

CENTRE – ÉNERGIE, MATÉRIAUX ET TÉLÉCOMMUNICATION

**Synthèse et intégration de couches minces de dioxyde d'hafnium
pour la fabrication de radiateurs thermiques passifs dans les
satellites miniaturisés**

Par

Yitong JIANG

Mémoire présenté pour obtenir le grade de

Maître ès sciences, M.Sc.

Maîtrise en science de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation :

M. Fiorenzo VETRONE, président du jury et examinateur interne, INRS-EMT

M. Ricardo IZQUIERDO, examinateur externe, École de Technologie Supérieure (ETS)

M. Mohamed CHAKER, directeur de recherche, INRS-EMT

2024

© Yitong JIANG, 2024

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche, M. Mohamed CHAKER, de m'avoir permis d'effectuer une maîtrise au sein de son équipe de recherche, de découvrir un milieu de recherche enrichissant, et d'avoir fourni le support nécessaire pour me guider à progresser. Ses suggestions inspirantes et encourageantes m'accompagnaient tout au long de mes études, m'aidant à vaincre les challenges et à développer mes compétences.

Mes remerciements vont également aux personnels de recherche dans l'équipe de LMN, à M. Boris LE DROGOFF pour la gestion, l'arrangement de mes manipulations et pour les conseils de corrections de mon mémoire, à M. Étienne CHARETTE et M. Amine ZITOUNI pour les formations sur les appareils au laboratoire et la préparation des matériels essentiels. J'aimerais exprimer un grand merci à eux pour leurs soutiens techniques à mes manipulations expérimentales.

Je voudrais remercier M. Christophe CHABANIER qui m'a beaucoup assisté non seulement pour les manipulations sur les outils de caractérisations DRX et XPS, mais également aux solutions dédiées à résoudre les problèmes expérimentaux. Je tiens également à remercier M. Catalin HARNAGEA pour son aide pour les mesures EDX.

J'aimerais remercier M. Bill BALOUKAS, associé de recherche de l'équipe LARFIS à Polytechnique Montréal, qui m'a donné énormément d'assistances sur les mesures ellipsométriques dans l'infrarouge et sur les modélisations des données permettant d'extraire les propriétés optiques des couches minces.

Finalement, j'exprime mes remerciements à mes amis de l'INRS, avec qui j'ai passé les pauses-déjeuner, des soirées et les sorties en pleines découvertes. Les temps heureux et leur enthousiasme constituent de beaux souvenirs de cette maîtrise.

RÉSUMÉ

Mots-clés : Radiateurs thermiques intelligents, Dioxyde d'hafnium, Dioxyde de vanadium, Couche mince, Pulvérisation, Caractérisation microstructurale et optique

Pour contrôler la température à l'intérieur des satellites miniaturisés, une solution prometteuse serait d'utiliser des radiateurs thermiques intelligents (SRD) en mettant à profit les propriétés thermochromiques du dioxyde de vanadium (VO_2). Ces SRD consistent en un substrat réfléchissant sur lequel on dépose une couche mince diélectrique (autour de $1 \mu\text{m}$) tel que le dioxyde de silicium (SiO_2) et une couche mince de VO_2 de quelques dizaines de nanomètres. L'objectif de ce projet de recherche est de remplacer le SiO_2 par le dioxyde d'hafnium (HfO_2) en raison de sa transmission élevée dans le domaine infrarouge ($2.5 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$) dans le but d'améliorer les performances des SRD. Dans ce travail, après avoir optimisé la microstructure et les propriétés optiques du HfO_2 , nous avons développé un procédé de micro-fabrication des SRD en utilisant uniquement la technique de pulvérisation pour la synthèse des couches de HfO_2 et VO_2 ouvrant ainsi la porte à leur fabrication sur de grandes surfaces. Des simulations numériques des performances optiques des SRD ont été par la suite entreprises pour définir les épaisseurs optimales des couches de HfO_2 et VO_2 . Cela nous a permis de fabriquer des SRD de très haute performance pour les applications spatiales.

ABSTRACT

Keywords: Smart radiators devices, Hafnium dioxide, Vanadium dioxide, Thin films, Sputtering, Microstructural and optical characterization

In order to control the temperature inside miniaturized satellites, a promising solution would be to use smart radiators devices (SRD) by taking advantage of the thermochromic properties of vanadium dioxide (VO_2). These SRD consist of a reflective substrate on which a thin film (about 1 μm -thick) of a dielectric material such as silicon dioxide (SiO_2) and a thin VO_2 film of a few tens of nanometers are deposited. The objective of this research project is to replace the SiO_2 thin film with hafnium dioxide (HfO_2) thanks to its high transmission in the infrared range (2.5 μm to 25 μm), with the aim of improving the performance of SRD. In this work, after optimizing the microstructure and optical properties of HfO_2 , we have developed a process for micro-manufacturing SRD using only the sputtering technique for the synthesis of both HfO_2 and VO_2 layers, thus opening the door to their manufacture on large surfaces. Numerical simulations of the optical performance of the SRD were then undertaken to define the optimal thicknesses of the HfO_2 and VO_2 layers. This has allowed us to manufacture very high performance SRD for space applications.

Table des matières

Liste des tableaux.....	8
Liste des figures.....	9
Liste des abréviations	13
Chapitre 1 - Introduction.....	14
1.1 Contexte.....	14
1.2 Dioxyde d'hafnium.....	14
1.3 Méthodes de synthèse de couches minces de dioxyde d'hafnium.....	16
1.3.1 Synthèse de couches minces de dioxyde d'hafnium.....	16
1.3 Applications.....	17
1.3.1 Radiateurs thermiques intelligents : Structure et principe de fonctionnement	17
1.4 Plan du projet de maîtrise.....	20
Chapitre 2 - Méthodes expérimentales.....	22
2.1 Méthodes de synthèse des couches minces	22
2.1.1 Pulvérisation cathodique.....	22
2.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.....	26
2.1.3 Dépôt par ablation laser	26
2.2 Techniques et outils de caractérisation.....	28
2.2.1 Microscope électronique à balayage	28
2.2.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	28
2.2.3 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X.....	29
2.2.4 Diffractométrie de rayons X	30
2.2.5 Mesure 4-pointes.....	31
2.2.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	32
2.2.7 Ellipsométrie.....	33
2.3 Choix et propriétés des substrats utilisés	34

2.3.1 Silicium.....	34
2.3.2 Quartz	35
2.3.3 Alliage d'aluminium 3003-H14.....	35
2.3.4 Nettoyage et polissage des substrats	36
Chapitre 3 - Synthèse de couches minces de dioxyde d'hafnium.....	38
3.1 Dépôt de couches minces d'hafnium avec recuit sous oxygène	38
3.1.1 Dépôt de couches minces d'hafnium	38
3.1.2 Oxydation par recuit thermique.....	41
3.2 Dépôt de couches minces de dioxyde d'hafnium par pulvérisation	45
3.2.1 Pulvérisation réactive d'une cible de Hf sous atmosphère d'oxygène.	45
3.2.2 Pulvérisation d'une cible de HfO ₂ sous atmosphère inerte.....	48
3.2.3 Propriétés optiques des films de HfO ₂ synthétisés par pulvérisation réactive et par pulvérisation sous atmosphère inerte	52
3.2.4 Conclusion	54
Chapitre 4 - Fabrication et caractérisations de radiateurs thermiques intelligents	56
4.1 Simulation des performances des dispositifs SRD.....	56
4.2 Procédés de fabrication des dispositifs SRD	61
4.2.1 Dépôt de la couche de cavité	61
4.2.2 Synthèse de couches minces de dioxyde de vanadium.....	61
4.2.3 Recuits de couches minces de nitrure de vanadium	62
4.2.3.1 Étude de l'influence de la température de recuit	62
4.2.3.2 Étude de l'influence de la pression de recuit.....	63
4.2.3.3 Étude de l'influence du temps de recuit	63
4.3 Performances optiques des dispositifs de radiateurs intelligents (SRD)	67
4.4 Conclusion	69
Chapitre 5 - Conclusions et perspective	70

