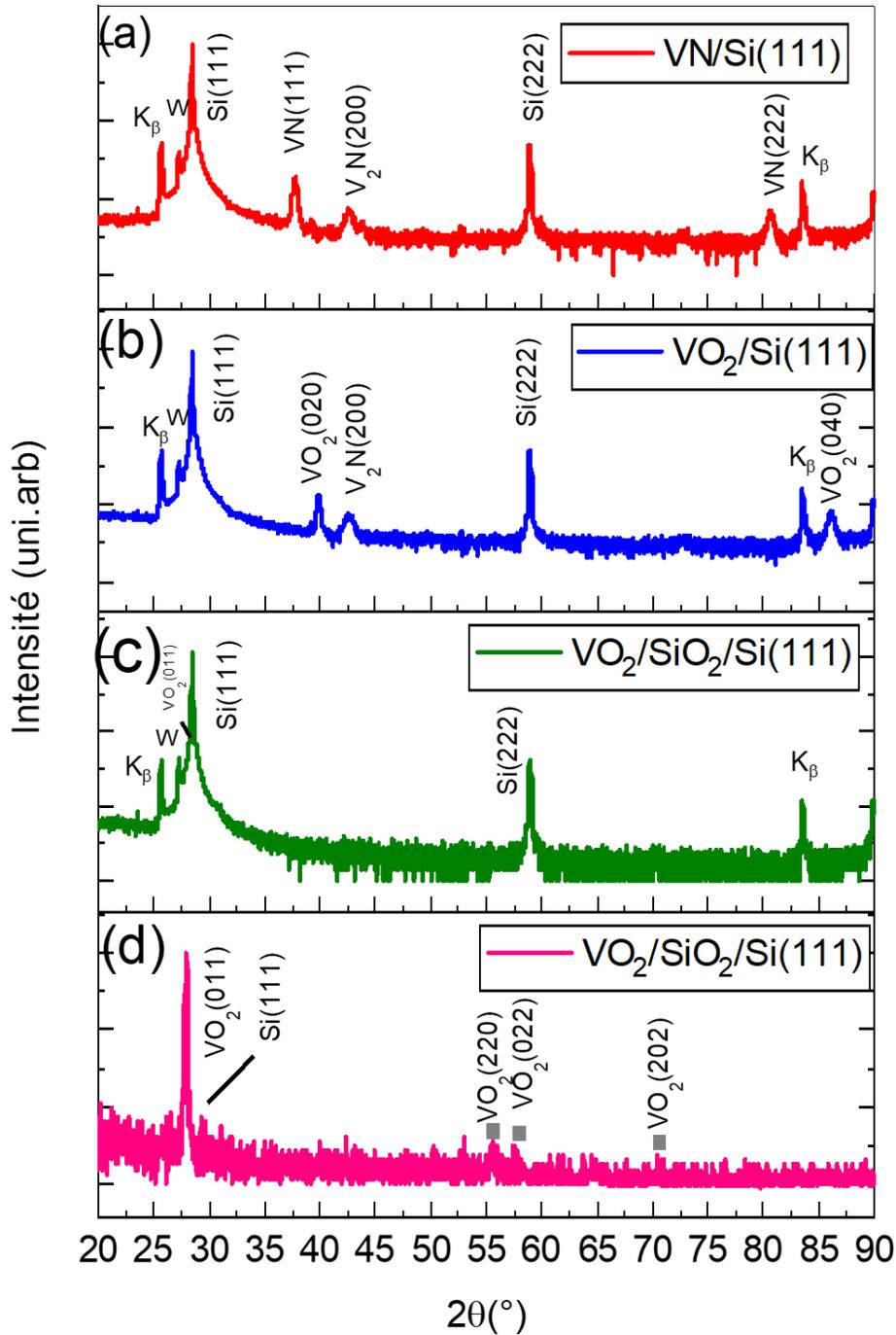


Figure 4-1: Spectre DRX en mode θ - 2θ des couches minces de VN(100)/Si(111) (a), $VO_2(020)$ /Si(111) (b) et $VO_2/SiO_2/Si$ polycristallin (c). (d) montre le spectre DRX en incidence rasante des couches minces $VO_2/SiO_2/Si$. Ici, les couches minces de $VO_2(020)$ /Si(111) sont obtenues par oxydation de couches minces de VN. Le pic à $42,7^\circ$ (200) révèle la présence d'une couche mince de V_2N . Les deux pics à $25,7^\circ$ et $83,6^\circ$ sont dus au rayonnement K_β des rayons X, tandis que le pic à $27,2^\circ$ est dû aux filaments de tungstène (W) de la source.

La croissance épitaxiale des couches minces de VN (a) et de VO₂ (b) sur V₂N/Si est confirmée en utilisant des mesures DRX en mode φ -scan. La figure 4-2 (a) montre le diagramme φ -scan du plan de réflexion (100) du VN (111) cubique mesuré à $2\theta = 43,6^\circ$ et $\psi = 54,74^\circ$. Comme le montre la figure 4-2 (a), six pics significatifs ont été observés, séparés par un intervalle azimutal de 60° . Étant donné que la mesure φ -scan selon le plan (100) d'une structure cubique VN(111) mono-domaine présentera 3 pics tous les 120° (simulation avec le logiciel Carine v3.1), nous pouvons conclure que la couche mince VN(111) est constituée de deux domaines séparés par un angle de 60° . La mesure φ -scan suivant le plan (011) des couches minces de VO₂(020) (figure 4-2 (b)) réalisée à $2\theta = 27,8^\circ$ et $\psi = 44,9^\circ$ présente 6 pics avec un intervalle azimutal de 60° . Étant donné qu'une mesure φ -scan suivant cette même réflexion (011) d'une structure monoclinique de VO₂ (020) mono-domaine donnera 2 pics espacés de 180° (simulation avec le logiciel Carine v3.1), nous pouvons donc conclure que la couche mince de VO₂ monoclinique épitaxié est constituée de trois domaines séparés par un angle de 60° .