Bibliographie74

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Croissance des épaisseurs de couches d'hafnium après recuit (épaisseur initiale de 1000 nm)	42
Tableau 3.2	Les résultats des largeurs à mi-hauteur et la taille des cristallites des films de HfO_2 de 200 nm déposées à 230°C, 200 W à pressions d'argon différentes	50
Tableau 4.1	Pressions d'oxygène étudiées pour les couches minces de VN de 20 nm sur 900 nm HfO_2/Al dans le système de pulvérisation et les résultats des mesures 4-pointes correspondants.....	62
Tableau 4.2	Temps de recuit étudiés pour les couches minces de VN sur 900 nm HfO_2/Al dans le système de pulvérisation et les résultats des mesures 4-pointes correspondants	62
Tableau 4.3	Température de transition des couches minces de VO_2 de 30 nm obtenues par PLD et par recuit de VN sur 900 nm HfO_2/Al	64

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Les structures cristallographiques du dioxyde d'hafnium.....	15
Figure 1.2	Les radiations externes que les satellites peuvent recevoir dans l'espace.....	18
Figure 1.3	Les deux états principaux de SRD.....	19
Figure 1.4	(a) Les spectres de réflectance des échantillons de couches minces de SiO ₂ et HfO ₂ déposées respectivement par PECVD et pulvérisation au magnétron sur les substrats d'alliage d'aluminium utilisés pendant ma maîtrise ; (b) Les résultats des valeurs d'émissivité de ces deux échantillons.....	20
Figure 2.1	Schéma du principe de dépôt par pulvérisation cathodique au magnétron, image extraite du site d'internet de Semicore Equipment, Inc.....	23
Figure 2.2	Diagramme de Thornton.....	23
Figure 2.3	Calibration de température dans le système de pulvérisation pour le substrat d'alliages d'aluminium poli de 4 cm x 4 cm (en bleu), le substrat de quartz de 1 pouce x 1 pouce, (en rouge) et celui de silicium.....	25
Figure 2.4	Schéma du principe du dépôt par ablation laser.....	27
Figure 2.5	Principe de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Bruker QUANTAX).....	28
Figure 2.6	Principe de la diffractométrie de rayons X, les points noirs représentent les atomes structurés en réseau cristallin, θ est l'angle entre les faisceaux de rayon X incidents et le plan cristallin, d la distance inter-réticulaire entre les deux plans voisins.....	30
Figure 2.7	Schéma du principe de fonctionnement de la mesure 4 pointes à égale distance, Ossila	31
Figure 2.8	Schéma du principe de FTIR avec l'interféromètre de Michelson, image adaptée.....	32
Figure 2.9	Structure cristallographique du réseau atomique de silicium, les boules grises sont les atomes de silicium, source public.....	34
Figure 3.1	Les images MEB d'une couche d'hafnium de 1 μm déposé par la pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium (a) image en section (b) image de la surface	39

Figure 3.2	Résultat de la mesure DRX pour la couche d'hafnium de 1 μm . Les plans cristallins sont indexés.....	39
Figure 3.3	Spectres XPS (a) avant et après un décapage ionique de 10 minutes pour la couche d'hafnium de 1 μm déposé sur du silicium au niveau d'énergie atomique 4f.....	40
Figure 3.4	Les images MEB des couches d'hafnium de 1 μm sur un substrat de silicium, (a) après recuit de 7h; (b) après recuit de 15h; (c) après recuit de 24h.....	41
Figure 3.5	Résultats des mesures DRX pour les couches d'hafnium de 1 μm recuites à 500°C, 1000 sccm O ₂ , avec un temps de recuit de 7h, 10h, 15 et 24h. Les plans cristallins de Hf et HfO ₂ sont indexés.....	43
Figure 3.6	L'image MEB de la section transversale pour les mesures EDX de la couche d'hafnium recuit à 500°C, 1000 sccm, pendant 24h.....	44
Figure 3.7	Les résultats des mesures EDX en coupe de la couche d'hafnium recuit à 500°C, 1000 sccm, pendant 24h, (a) (b) (c) sont les trois zones d'analyse avec les spectres correspondants et les pourcentages atomiques des éléments Hf, O et Si.....	44
Figure 3.8	Images en section transversale au MEB des couches de 1 μm déposé sous quantités différentes de O ₂ par la pulvérisation cathodique. (a) Couche déposée à 5% O ₂ ; (b) 4% O ₂	46
Figure 3.9	Les résultats des mesures DRX des couches déposées sous flux d'oxygène. Les plan cristallins HfO ₂ sont indexés.....	46
Figure 3.10	Résultats XPS des couches de HfO _x déposées par pulvérisation cathodique à 230°C, 300 W, 4 mtorr avec un ratio O ₂ /Ar de 4% (a) O 1s ; (b) Hf 4f et 5% (c) O 1s ; (d) Hf 4f.....	47
Figure 3.11	Les résultats EDX de la couche de HfO _x déposée à 230°C, 4 mTorr, 4% O ₂ /Ar...	48
Figure 3.12	Images en section transversale au MEB des couches de HfO ₂ de 200 nm déposées à 200 Watts, 320°C sous pressions d'argon différentes à partir d'une cible de HfO ₂ par la pulvérisation cathodique au magnétron.....	49
Figure 3.13	Les résultats des mesures DRX des couches de HfO ₂ de 200 nm déposées à 200 Watts, 230°C sous pressions d'argon différentes par pulvérisation au magnétron.....	50
Figure 3.14	(a) Image EDX d'une section transversale d'une couche de HfO ₂ de 1 μm déposée par pulvérisation au magnétron à 200 Watts, 230 °C et 2 mTorr Ar et (b) (c) (d) les zones d'analyse.....	51

Figure 3.15	(a) Les parties réelles n et (b) les coefficients d'extinction k de l'indice de réfraction des films de HfO_2 de 1 μm déposés par pulvérisation réactive ou pulvérisation sous atmosphère inerte sur les substrats de silicium.....	52
Figure 3.16	Les spectres de réflectance obtenus par FTIR en fonction de la longueur d'onde de mesure pour les films de HfO_2 de 1 μm déposé par deux méthodes de pulvérisation différentes sur les substrats d'alliage d'aluminium polis.....	53
Figure 4.1	Le schéma représentatif de la structure d'un SRD en couches minces.....	55
Figure 4.2	Les indices de réfraction et les coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge (a) du substrat d'alliage d'aluminium poli et (b) de la couche de VO_2 de 30 nm obtenue par le recuit de VN sur HfO_2/Al en utilisant les conditions optimisées dans le système de pulvérisation.....	56
Figure 4.3	(a) Modélisations des données ellipsométriques et (b) la partie réelle/imaginaire de l'indice de réfraction d'une couche de HfO_2 dont l'épaisseur était de 1 μm déposée par pulvérisation au magnétron sur un substrat d'aluminium poli.....	57
Figure 4.4	Les émissivités calculées à l'aide des réflectances modélisées (a) des dispositifs SRD de SiO_2 ayant une couche de VO_2 de 30 nm en fonction de l'épaisseur de SiO_2 ; (b) des dispositifs SRD de HfO_2 ayant une couche de VO_2 de 30 nm en fonction de l'épaisseur de HfO_2	58
Figure 4.5	Les émissivités calculées à l'aide des réflectances modélisées (a) des dispositifs SRD ayant une couche de SiO_2 de 1300 nm en fonction de l'épaisseur de VO_2 et (b) des dispositifs SRD ayant une couche de HfO_2 de 900 nm en fonction de l'épaisseur de VO_2	59
Figure 4.6	Les mesures DRX en incidence rasante ($\omega = 1^\circ$) d'un échantillon de SRD en $\text{Al}/\text{VO}_2/\text{HfO}_2$ avec les épaisseurs optimales. Les pics de diffraction de HfO_2 sont indexés en étoiles.....	63
Figure 4.7	Les résistivités d'un film de VO_2 de 30 nm déposé par PLD sur 900 nm HfO_2 déposée sur le substrat d'alliage d'aluminium et d'un film de VN de 20 nm sur 900 nm HfO_2 déposée sur le substrat d'alliage d'aluminium qui a été recuit à 440°C , 60 mtorr (pression d'oxygène) et 1 h dans le système de pulvérisation.....	64
Figure 4.8	Images en section transversale au MEB (a) d'un échantillon composé d'une couche de VN de 20 nm déposée par pulvérisation sur un substrat de silicium et (b) de cet échantillon recuit qui s'est transformé en VO_2 dans le système de pulvérisation à conditions optimales.....	65

Figure 4.9	Spectres de réflectance en FTIR à 20°C et 100°C des échantillons de SRD en (a) SiO ₂ et (b) HfO ₂ obtenus après le dépôt de VO ₂ dans le système de PLD dont les épaisseurs des couches ont été optimisées.....	66
Figure 4.10	Les spectres de réflectance en FTIR à 20°C et 100°C des dispositifs SRD à base de (a) VO ₂ /HfO ₂ /Al obtenu après le dépôt de VO ₂ par PLD; (b) VO ₂ /HfO ₂ /Al obtenu par recuit dans le système de pulvérisation, dont les épaisseurs des couches ont été optimisées.....	67

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ALD	Atomic layer deposition
DRX	Diffraction des rayons X
EDX ou EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
Hf	Hafnium
HfO ₂	Dioxyde d'hafnium
LMN	Laboratoire de micro- et nano-fabrication
MEB	Microscope électronique à balayage
MIT	Metal-isolant transition pour transition métal-isolant
ODM	Ordre de magnitude
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PLD	Dépôt par ablation laser
SRD	Smart radiator device pour radiateur thermique intelligent
SiO ₂	Dioxyde de silicium
VO ₂	Dioxyde de vanadium
VN	Nitride de vanadium
XPS	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte

Les matériaux, en particulier les matériaux avancés, constituent le fondement de la prospérité de l'industrie et de la société moderne. Les matériaux avancés, tels que les matériaux en couches minces, sont conçus pour avoir de nouvelles propriétés ou de propriétés améliorées et des performances supérieures à celles des matériaux conventionnels. Ces matériaux révolutionnent un éventail de technologies en pleine évolution, avec un potentiel avéré et un grand impact sur des domaines tels que l'énergie, les communications, les sciences de la vie et les soins de santé, les cosmétiques, l'alimentation et les biens de consommation. Ces travaux de maîtrise s'inscrivent dans cette perspective, visant l'intégration de matériaux en couches minces dans des dispositifs aérospatiaux. La nécessité de maintenir une température d'opération modérée dans les satellites miniaturisés nous a amenés à étudier des matériaux à l'échelle nanométrique impliqués dans la fabrication d'un dispositif aérospatial, le radiateur thermique intelligent (SRD). L'objectif d'améliorer les performances de tels dispositifs nous a en particulier conduits à étudier un matériau innovant dans le domaine aérospatial, soit le dioxyde d'hafnium.

1.2 Dioxyde d'hafnium

L'hafnium (Hf) a été découvert et nommé en 1923 par D. Coster et G. Hevesy [1] pendant leur recherche sur les minéraux à base de zirconium (Zr) par la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). À la suite de cette découverte, J. A. M. Van Liempt [2] a découvert l'existence du dioxyde d'hafnium (HfO_2) pendant son processus de fabrication de filaments de tungstène. Au milieu du 20^e siècle, des chercheurs ont essayé d'extraire l'hafnium à partir des minéraux de Zr et ils ont retrouvé la présence de HfO_2 à travers diverses réactions chimiques [3-5]. Cet oxyde se présente sous la forme solide à condition ambiante (1 atmosphère, 20°C) et se cristallise en haute température à 325°C [6].

Le dioxyde d'hafnium possède plusieurs types de réseau atomique sous forme cristalline. Il peut se cristalliser dans la phase monoclinique, orthorhombique, tétragonale ou cubique. Les données

cristallographiques de HfO_2 sous forme monoclinique ont été révélées par S.Geller et E.Corenzwit en 1953 [7]. La phase monoclinique de HfO_2 est celle qui est la plus stable tandis que le HfO_2 se transforme en structure tétragonale à 1973 Kelvins (K) et en phase cubique à 2773 K [8]. Par ailleurs, le HfO_2 se met à adopter une phase orthorhombique anti-polaire quand la pression est augmentée jusqu'à 4 giga-pascals (GPa) [9]. Cette phase ne devient prédominante qu'au-dessus de 10 GPa. De plus, une fois que la pression atteint 14.5 GPa, la phase orthorhombique devient non-polaire [10]. Ces changements de phase sont également dépendants de la température (voir Figure 1.1). Le HfO_2 possède également une phase orthorhombique $Pca2_1$ démontrant de la ferroélectricité (voir 1.2.2), découverte en 2011 [11].

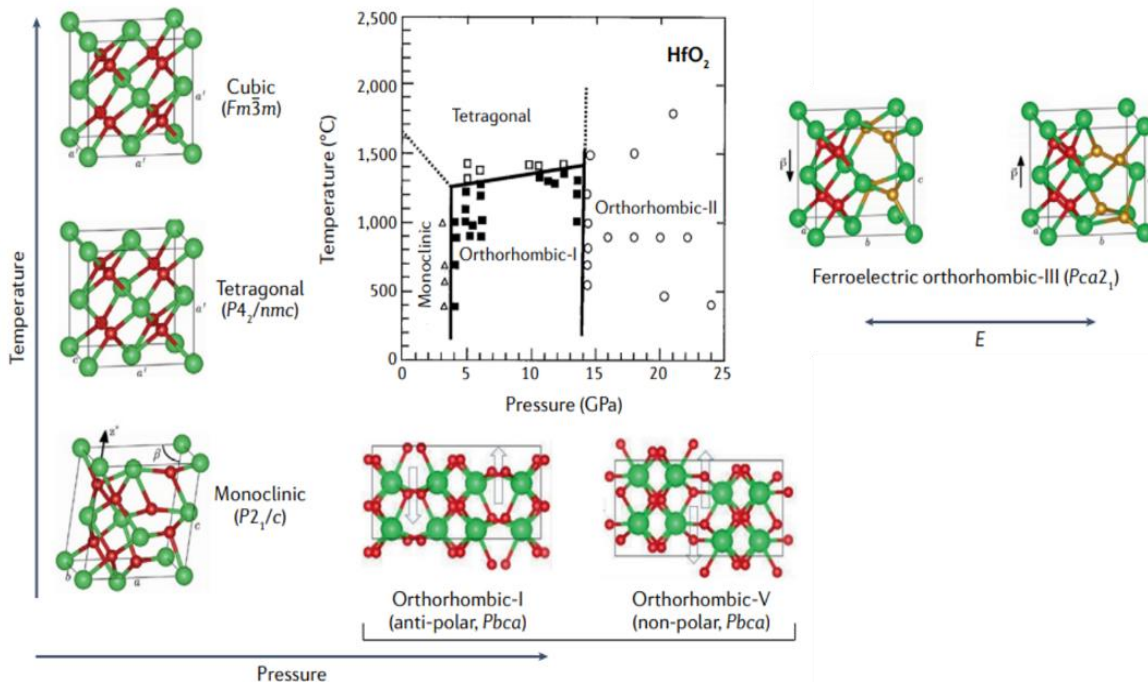


Figure 1.1 – Les structures cristallographiques du dioxyde d'hafnium [9][10], les boules vertes représentent les atomes d'hafnium tandis que les boules rouges représentent les atomes d'oxygène.