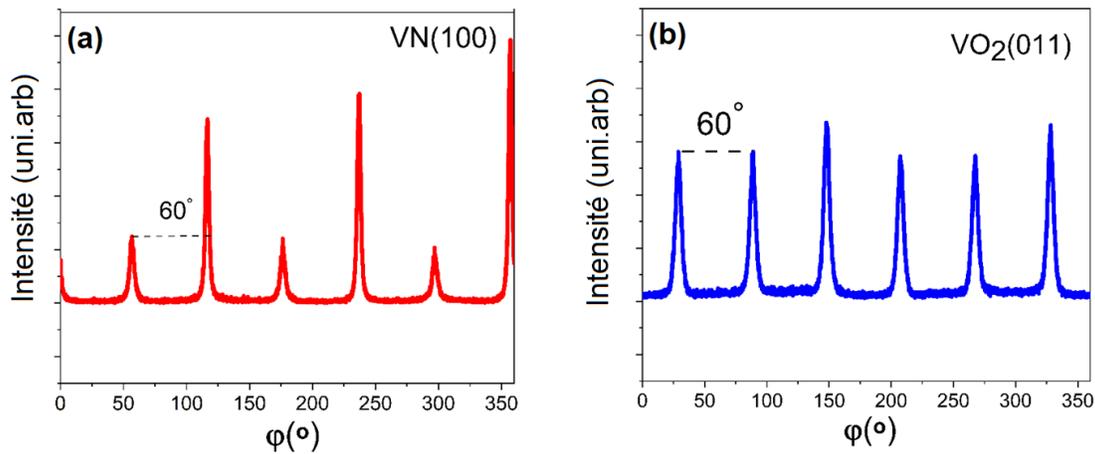


Figure 4-2: Mesures DRX en mode φ -scan du plan de réflexions (100) du VN (a) et (011) du VO₂ (b).

La figure 4-3 montre une coupe transversale à faible (a) et fort (b) grossissement des structures hétéro-épitaxiales VO₂ /Si. Une structure granulaire avec une morphologie de surface discontinue est observée dans la coupe transversale à faible grossissement. Les images MET démontrent la présence de deux couches, clairement distinctes par leur contraste clair et foncé. Cette couche

interfaciale qui a une épaisseur d'environ 60 nm, représente la structure V_2N . Cette couche V_2N peut donc être utilisée comme couche tampon modulable pour épitaxier le VO_2 sur le substrat Si.

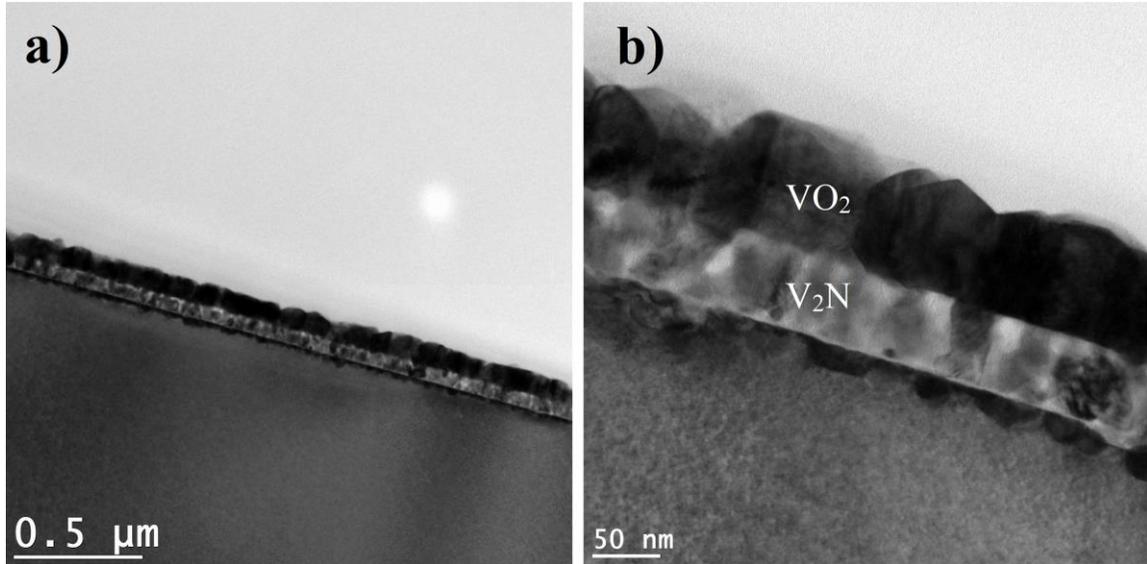


Figure 4-3: Couche mince de VO_2 à faible (a) et fort (b) grossissement, obtenu par oxydation de couches minces épitaxiées de VN déposées sur un substrat de Si(111).