Le dioxyde d'hafnium est stable chimiquement et il est insoluble dans l'eau et les solvants organiques [12]. En termes de propriétés électriques, il s'agit d'un isolant électrique ayant une largeur de bande interdite de 5.3 électron-volts (eV) à 5.6 eV [13]. Cette largeur de bande représente l'énergie à fournir aux électrons pour passer de la bande de valence à la bande de conduction dans laquelle ils sont libres de se déplacer comme porteurs de charge pour conduire

le courant électrique. Le HfO_2 dispose également d'une grande permittivité (κ) de l'ordre de 25, beaucoup plus élevée que celle de dioxyde de silicium ($\kappa_{\text{SiO}_2} = 3.9$) [8]. Grâce à cette propriété, le dioxyde d'hafnium est dorénavant employé dans l'industrie des semi-conducteurs en tant que matériau diélectrique comme couche de grille dans les transistors en remplacement du dioxyde de silicium [14-16]. De plus, le HfO_2 est également utilisé comme matériau diélectrique à haute- κ dans les condensateurs *Mémoire vive dynamique* (ou DRAM pour Dynamic Random Access Memory) et dans les transistors à effet de champ à grille métal-oxyde (ou MOSFET pour Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) [17-18]. En raison de son point de fusion très élevé (autour de 2800°C), on retrouve également le HfO_2 comme matériau réfractaire dans les thermocouples [19]. De par ses propriétés optiques, soit transparent aux longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 2100 nm [20], le HfO_2 est couramment utilisé comme revêtement optique pour les fenêtres éco-énergétiques [21] ou anti-reflets [22]. En raison également de sa faible absorption dans le domaine infrarouge (IR), des films de dioxyde d'hafnium ont également été employés dans des structures de matériaux en multicouches pour le refroidissement passif des bâtiments [23-24]. Ces progrès récents en matière de refroidissement radiatif passif révèlent le potentiel des films de HfO_2 pour des applications de radiateurs thermiques « intelligents » dans le refroidissement passif de satellites miniaturisés et à constituer l'objectif majeur de ce travail de maîtrise.

1.3 Méthodes de synthèse de couches minces de dioxyde d'hafnium

1.3.1 Synthèse de couches minces de dioxyde d'hafnium

Dans le domaine de matériaux en couches minces, les épaisseurs de ces revêtements varient typiquement de l'ordre de quelques couches atomiques jusqu'à quelques dizaines de micromètres. Différentes méthodes physiques ou chimiques de synthèse existent pour faire croître les couches minces. Ces méthodes de synthèse visent le contrôle de la stœchiométrie, de l'épaisseur et de la structure atomique des couches formées afin de contrôler les propriétés physiques (mécaniques, optique, électrique, etc) de ces films.

Plusieurs méthodes de dépôt existent pour la synthèse de couches minces de HfO_2 . Des couches minces de HfO_2 en état amorphe peuvent être obtenues par pulvérisation cathodique ou ALD (Atomic Layer Deposition) à température ambiante [25-26]. L'état amorphe ne présente aucune

structure, car les atomes ne sont pas disposés de manière ordonnée alors qu'à l'inverse une structure polycristalline se compose de plusieurs cristallites ou grains (domaines microscopiques de cristal) de taille et d'orientation distinctes. La structure polycristalline de HfO_2 peut être formée lors du refroidissement de ce matériau après les dépôts de couches minces par pulvérisation ou ALD au-dessus de 200°C [25-28]. En pulvérisation cathodique, les conditions de dépôt, telles que la puissance employée [29], le ratio de l'argon (Ar)/l'oxygène (O_2) [30] et la température du substrat [31], peuvent être modifiées afin d'améliorer les propriétés électriques, mais très peu d'études existent sur les propriétés optiques de ces couches minces de HfO_2 dans le domaine infrarouge. Le dépôt par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) a été utilisé pour étudier l'influence de défauts d'oxygène sur les propriétés électriques de HfO_2 épitaxié (mono-cristal) sur saphir [32-33] tandis que l'évaporation de faisceau d'électrons a été suivie par un post-traitement de recuit thermique pour pouvoir cristalliser les couches de HfO_2 [34]. Finalement, l'ablation laser (ou PLD pour Pulsed Laser Deposition) est largement utilisée en R&D dans la fabrication de couches minces de HfO_2 polycristallin ou épitaxié pour la fabrication de dispositifs en microélectroniques [35-36].

1.3 Applications

1.3.1 Radiateurs thermiques intelligents : Structure et principe de fonctionnement

Les systèmes aérospatiaux comme les satellites miniaturisés sont soumis à des changements extrêmes de température dans l'espace [37]. Le contrôle thermique des composants embarqués (comme l'électronique) est donc crucial pour maintenir la température autour de la température de fonctionnement [38] (typiquement entre -10°C et 30°C) et éviter les dysfonctionnements en cas de chauffage ou de refroidissement excessif. À l'heure actuelle, seules les technologies thermiques matures telles que les persiennes mécaniques [39], les radiateurs ou les refroidisseurs thermoélectriques [40] sont considérées comme suffisamment fiables pour être utilisées dans la majorité des systèmes de contrôle thermique. Cependant, du fait de leur masse importante, de leur forte consommation électrique et de la difficulté à passer à de très petites tailles, ces technologies ne sont pas adaptées aux satellites miniaturisés. Par conséquent, de nouvelles technologies et architectures de contrôle thermique qui s'intégreraient bien aux systèmes miniaturisés sont nécessaires [41]. Dans le vide spatial, les échanges thermiques entre

le satellite et son environnement sont principalement régis par l'équilibre des rayonnements absorbés et émis. La température du satellite est augmentée par la chaleur absorbée sur sa surface externe en raison de l'absorption solaire et elle est diminuée par la chaleur rayonnée vers l'espace en raison de l'émissivité thermique (ϵ) (voir Figure 1.2). Par conséquent, un bon contrôle de la température pourrait être obtenu en utilisant sur la surface externe du satellite un radiateur avec émissivité accordable qui présenterait une faible absorption solaire pour éviter la surchauffe lorsqu'il est exposé au rayonnement solaire ainsi qu'une émissivité élevée (ϵ_H) à hautes températures (soit du « côté jour ») pour libérer la chaleur indésirable et une faible émissivité (ϵ_L) à basse température (soit du « côté nuit ») pour mieux retenir la chaleur. L'efficacité d'un tel radiateur se mesure alors par le changement de son émissivité $\Delta\epsilon$ ($\Delta\epsilon = \epsilon_H - \epsilon_L$).

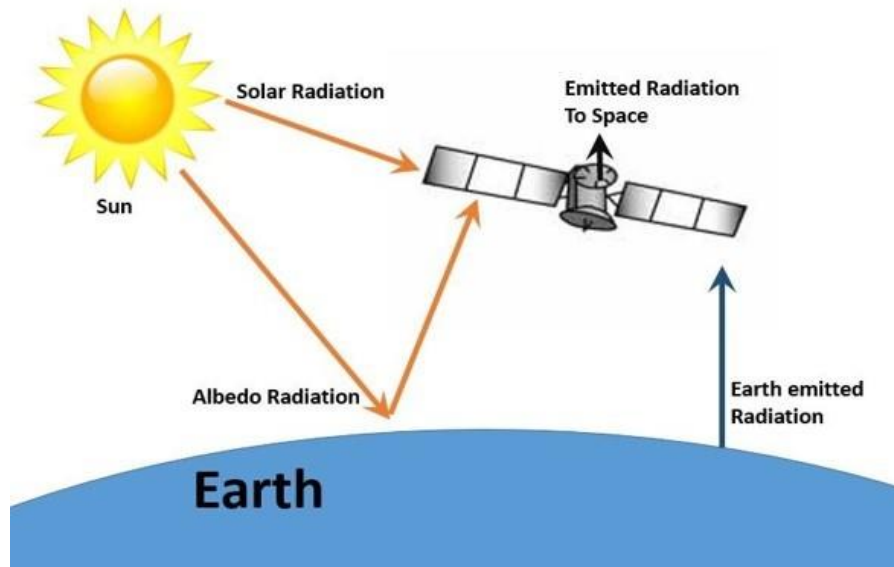


Figure 1.2 – Les radiations externes que les satellites peuvent recevoir dans l'espace.

Une solution prometteuse pour ce type de contrôle thermique des satellites est l'utilisation de matériaux thermochromiques. Ces matériaux spécifiques ont des propriétés physiques qui s'adaptent passivement à la température extérieure. Parmi ces matériaux intelligents, le dioxyde de vanadium (VO_2) offre un potentiel pour les applications de radiateurs intelligents passifs multicouches (SRD). Il présente une transition métal-isolant (MIT) réversible, autour de 68°C , associée à une transition de phase structurale d'une phase tétragonale à haute température (métallique) à une phase monoclinique à basse température (semi-conductrice). Il en résulte un changement de 3 à 5 ordres de grandeur de la résistivité électrique et un changement spectaculaire de la réflectivité infrarouge, donc de l'émissivité. Les dispositifs SRD ont été

largement étudiés au sein du Laboratoire de Micro- et Nano-fabrication de l'INRS et dans d'autres groupes de recherche internationaux afin d'optimiser la modulation de l'émissivité de tels dispositifs [42-50].

Au cours des 15 dernières années, le LMN a développé un procédé de micro-fabrication des dispositifs SRD à émissivité variable à base de couches minces de dioxyde de vanadium (VO_2) déposées par ablation laser pour des applications de contrôle thermique de satellites miniaturisés. Un SRD est une structure multicouche composée d'un substrat réflecteur parfait n'ayant pas d'absorption de lumière infrarouge, une couche de cavité (appelée aussi lame quart d'onde) d'un matériau diélectrique transparent dans l'IR (dans le procédé actuel du SiO_2). Le tout est ensuite recouvert de la couche mince thermochromique de VO_2 (voir Figure 1.3) d'une épaisseur de 35 nm. L'épaisseur et les propriétés optiques de la couche diélectrique sont les facteurs déterminants pour la réflectivité puis l'émissivité du SRD. À basse température, un SRD transmet la lumière IR vers la couche diélectrique et le miroir parfait donnant un dispositif très réfléchissant. À haute température, la couche thermochromique devient partiellement réfléchissante et le phénomène d'interférence se manifeste alors entre cette couche et la couche de cavité faisant diminuer la réflectivité du système.

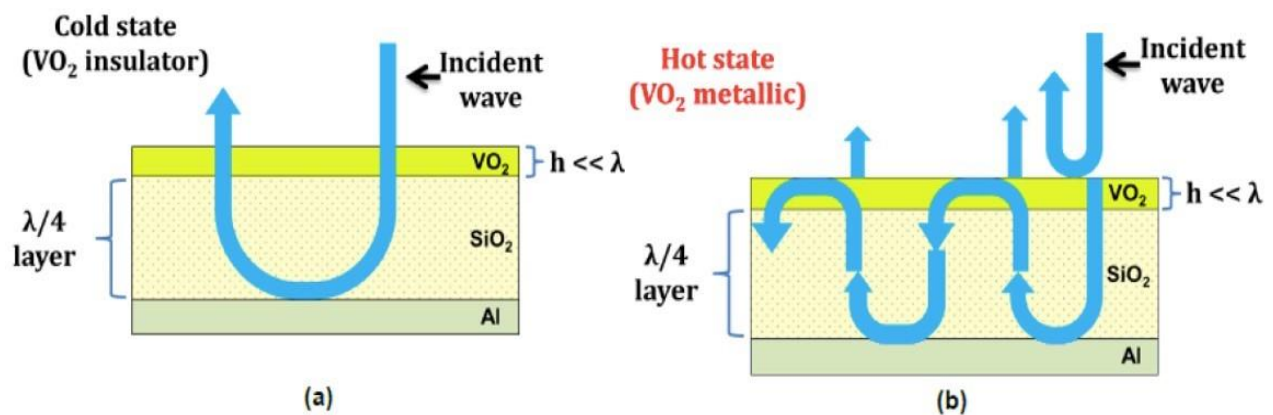


Figure 1.3 – Les deux états principaux de SRD où (a) la couche de VO_2 dans l'état d'isolant, le dispositif est alors réfléchissant et son émissivité est faible; (b) la couche de VO_2 dans l'état métallique, le dispositif est alors partiellement réfléchissant et son émissivité est élevée [50].

Ces couches minces, lorsqu'intégrées dans des prototypes de SRD, ont démontré des performances répondant aux exigences des cahiers des charges des agences spatiales internationales (NASA et ESA), c'est-à-dire une modulation d'émissivité entre basses et hautes températures supérieures à 0.4 et des émissivités supérieures à 0.7 à haute température. Néanmoins, afin d'améliorer les performances de ces dispositifs, ce projet de maîtrise vise à remplacer la couche isolante à base de SiO_2 par une couche de HfO_2 déposée par pulvérisation. En effet, le HfO_2 présente une meilleure transparence que le SiO_2 dans le domaine d'opération des SRD, soit l'infrarouge (de 2.5 μm à 25 μm) [51]. Tel qu'illustré sur la figure 1.4, les couches minces de HfO_2 démontrent en effet une absorption moindre que celle d'une couche de SiO_2 , ce qui en théorie devrait permettre d'améliorer les performances des SRD.

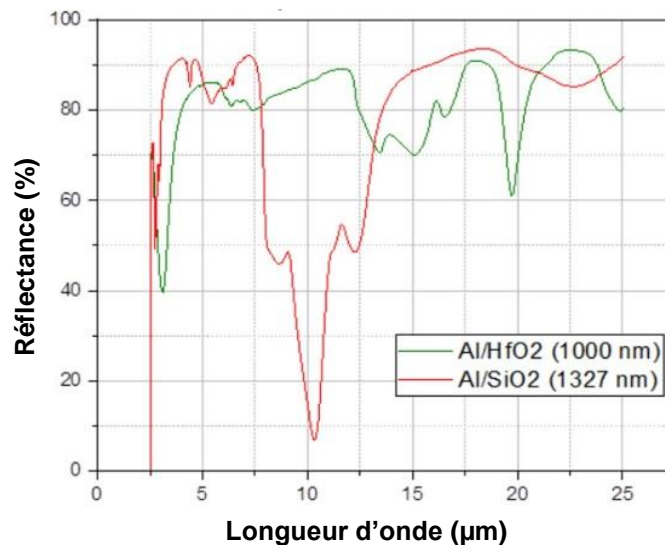


Figure 1.4 – Spectres de réflectance des échantillons de couches minces de SiO_2 et HfO_2 déposées respectivement par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et pulvérisation au magnétron sur les substrats d'alliage d'aluminium.

1.4 Plan du projet de maîtrise

Mes travaux de maîtrise concernent la synthèse des couches minces de dioxyde d'hafnium, l'obtention des couches minces polycristallines de HfO_2 par la méthode de la pulvérisation pour leur utilisation comme couche diélectrique dans les radiateurs thermiques intelligents (SRD) afin d'améliorer la modulation de l'émissivité et la démonstration de la possibilité de production industrielle des SRD sur de plus grandes surfaces.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une description des méthodes de synthèse et de différentes méthodes de caractérisation des couches minces utilisées au cours de cette maîtrise.