4.3.2 Analyse par spectroscopie Raman

La figure 4-5 montre les spectres Raman mesurés à température ambiante des couches minces de VN/Si(111) avant et après oxydation (VO_2 /Si(111)). Un nouvel ensemble de phonons est observé après oxydation des couches minces de VN/Si(111). En effet, seuls quelques phonons larges de faible intensité autour de 182, 283, 431, 561 cm^{-1} sont observés pour les couches minces de VN métallique. Après oxydation, de nouveaux phonons bien définis sont observés à 144, 191(Ag), 222(Ag), 261(Bg), 306(Ag), 335(Ag), 383(Ag), 437(Bg), 498(Ag), 586(Ag), 613(Ag), et 827 (Bg) cm^{-1} . Ce nouvel ensemble de phonons correspond bien à la signature Raman typique de VO_2 (M1) [63]. Ces résultats sont cohérents avec les données DRX et confirment sans équivoque que les couches minces de VN se transforment en VO_2 après oxydation. La figure 4-6 montre les spectres Raman de couches minces de VO_2 /Si(111) mesurés en polarisation XX à différents angles Ψ entre 0 et 180°. Les spectres présentent une dépendance angulaire significative indiquant que les couches

minces de VO₂ contiennent des domaines fortement orientés, ce qui est en accord avec les spectres DRX qui montrent des couches minces de VO₂/Si(111) épitaxiées hautement texturées.

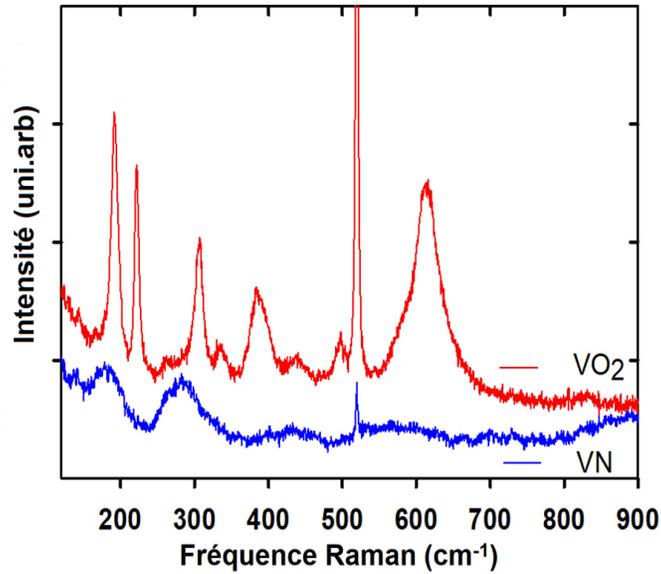


Figure 4- 4: Spectres Raman des couches minces de VO₂/Si(111) et de VN/Si(111) mesurés à température ambiante.

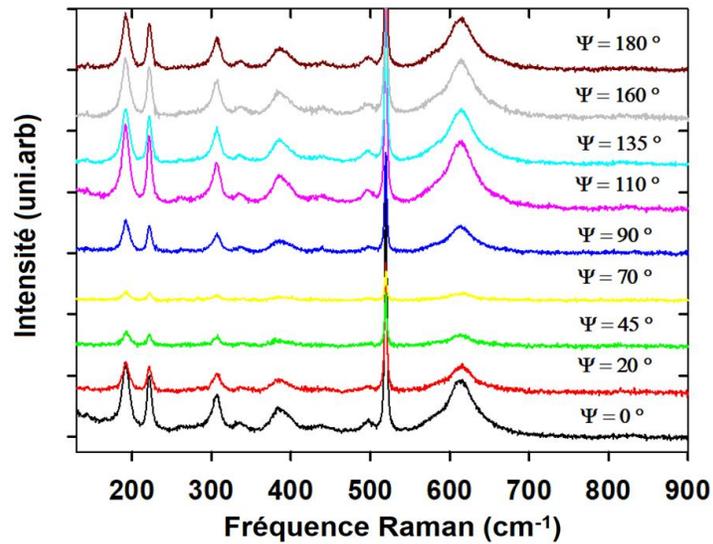


Figure 4-5: Spectres Raman de couches minces de VO₂/Si(111) mesurés en polarisation XX à différents angles Ψ . L'échantillon est fixé sur une plate-forme circulaire avec une graduation angulaire

4.3.3 Analyse des propriétés électriques et optiques

La figure 4-6 montre la variation de la résistivité électrique (a) et de la transmission optique à une longueur d'onde fixe de 3 μm (b) de la couche mince de VO_2 épitaxiée sur Si(111) pour les cycles thermiques de chauffage et de refroidissement. Ces propriétés sont comparées à celles de la couche mince de VO_2 polycristallin de 80 nm d'épaisseur. Les propriétés de l'IMT sont évaluées à partir de ces mesures en déterminant la variation de résistivité ΔR , le contraste optique ΔA , la température de transition T_{IMT} et la largeur de l'hystérésis ΔH . ΔR est défini comme le logarithme du rapport entre la résistivité dans l'état isolant R(I) et celle dans l'état métallique R(M). La température de transition T_{IMT} est définie comme la moyenne des positions des pics des dérivées logarithmiques de la résistivité ($d(\log(R)/dT)$) pour les cycles de chauffage et de refroidissement. La largeur de l'hystérésis ΔH est la différence entre les positions respectives de ces pics. Pour les mesures optiques, T_{IMT} et ΔH sont déterminées comme pour la résistivité. Toutefois, le contraste optique ΔA est évalué en pourcentage de la différence entre la transmission infrarouge à l'état métallique et celle à l'état isolant.

Une grande variation de résistivité est observée pour les couches minces de VO_2 épitaxiées-texturées ($\Delta R \approx 3,5$). Elle est significativement plus élevée que celle du VO_2 polycristallin d'épaisseur similaire ($\Delta R \approx 2,8$). Ce gain (de l'ordre de 30 %) est dû à l'amélioration de la cristallinité de la couche mince épitaxiale texturée par rapport aux couches minces polycristallines. La transition isolant-métal est également caractérisée par une faible largeur d'hystérésis ($\Delta H \approx 4$ °C) par rapport à celle des couches minces polycristallines ($\Delta H \approx 7$ °C). Cette différence atteste d'un changement de topologie des microstructures dû au caractère des couches minces de VO_2 épitaxiées hautement texturées qui réduisent les joints de grains. Comme pour les propriétés électriques, la figure 4-6(b) montre une grande variation du contraste optique pour les couches minces de VO_2 épitaxiées-texturées entre 25 et 100 °C ($\Delta A \approx 80\%$) par rapport à celui de la couche mince polycristalline ($\Delta A \approx 68$ %).

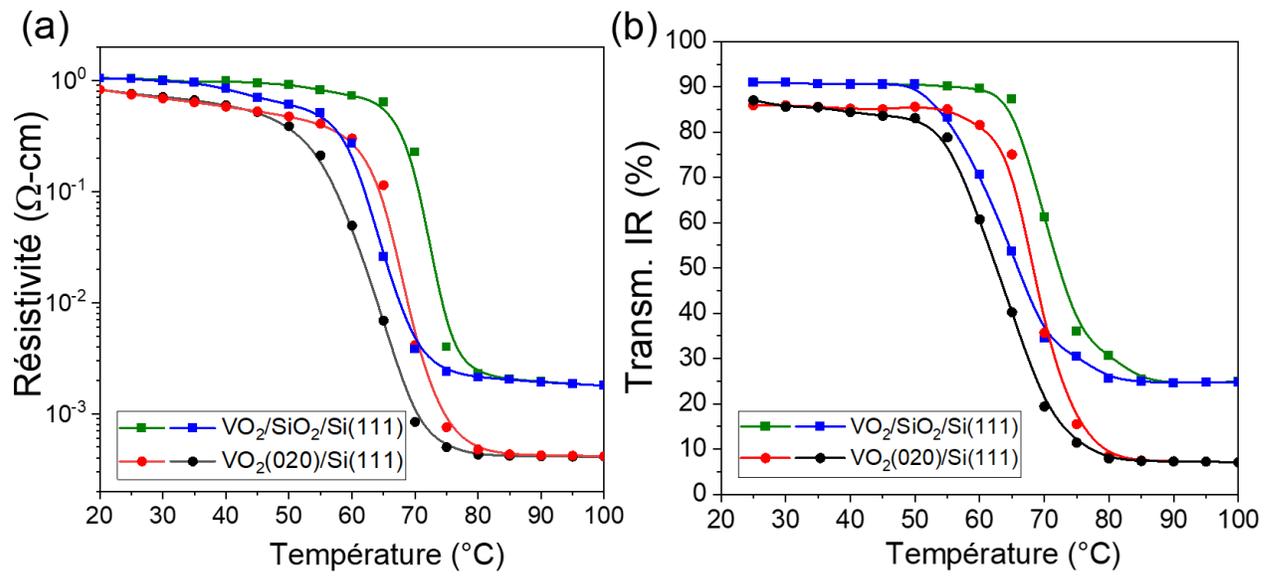


Figure 4-6: Résistivité (a) et transmittance optique (b) de la couche mince épitaxiée-texturée de VO₂(020) /Si (111) et de la couche mince polycristalline de VO₂/SiO₂/Si.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif du présent mémoire était de développer de nouveaux procédés pour synthétiser par ablation laser des couches minces de VO₂ polycristallines dopées N à partir d'une cible de VN et des couches minces de VO₂ épitaxiées sur silicium à partir de l'oxydation de couches minces de VN. Dans la première partie, l'effet du dopage à l'azote sur les propriétés de la transition isolant-métal des couches minces de VO₂ a été étudié. Les couches minces de VO₂ dopé N sont obtenues par ablation laser en utilisant une approche innovante basée sur l'utilisation d'une cible de VN et un contrôle minutieux de la pression d'oxygène dans la chambre de croissance. Les analyses ERD montrent qu'un faible pourcentage d'azote, d'environ 0,7 % at. N est obtenu pour la couche mince déposée à une pression d'oxygène P_{O₂} = 3 mTorr. Les mesures de la résistivité et de la réflectance en fonction de la température montrent que la température de transition de ces couches minces de VO₂ dopé N est considérablement réduite (T_{IMT} ≈ 50 °C comparée à 68 °C de VO₂ non dopé). Cette diminution de T_{IMT} est accompagnée d'une faible réduction du contraste électrique et optique. Cette étude a aussi pu montrer que cette nouvelle méthode permet de synthétiser des couches minces de VO₂ dopé N de haute qualité cristalline, sans formation de phases « parasites » comparativement à la méthode chimique rapportée par Wan *et al.* [60]. Le dopage de VO₂ par des éléments non métalliques tels que l'azote ouvre de nouvelles opportunités pour l'intégration de ce matériau dans des dispositifs technologiques performants.

Dans la deuxième partie, nous avons développé avec succès une nouvelle approche pour épitaxier le VO₂ sur Si en utilisant un procédé de couche tampon *in-situ*. Les couches minces de VO₂ épitaxiées sont obtenues par oxydation d'une couche mince de VN épitaxié. La croissance épitaxiale de VN sur Si est obtenue par la formation *in-situ* d'une couche d'adaptation interfaciale de V₂N. La croissance interfaciale et les propriétés épitaxiales de VN et de VO₂ ont été examinées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission et spectroscopie Raman. La formation de la phase hexagonale de V₂N est confirmée par la présence des pics DRX appartenant à l'orientation (200) du V₂N. Cette phase interfaciale est clairement observée dans l'image MET à fort grossissement en coupe transversale. L'oxydation des couches minces de VN en couches minces de VO₂ est confirmée par l'occurrence des spectres DRX et Raman correspondant à chaque phase. L'épitaxie de VN et de VO₂ sur les couches hexagonales de V₂N est mise en évidence par le spectre DRX en mode φ -scan qui montre six pics symétriques apparaissant avec des intervalles