Le chapitre 3 présente les résultats en lien avec la synthèse de HfO_2 polycristallin par la méthode de pulvérisation directe ou réactive, avec ou sans recuit thermique. L'optimisation des conditions de synthèse par cette technique sera présentée dans la perspective de leur intégration dans des dispositifs SRD.

Finalement, le quatrième chapitre est consacré à la fabrication de prototypes de SRD à base de HfO_2 polycristallin. Nous évaluerons les performances de ces SRD en termes de modulation optique comparativement à ceux basés sur des couches de SiO_2 . Afin d'envisager l'augmentation des dimensions de ces dispositifs et ainsi minimiser la complexité de la mise en œuvre des SRD et réduire leur coût de production, nous explorerons aussi le prototypage de radiateur intelligent en n'utilisant qu'une seule méthode de synthèse (soit la pulvérisation) tant pour la couche diélectrique de HfO_2 que pour la couche thermochromique de VO_2 obtenue par une toute nouvelle méthode de synthèse, soit la pulvérisation cathodique et l'oxydation thermique de couches minces de nitrure de vanadium (VN).

Enfin, une conclusion générale (Chapitre V) sera présentée à la fin de ce mémoire.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous abordons premièrement les techniques de synthèse de couches minces utilisées dans ma maîtrise pour la fabrication des SRD ainsi que l'ensemble des conditions expérimentales. Nous décrivons également les différentes techniques de caractérisations des matériaux utilisés.

2.1 Méthodes de synthèse des couches minces

2.1.1 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (ou le *sputtering* en anglais) est un processus physique dans lequel des particules sont arrachées à une cathode (une source solide ou cible) dans une chambre à vide. Le phénomène a été premièrement découvert en 1852 par W. R. Grove [52]. La plupart des recherches jusqu'aux années 1960s restent sur les cibles à base d'éléments purs [53-54]. Les études théoriques sur la pulvérisation ont connu un progrès majeur en 1975 [55]. La pulvérisation cathodique a ensuite connu un essor dans les années 1980s comme méthode de dépôt des couches minces des alliages métalliques pour étudier les propriétés magnétiques de ces films [56-57].

La pulvérisation est une technique de dépôt physique dans le domaine de couches minces. Expérimentalement, un gaz inerte comme l'argon est injecté dans la chambre et l'application d'une différence de potentiel sur la cible permet la création d'une décharge électrique pour créer un plasma à partir du gaz d'argon. Les sources de pulvérisation sont habituellement des magnétons, des tubes à cavités qui utilisent de forts champs électriques et magnétiques pour confiner les électrons près de l'anode (voir Figure 2.1). De ce fait, ils suivent des trajectoires hélicoïdales autour des lignes de champ magnétique, subissant ainsi plus de collisions avec les atomes neutres d'argon près de la surface de la cible, et créant aussi, une densité élevée d'ions d'argon à la suite de ces collisions. Ces ions positifs se trouvent attirés vers la cible provoquant alors la pulvérisation de la cible sous forme de particules qui se condensent sur le substrat placé en face de la cible pour former une couche mince. Dans le cas d'une cible conductrice, il est possible d'appliquer une tension continue tandis qu'une tension alternative (typiquement avec une fréquence de 13.56 MHz) est nécessaire pour la pulvérisation d'une cible isolante. Un gaz actif comme l'oxygène ou l'azote peut aussi être introduit dans la chambre de pulvérisation

cathodique pour la croissance des couches d'oxydes ou de nitrures. On parle alors de pulvérisation réactive.

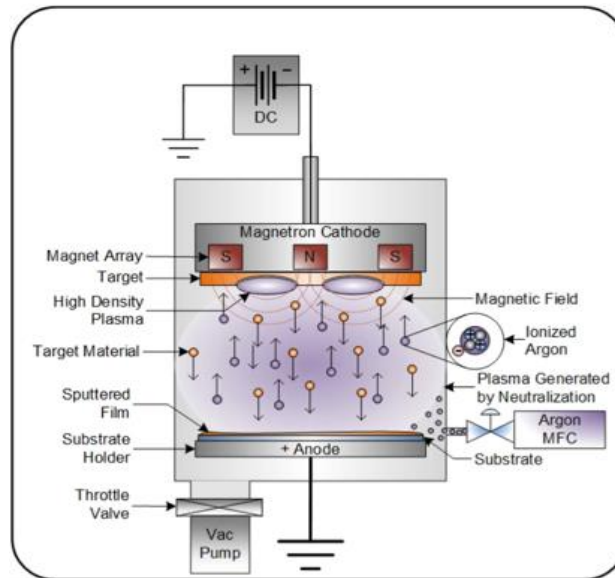


Figure 2.1 – Schéma du principe de dépôt par pulvérisation cathodique au magnétron (image extraite du site d'internet de Semicore Equipment, Inc).

Les travaux de J. A. Thornton [58-60] ont montré que la morphologie de la couche déposée par la technique de la pulvérisation cathodique dépend de la température du substrat (T), la température de fusion du matériau (T_m) constituant la cible et la pression d'argon. La Figure 2.2 représente le diagramme Thornton et il peut être décrit de la façon suivante :

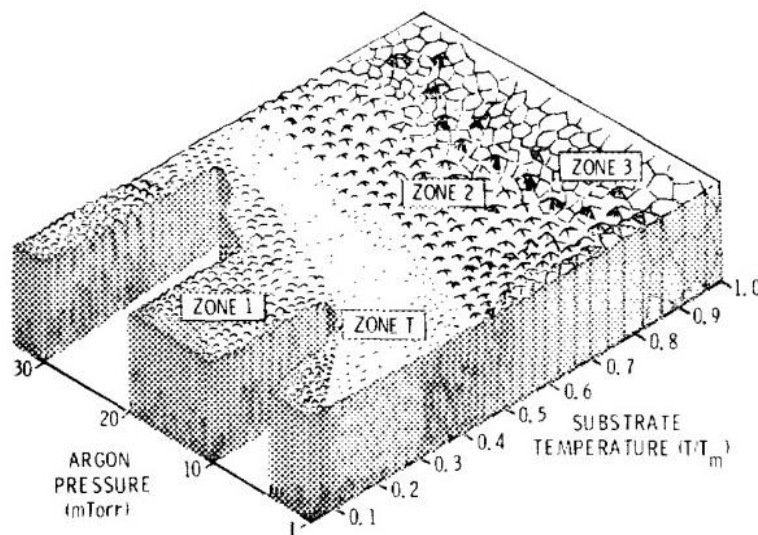


Figure 2.2 – Diagramme de Thornton [57].

- La **zone 1** ($T/T_m < 0,3$) est constituée de cristaux coniques avec une forte densité de dislocation. Le diamètre du cristal augmente avec T/T_m . Cette structure se manifeste puisque la diffusion est insuffisante pour l'adotome de surmonter les effets d'ombrage.
- Quand la diffusion de l'adotome surmonte la rugosité du substrat et la nucléation initiale, une zone de transition (**zone T**), constituée des lignes de grains fibreux, est identifiée entre les zones 1 et 2.
- La structure de la **zone 2** ($0,3 < T/T_m < 0,5$) est constituée de grains colonnaires avec une densité élevée qui sont séparés par des joints de grains intercrystallins. La surface est plutôt lisse et mate. Les dislocations se produisent principalement dans les régions des joints de grains. La taille des grains augmente avec T/T_m et peut s'étendre à travers l'épaisseur du film.
- La structure de la **zone 3** ($0,5 < T/T_m < 1$) est constituée de grains à équi-axes avec une surface très lisse. Les diamètres des grains augmentent avec T/T_m et la diffusion des atomes est optimisée.

Le système de pulvérisation cathodique du laboratoire de LMN est le modèle CMS18 provenant de l'entreprise Kurt J. Lesker. Ce pulvérisateur est équipé d'une source DC (Direct Current) et deux sources RF (Radio Frequency). Ceci permet de déposer aussi bien des couches minces métalliques que des films diélectriques en multicouches. Un sas de chargement est disponible pour une introduction rapide du porte-échantillon vers la chambre à vide et ainsi éviter de briser le vide dans la chambre de dépôt pour chaque chargement d'échantillon (pression de base de l'ordre de $5 \cdot 10^{-7}$ Torr). La rotation du substrat permet d'uniformiser l'épaisseur du dépôt avec une variation inférieure à 10% sur 6 pouces de diamètre. La pression dans la chambre peut être variée de quelques milli-Torr (mTorr) à plusieurs dizaines de mTorr, la pression maximale est 65 mTorr et la puissance maximale est de 300 Watts (W). Un système de lampe infrarouge placé derrière le porte-substrat permet de chauffer le substrat.

Calibration de température

Afin de connaître la température exacte du substrat en lien avec la température de consigne (c'est-à-dire la température mesurée par un thermocouple placé au niveau des éléments chauffants de l'équipement), nous avons dû calibrer celle-ci pour différents types de substrats (silicium, quartz, alliage d'aluminium). Pour cela, un thermocouple a été collé (avec de la laque d'argent) sur la surface du substrat permettant de mesurer la température du substrat en temps

réel. Le porte-substrat est chauffé par un assemblage de lampes IR situées à l'arrière. Pour assurer un chauffage uniforme, quelle que soit la nature du substrat, une plaque métallique recouvrait systématiquement l'arrière des substrats, assurant une combinaison de chauffage par conduction et par rayonnement, selon que les substrats sont en contact ou non avec la plaque métallique (substrats de différentes épaisseurs). Les résultats de calibration sont tracés ci-dessous (voir Figure 2.3).

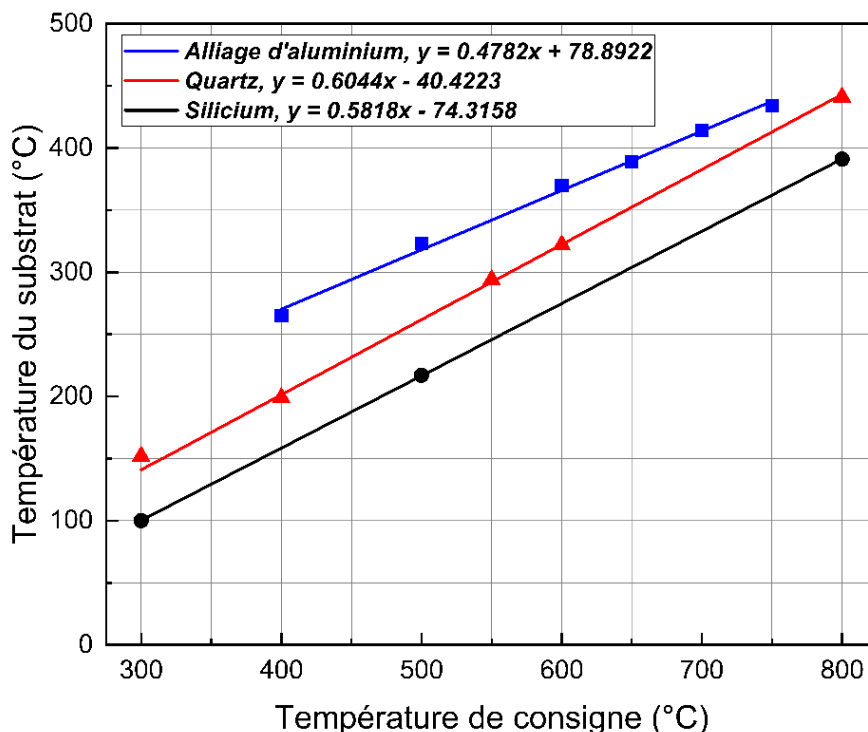


Figure 2.3 – Calibration de température dans le système de pulvérisation pour le substrat d'alliages d'aluminium poli de 4 cm x 4 cm (en bleu), le substrat de quartz de 1 pouce x 1 pouce, (en rouge) et celui de silicium.

Chaque courbe représente la relation entre la température du substrat à l'aide du thermocouple et la température de consigne qui ont été modélisées par une droite à l'aide de la méthode de régression linéaire. À noter qu'un temps de 15 minutes au minimum après que la température de consigne atteigne la valeur demandée a été fixé pour s'assurer la stabilisation de la température du substrat. On observe que les températures du substrat augmentent bien de façon linéaire en fonction des températures de consigne. La température réelle mesurée sur les substrats est moins importante que celle de consigne en raison de la dissipation de chaleur via la surface des substrats. Les différences de températures entre les différents substrats peuvent être liées à leurs

différentes propriétés thermiques, mais aussi aux différents modes de chauffage (conduction ou rayonnement). On peut observer également que la température maximale de l'équipement, quelle que soit la nature du substrat est d'environ 450°C. Ces mesures seront utilisées pour fixer les températures de dépôt et de recuit lors de différentes méthodes de synthèse du HfO₂.

2.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) a été utilisé pour le dépôt des couches minces de SiO₂ dans le processus de fabrication standard des SRD au LMN. Le PECVD est un procédé utilisé pour déposer des couches minces sur un substrat à partir des réactions chimiques en phase gazeuse (dits précurseurs). Un plasma est créé par une décharge électrique à l'aide d'onde radio-fréquence (13.56 MHz). Le Plasmalab system 100 de la compagnie Oxford Instruments a été utilisé comme outil de PECVD au LMN. Cet outil permet des dépôts à des pressions entre 1 et 300 mTorr et des températures de 20°C à 300°C. Le dépôt du dioxyde de silicium (SiO₂) en PECVD se fait à partir d'un mélange de silane (8.5 sccm), de protoxyde d'azote (710 sccm) et d'azote (161.5 sccm) à 300°C, 500 mTorr et 50 W.

2.1.3 Dépôt par ablation laser

La découverte et l'utilisation des lasers pulsés ont conduit, dans les années 1960, au premier pas du développement de dépôt de couches minces par ablation laser [61-62]. Le dépôt par ablation laser (ou PLD pour Pulsed Laser Deposition) est devenu très attractif dans le domaine de fabrication des couches de supraconducteurs à haute température à la fin des années 1980 [63]. En effet, un des avantages et la caractéristique la plus importante du PLD repose sur le transfert stœchiométrique de matière ablatée à partir de la cible. La couche déposée dispose alors d'une composition identique que celle de la cible. Il est également possible d'obtenir des couches avec une composition désirée en contrôlant les paramètres de dépôt, tels que l'énergie du laser ou la fluence laser (en J/cm^2), la pression, la température, la fréquence des impulsions. En plus, le PLD est appliqué dans la synthèse de couches minces pour tous les types de matériaux, par exemple, les matériaux céramiques, les semi-conducteurs et les métaux, ainsi que les polymères et les biomatériaux [63]. La méthode PLD présente toutefois quelques inconvénients majeurs, qui limitent son déploiement dans le secteur industriel, soit le dépôt de micro-gouttelettes de matériel fondu provenant de l'interaction laser-matière [64] et l'uniformité des dépôts à grand débit sur de grandes surfaces.

Le PLD est un processus physique de dépôt par évaporation, où chaque impulsion vaporise ou ablate une petite quantité du matériau créant un plasma (voir Figure 2.4). Le plasma est éjecté

perpendiculairement à la surface de la cible sous une forme de panache puis ce flux de matière arrive sur un substrat placé en face pour la croissance de couche mince. Un gaz réactif (oxygène ou azote) peut être injecté dans le système pour faciliter la formation des composés comme des oxydes ou des nitrures. Dans ce cas, on parle alors d'ablation réactive.