azimutaux de 60° . Les propriétés de la transition isolant-métal des couches minces de VO_2 épitaxiées ont été évaluées et comparées à celles des couches minces polycristallines. Un gain dans la variation de la résistivité d'environ 30 % est observé par rapport aux couches minces polycristallines de VO_2 d'épaisseur similaire. Une transition optique nette est également observée avec une grande variation du contraste optique $\Delta A \approx 80\%$ par rapport à celle de la couche mince polycristalline où $\Delta A \approx 68\%$. Ces résultats représentent une stratégie prometteuse pour fabriquer des couches minces de VO_2 épitaxiées sur Si et pour améliorer ses propriétés électriques et optiques en contrôlant la phase interfaciale V_2N . Comme perspective du présent travail, il serait intéressant d'étudier la variation de l'épaisseur de la couche mince de VO_2 en fonction du temps d'oxydation du VN et son influence sur ses propriétés électriques et optiques. De même, il serait aussi important d'étudier les propriétés de la phase interfaciale V_2N afin de contrôler davantage les propriétés du VO_2 épitaxié selon l'application technologique envisagée.

6. RÉFÉRENCES

- [1] A. Sommerfeld, « Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik », p. 32.
- [2] J. Givernaud *et al.*, « Microwave Power Limiting Devices Based on the Semiconductor–Metal Transition in Vanadium–Dioxide Thin Films », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 58, n° 9, p. 2352-2361, sept. 2010, doi: 10.1109/TMTT.2010.2057172.
- [3] Z. Yang, C. Ko, et S. Ramanathan, « Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, n°1, p. 337-367, août 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100347.
- [4] T. Favaloro *et al.*, « Direct Observation of Nanoscale Peltier and Joule Effects at Metal–Insulator Domain Walls in Vanadium Dioxide Nanobeams », *Nano Lett.*, vol. 14, n° 5, p. 2394-2400, mai 2014, doi: 10.1021/nl500042x.
- [5] G. Stefanovich, A. Pergament, et D. Stefanovich, « Electrical switching and Mott transition in VO₂ », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, n° 41, p. 8837-8845, oct. 2000, doi: 10.1088/0953-8984/12/41/310.
- [6] S. Lysenko, A. J. Rua, V. Vikhnin, J. Jimenez, F. Fernandez, et H. Liu, « Light-induced ultrafast phase transitions in VO₂ thin film », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 15, p. 5512-5515, mai 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.12.137.
- [7] T. J. Huffman *et al.*, « Modification of electronic structure in compressively strained vanadium dioxide films », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 20, p. 205140, mai 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.205140.
- [8] H. A. Wriedt, « The O-V (Oxygen-Vanadium) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 10, n° 3, p. 271-277, juin 1989, doi: 10.1007/BF02877512.
- [9] J. S. BROCKMAN, « Electric field-induced conductivity switching in vanadium sesquioxide nanostructures », Stanford University.

- [10] K. S. Heidelberg, « The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach », *Ann Phys*, p. 53, 2002.
- [11] J. B. Goodenough, « The two components of the crystallographic transition in VO₂ », *J. Solid State Chem.*, vol. 3, n° 4, p. 490-500, nov. 1971, doi: 10.1016/0022-4596(71)90091-0.
- [12] S. Ramanathan, *Thin film metal-oxides*, Springer New York Dordrecht Heidelberg London. London, 2010.
- [13] F. J. Morin, « Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 3, n° 1, p. 34-36, juill. 1959, doi: 10.1103/PhysRevLett.3.34.
- [14] P. R. E., *Quantum theory of Solids*, Clarendon Press. 1965.
- [15] P. W. Anderson, « Absence of Diffusion in Certain Random Lattices », *Phys. Rev.*, vol. 109, n° 5, p. 1492-1505, mars 1958, doi: 10.1103/PhysRev.109.1492.
- [16] B.-J. Kim *et al.*, « Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in VO₂ and programmable critical temperature sensor », *Appl Phys Lett*, p. 4.
- [17] C. Weber, D. D. O'Regan, N. D. M. Hine, M. C. Payne, G. Kotliar, et P. B. Littlewood, « Vanadium Dioxide: A Peierls-Mott Insulator Stable against Disorder », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 25, p. 256402, juin 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.256402.
- [18] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, et P. B. Allen, « VO₂: Peierls or Mott-Hubbard A view from band theory », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, n° 21, p. 3389-3392, mai 1994, doi: 10.1103/PhysRevLett.72.3389.
- [19] B. Chen, D. Yang, P. A. Charpentier, et M. Zeman, « Al³⁺-doped vanadium dioxide thin films deposited by PLD », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 9, p. 1550-1554, sept. 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2009.04.005.
- [20] B. L. Brown *et al.*, « Electrical and optical characterization of the metal-insulator transition temperature in Cr-doped VO₂ thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 17, p. 173704, mai 2013, doi: 10.1063/1.4803551.

- [21] F. Bbteille, R. Morineau, J. Livage, et M. Nagano, « SWITCHING PROPERTIES OF $V_{1-x}Ti_xO_2$ THIN FILMS DEPOSITED FROM ALKOXIDES », vol. 32, n° 8, p. 9.
- [22] T. E. Phillips, R. A. Murphy, et T. O. Poehler, « Electrical studies of reactively sputtered Fe-doped VO_2 thin films », *Mater. Res. Bull.*, vol. 22, n°8, p. 1113-1123, août 1987, doi: 10.1016/0025-5408(87)90241-8.
- [23] Y. Wu *et al.*, « A novel route to realize controllable phases in an aluminum Al^{3+} doped VO_2 system and the metal-insulator transition modulation », *Mater. Lett.*, vol. 127, p. 44-47, juill. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.04.094.
- [24] G. Villeneuve, « CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE DES PHASES $V_{1-x}Cr_xO_2$ », vol. 8, n°9, p. 11.
- [25] S.M.Babulanam, T.S.Eriksson, G.A.Niklasson, et C.G.Granqvist, « THERMOCHROMIC VO_2 FILMS FOR ENERGY-EFFICIENT WINDOWS », p. 17.
- [26] T. D. Manning, I. P. Parkin, R. J. H. Clark, D. Sheel, M. E. Pemble, et D. Vernadou, « Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium oxides », *J. Mater. Chem.*, vol. 12, n° 10, p. 2936-2939, sept. 2002, doi: 10.1039/b205427m.
- [27] G. Rampelberg, « Thin Film Synthesis of VO_2 and VN by Gas-Solid Reactions and Atomic Layer Deposition », p. 260.
- [28] M. Soltani et A. B. Kaye, « Properties and Applications of Thermochromic Vanadium Dioxide Smart Coatings », in *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Elsevier, 2015, p. 461-490. doi: 10.1016/B978-0-12-411467-8.00013-1.
- [29] M. E. A. Warwick et R. Binions, « Advances in thermochromic vanadium dioxide films », *J Mater Chem A*, vol. 2, n° 10, p. 3275-3292, 2014, doi: 10.1039/C3TA14124A.
- [30] M.-J. Lee *et al.*, « Two Series Oxide Resistors Applicable to High Speed and High Density Nonvolatile Memory », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 22, p. 3919-3923, nov. 2007, doi: 10.1002/adma.200700251.

- [31] I. P. Radu *et al.*, « Switching mechanism in two-terminal vanadium dioxide devices », *Nanotechnology*, vol. 26, n° 16, p. 165202, avr. 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/16/165202.
- [32] X. Chu, S. A. Barnett, M. S. Wong, et W. D. Sproul, « Reactive magnetron sputter deposition of polycrystalline vanadium nitride films », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 14, n° 6, p. 3124-3129, nov. 1996, doi: 10.1116/1.580180.
- [33] T. Suszko, W. Gulbiński, A. Urbanowicz, et W. Gulbiński, « Preferentially oriented vanadium nitride films deposited by magnetron sputtering », *Mater. Let.*, vol. 65, n° 14, p. 2146-2148, juill. 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.04.038.
- [34] A. Berendes *et al.*, « Vanadium Nitride Films Formed by Rapid Thermal Processing (RTP): Depth Profiles and Interface Reactions Studied by Complementary Analytical Techniques », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 629, n° 10, p. 1769-1777, sept. 2003, doi: 10.1002/zaac.200300128.
- [35] O. N. Carlson, J. F. Smith, et R. H. Nafziger, « The vanadium-nitrogen system: a review », *Metall. Trans. A*, vol. 17, n° 10, p. 1647-1656, oct. 1986, doi: 10.1007/BF02817263.
- [36] A. Salemi, « Low Temperature Epitaxy Growth and Kinetic Modeling of SiGe for BiCMOS Application », 2011, doi: 10.13140/RG.2.1.5040.6246.
- [37] J. Narayan, « Recent progress in thin film epitaxy across the misfit scale (2011 Acta GolMedal Paper) », *Acta Mater.*, vol. 61, n° 8, p. 2703-2724, mai 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.09.070.
- [38] J. Narayan et B. C. Larson, « Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth », *J. Appl. Phys.*, vol. 93, n° 1, p. 278-285, janv. 2003, doi: 10.1063/1.1528301.
- [39] Y. Zhao *et al.*, « Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO₂ thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 5, p. 053533, mars 2012, doi: 10.1063/1.3692391.
- [40] R. Molaei, M. R. Bayati, et J. Narayan, « Thin film epitaxy and near bulk semiconductor to metal transition in VO₂/NiO/YSZ/Si(001) heterostructures », *J. Mater. Res.*, vol. 27, n° 24, p. 3103-3109, déc. 2012, doi: 10.1557/jmr.2012.374.

- [41] R. Bayati, R. Molaei, F. Wu, J. Narayan, et S. Yarmolenko, « Dependence of Semiconductor to Metal Transition of VO₂ (011)/NiO{100}/MgO{100}/TiN{100}/Si{100} Heterostructures on Thin Film Epitaxy and Nature of Strain », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, n° 4, p. 1201-1208, avr. 2015, doi: 10.1111/jace.13454.
- [42] S. Chouteau, « Synthèse et caractérisation de couches minces de VO₂ et HfO₂ pour intégration aux régulateurs thermiques spatiaux SRD », p. 75.
- [43] S. Chouteau *et al.*, « Investigation of the metal-to-insulator transition of N-doped VO₂ (M1) thin films », *Appl Surf Sci*, vol. 554, p. 149661, juill. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149661.
- [44] DH Lowndes, DB Geohegan, AA Puzos, DP Norton, CM Rouleau, « Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition », *Science*, p. 898-903, 1996.
- [45] A. Gorbunoff, « The cross-beam pulsed laser deposition », présenté à Lasers and Applications in Science and Engineering, San Jose, CA, févr. 2006, p. 61060U. doi: 10.1117/12.657108.
- [46] N. Émond, « SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES DE VO₂ ET DE W_xV_{1-x}O₂ POUR DES APPLICATIONS DANS LES DOMAINES INFRAROUGE ET TÉRAHERTZ », p. 306.
- [47] R. Eason, Éd., *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007.
- [48] F. Kubel, W. Lengauer, K. Yvon, K. Knorr, et A. Junod, « Structural phase transition at 205 K in stoichiometric vanadium nitride », *Phys. Rev. B*, vol. 38, n° 18, p. 12908-12912, déc. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.38.12908.
- [49] A. B. Mei *et al.*, « Dynamic and structural stability of cubic vanadium nitride », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 5, p. 054101, févr. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.054101.
- [50] N. Fateh, G. A. Fontalvo, G. Gassner, et C. Mitterer, « The Beneficial Effect of High-Temperature Oxidation on the Tribological Behaviour of V and VN Coatings », *Tribol. Lett.*, vol. 28, n° 1, p. 1-7, août 2007, doi: 10.1007/s11249-007-9241-x.

- [51] S. Kumar, P. Kumar, A. Das, et C. Shakher Pathak, « Surface-Enhanced Raman Scattering: Introduction and Applications », in *Recent Advances in Nanophotonics - Fundamentals and Applications*, M. Kahrizi et P. A. Sohi, Éd. IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.92614.
- [52] N. Émond, A. Hendaoui, et M. Chaker, « Low resistivity $W_x V_{1-x} O_2$ -based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 14, p. 143507, oct. 2015, doi: 10.1063/1.4932954.
- [53] C. Wu *et al.*, « Hydrogen-Incorporation Stabilization of Metallic VO_2 (R) Phase to Room Temperature, Displaying Promising Low-Temperature Thermoelectric Effect », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 35, p. 13798-13801, sept. 2011, doi: 10.1021/ja203186f.
- [54] L. Dai *et al.*, « F doped VO_2 nanoparticles for thermochromic energy-saving foils with modified color and enhanced solar-heat shielding ability », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 28, p. 11723, 2013, doi: 10.1039/c3cp51359a.
- [55] 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, n° 24, p. 12837-12844, juin 2014, doi: 10.1021/jp502000s.
- [56] H.-T. Kim *et al.*, « Mechanism and observation of Mott transition in VO_2 -based two- and three-terminal devices », *New J. Phys.*, vol. 6, p. 52-52, mai 2004, doi: 10.1088/1367-2630/6/1/052.
- [57] S. Zhang, J. Y. Chou, et L. J. Lauhon, « Direct Correlation of Structural Domain Formation with the Metal Insulator Transition in a VO_2 Nanobeam », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 12, p. 4527-4532, déc. 2009, doi: 10.1021/nl9028973.
- [58] X. Yuan, W. Zhang, et P. Zhang, « Hole-lattice coupling and photoinduced insulator-metal transition in VO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 88, n°3, p. 035119, juill. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.035119.
- [59] J. Wan, Q. Ren, N. Wu, et Y. Gao, « Density functional theory study of M-doped (M = B, C, N, Mg, Al) VO_2 nanoparticles for thermochromic energy-saving foils », *J. Alloys Compd.*, vol. 662, p. 621-627, mars 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.12.100.

- [60] M. Wan *et al.*, « Observation of reduced phase transition temperature in N-doped thermochromic film of monoclinic VO₂ », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 410, p. 363-372, juill. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.138.
- [61] M. Soltani *et al.*, « Fabrication of stationary micro-optical shutter based on semiconductor-to-metallic phase transition of W-doped VO₂ active layer driven by an external voltage », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 26, n° 4, p. 763-767, juill. 2008, doi: 10.1116/1.2870227.
- [62] P. Anh Do, A. Hendaoui, E. Mortazy, M. Chaker, et A. Haché, « Vanadium dioxide spatial light modulator for applications beyond 1200nm », *Opt. Commun.*, vol. 288, p. 23-26, févr. 2013, doi: 10.1016/j.optcom.2012.09.073.
- [63] J. C. Parker, « Raman scattering from VO₂ single crystals: A study of the effects of surface oxidation », *Phys. Rev. B*, vol. 42, n° 5, p. 3164-3166, août 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.42.3164.
- [64] I. G. Madiba *et al.*, « Effects of gamma irradiations on reactive pulsed laser deposited vanadium dioxide thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 411, p. 271-278, juill. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.131.
- [65] J. Wang *et al.*, « Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanobelts », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 34, p. 12290-12297, sept. 2009, doi: 10.1021/ja903781h.
- [66] R. Asahi, « Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides », *Science*, vol. 293, n° 5528, p. 269-271, juill. 2001, doi: 10.1126/science.1061051.
- [67] R. Srivastava et L. L. Chase, « Raman Spectrum of Semiconducting and Metallic VO₂ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 27, n° 11, p. 727-730, sept. 1971, doi: 10.1103/PhysRevLett.27.727.
- [68] R. Basu, V. Srihari, M. Sardar, S. K. Srivastava, S. Bera, et S. Dhara, « Probing phase transition in VO₂ with the novel observation of low-frequency collective spin excitation », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 1977, févr. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-58813-x.

- [69] J. Tauc, R. Grigorovici, et A. Vancu, « Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium », *Phys. Status Solidi B*, vol. 15, n° 2, p. 627-637, 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.
- [70] S. S. Majid *et al.*, « Insulator-metal transitions in the T phase Cr doped and M1 phase undoped VO₂ thin films », *Phys. Rev. B*, vol. 98, n°7, p. 075152, août 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.075152.
- [71] C. Lu, T. Pan, M. Gao, et Y. Lin, « Raman spectra analysis of vanadium dioxide thin film deposited by polymer-assisted deposition method », in *2018 International Conference on Electronics Technology (ICET)*, Chengdu, mai 2018, p. 78-81. doi: 10.1109/ELTECH.2018.8401429.
- [72] D. Stroud, « Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material », *Phys. Rev. B*, vol. 12, n° 8, p. 3368-3373, oct. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.12.3368.
- [73] M. M. Qazilbash *et al.*, « Infrared spectroscopy and nano-imaging of the insulator-to-metal transition in vanadium dioxide », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 7, p. 075107, févr. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.075107.
- [74] V. Sh. Aliev, S. G. Bortnikov, et I. A. Badmaeva, « Anomalous large electrical capacitance of planar microstructures with vanadium dioxide films near the insulator-metal phase transition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 13, p. 132906, mars 2014, doi: 10.1063/1.4869125.
- [75] J. Rozen, R. Lopez, R. F. Haglund, et L. C. Feldman, « Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadiumdioxide films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 8, p. 081902, févr. 2006, doi: 10.1063/1.2175490.
- [76] Y.-C. Chang *et al.*, « Intrapulmonary Bronchogenic Cysts: Computed Tomography, Clinical and Histopathologic Correlations », *J. Formos. Med. Assoc.*, vol. 106, n° 1, p. 8-15, 2007, doi: 10.1016/S0929-6646(09)60210-2.
- [77] A. Sohn, T. Kanki, K. Sakai, H. Tanaka, et D. W. Kim, « Fractal Nature of Metallic and Insulating Domain Configurations in a VO₂ Thin Film Revealed by Kelvin Probe Force Microscopy », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, p. 10417, mai 2015, doi: 10.1038/srep10417.

- [78] C. Koughia *et al.*, « Topology of conductive clusters in sputtered high-quality VO₂ thin films on the brink of percolation threshold during insulator-to-metal and metal-to-insulator transitions », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, n° 6, p. 063401, déc. 2020, doi: 10.1116/6.0000443.
- [79] B. Zhi *et al.*, « Electric-Field-Modulated Nonvolatile Resistance Switching in VO₂ /PMN-PT(111) Heterostructures », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 7, p. 4603-4608, avr. 2014, doi: 10.1021/am405767q.
- [80] D. Ruzmetov, G. Gopalakrishnan, C. Ko, V. Narayanamurti, et S. Ramanathan, « Three-terminal field effect devices utilizing thin film vanadium oxide as the channel layer », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 11, p. 114516, juin 2010, doi: 10.1063/1.3408899.
- [81] N. Shukla *et al.*, « A steep-slope transistor based on abrupt electronic phase transition », *Nat. Commun.*, vol. 6, n° 1, p. 7812, nov. 2015, doi: 10.1038/ncomms8812.
- [82] S. Chen *et al.*, « A novel structural VO₂ micro-optical switch », *Opt. Quantum Electron.*, vol. 35, n° 15, p. 1351-1355, déc. 2003, doi: 10.1023/B:OQEL.0000009429.14136.3d.
- [83] Z. Yang et S. Ramanathan, « Breakthroughs in Photonics 2014: Phase Change Materials for Photonics », *IEEE Photonics J.*, vol.7, n°3, p.1-5, juin2015, doi: 10.1109/JPHOT.2015.2413594.
- [84] J. Jian, A. Chen, W. Zhang, et H. Wang, « Sharp semiconductor-to-metal transition of VO₂ thin films on glass substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 114, n° 24, p. 244301, déc. 2013, doi: 10.1063/1.4851655.
- [85] T.-H. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R. J. Narayan, et J. Narayan, « Semiconductor-metal transition characteristics of VO₂ thin films grown on c- and r-sapphire substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 5, p. 053514, mars 2010, doi: 10.1063/1.3327241.
- [86] Y. Muraoka et Z. Hiroi, « Metal–insulator transition of VO₂ thin films grown on TiO₂ (001) and (110) substrates », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 4, p. 583-585, janv. 2002, doi: 10.1063/1.1446215.

- [87] A. Bourret, A. Barski, J. L. Rouvière, G. Renaud, et A. Barbier, « Growth of aluminum nitride on (111) silicon: Microstructure and interface structure », *J. Appl. Phys.*, vol. 83, n° 4, p. 2003-2009, févr. 1998, doi: 10.1063/1.366929.
- [88] D. Zhu, D. J. Wallis, et C. J. Humphreys, « Prospects of III-nitride optoelectronics grown on Si », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 76, n° 10, p. 106501, oct. 2013, doi: 10.1088/0034-4885/76/10/106501.
- [89] W. Wang, H. Wang, W. Yang, Y. Zhu, et G. Li, « A new approach to epitaxially grow high-quality GaN films on Si substrates: the combination of MBE and PLD », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 24448, juill. 2016, doi: 10.1038/srep24448.
- [90] T. Slusar, J.-C. Cho, B.-J. Kim, S. J. Yun, et H.-T. Kim, « Epitaxial growth of higher transition-temperature VO₂ films on AlN/Si », *APL Mater.*, vol. 4, n° 2, p. 026101, févr. 2016, doi: 10.1063/1.4940901.
- [91] A. Gupta, R. Aggarwal, P. Gupta, T. Dutta, R. J. Narayan, et J. Narayan, « Semiconductor to metal transition characteristics of VO₂ thin films grown epitaxially on Si (001) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 11, p. 111915, sept. 2009, doi: 10.1063/1.3232241.
- [92] A. Moatti, R. Bayati, et J. Narayan, « Epitaxial growth of rutile TiO₂ thin films by oxidation of TiN/Si{100} heterostructure », *Acta Mater.*, vol. 103, p. 502-511, janv. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2015.10.022.
- [93] A. Vailionis, « Thin Film Scattering: Epitaxial Layers », p. 51.
- [94] A. C. García-Wong, « Oxidation of vanadium nitrides thin films: a novel method to form efficient thermochromic VO₂ ».