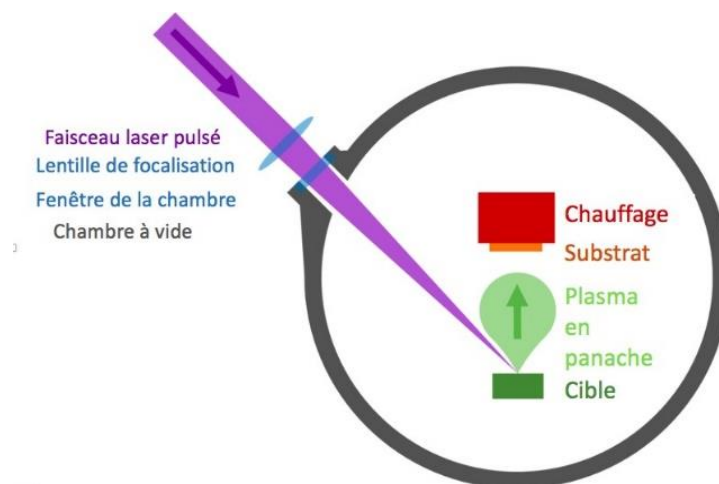


Figure 2.4 – Schéma du principe du dépôt par ablation laser

Au sein du LMN, nous utilisons la technique de PLD afin de synthétiser les couches minces de VO_2 dans les SRD. Le système de dépôt par ablation utilisé pendant ma maîtrise est le modèle PVD 3000 de la compagnie PVD Products, constitué d'un laser Excimer (composé de KrF, avec une longueur d'onde $\lambda = 248 \text{ nm}$) focalisé sur une cible positionnée à l'intérieur d'une chambre à vide. Cette chambre à vide permet des dépôts avec une pression de base de l'ordre de 10^{-8} Torr et toute pression de gaz jusqu'à 500 mTorr. La distance cible-substrat est ajustable de 6.5 cm jusqu'à 13 cm pour une meilleure uniformité dépendamment de la taille des échantillons. Pour les présents travaux, la distance a été fixée à 6.5 cm. Chaque impulsion dure une vingtaine de nanosecondes pour une énergie d'environ 400 mJ, avec un taux de répétition de 10 Hz. La cible est en rotation permanente pendant que le faisceau laser balaye la surface de la cible pour éviter une érosion locale excessive. Ce balayage automatisé du point focal du laser permet également d'améliorer l'uniformité du dépôt sur des surfaces jusqu'à 3 pouces de diamètre. La température du substrat est contrôlée par un système de chauffage à lampes halogènes qui permet d'atteindre des températures maximales de 600°C (sur silicium).

2.2 Techniques et outils de caractérisation

2.2.1 Microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope électronique qui produit des images d'un échantillon en balayant la surface avec un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, produisant divers signaux qui contiennent des informations sur la topographie de surface grâce aux électrons secondaires et la composition de l'échantillon grâce aux électrons rétrodiffusés.

Le laboratoire de LMN dispose d'un MEB à émission de champ à cathode froide (modèle JSM-7401F de la compagnie JEOL) ayant une très haute résolution (de l'ordre du nanomètre), un ultravide poussé ($9 \cdot 10^{-5}$ Pa) et des technologies numériques pour une imagerie de haute résolution et de haute qualité des microstructures. L'énergie d'accélération d'électrons peut varier de 0.1 keV jusqu'à 30 keV. Dans le cas de nos échantillons de HfO_2 isolant, une tension de 4 kV a été utilisée pour minimiser l'effet de charge. Malgré cela, dans certains cas, le dépôt d'une fine couche d'or (< 5 nm) a pu être nécessaire pour évacuer les charges accumulées en surface et permettre l'acquisition d'images plus nettes.

2.2.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est une technique analytique utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un échantillon. La source provient de l'énergie cinétique d'un faisceau d'électrons qui est focalisé dans l'échantillon étudié pour stimuler l'émission de rayons X caractéristiques de la composition de cet échantillon (voir la Figure 2.5).

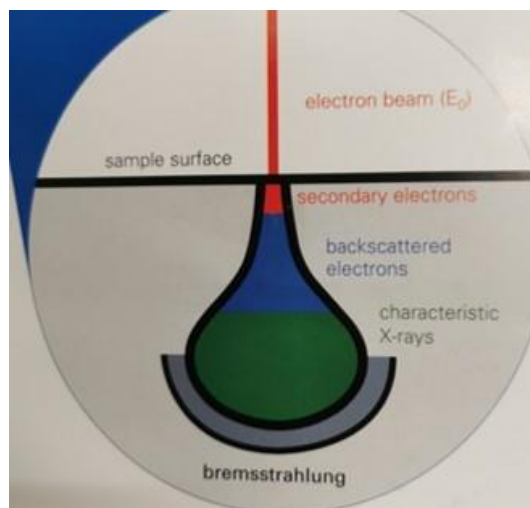


Figure 2.5 – Principe de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Bruker QUANTAX).

Quand les électrons incidents frappent un électron lié dans un atome de l'échantillon mesuré, ces collisions inélastiques peuvent atteindre les couches profondes de l'atome et créer l'émission de photons X. Les énergies de ces rayons X sont liées à chaque élément présent dans l'échantillon. De cette façon, on obtient un spectre continu de l'intensité de rayonnement émis en fonction de l'énergie des électrons incidents, permettant d'extraire la composition chimique.

Les mesures EDX ont été conduites sur un MEB de type Tescan Vega3 LMH du LMN équipé d'un détecteur de rayons X Quantax de Bruker. Les éléments chimiques peuvent être déterminés et quantifiés par une base de données à partir de spectres à une énergie de faisceau incident de quelques keV pour les analyses en surface et de 10 à 30 keV pour les analyser des films minces en profondeur. Dans le cas de HfO_2 , nous sommes intéressés au ratio atomique oxygène/hafnium (O/Hf). Une tension de 10 keV a été utilisée afin d'avoir une intensité raisonnable des électrons excités et analyser une zone d'interaction limitée à 300 nanomètres (résolution spatiale) lors des analyses en coupe transversale de nos échantillons. Le pic d'intensité de l'oxygène se situe à 0.525 keV (correspondant aux électrons de la couche atomique K) tandis que le pic de l'hafnium se trouve à 1.646 keV (couche atomique M). Le logiciel d'analyse Esprit 2.2 permet d'identifier ces pics sur les spectres mesurés et en déduire les pourcentages atomiques de ces éléments. Le ratio O/Hf est alors le rapport entre le pourcentage atomique de l'oxygène et celui de l'hafnium.

2.2.3 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ou la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) est une technique spectroscopique à la fois qualitative et quantitative de la surface des échantillons mesurés sur quelques nanomètres de profondeur. Pendant la mesure XPS, l'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques ou polychromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Lorsque l'énergie d'un photon est suffisamment grande, un électron de cœur du solide est arraché. L'atome se retrouve alors sous forme ionisée. La photoémission obéit à la loi de conservation de l'énergie suivante (voir Formule 2.1), où $h\nu$ représente l'énergie d'un photon (en J), h est la constante de Planck (en J·s), ν est la fréquence de rayons X (s^{-1}); E_L l'énergie de liaison (en J) et E_c est l'énergie cinétique électronique (J). L'énergie cinétique est mesurée et on en déduit l'énergie de liaison propre à chaque atome, permettant ainsi de remonter à la composition de l'échantillon mesuré.

$$h\nu = E_L + E_c \quad (2.1)$$

Le système XPS du LMN est un PHI Quantera II. Durant nos travaux, une source d'aluminium ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) a été utilisée pour l'émission des rayons X avec une résolution de 0.5 eV en

énergie. Les mesures des couches d'hafnium ont été faites avec une source monochromatique tandis que les mesures de dioxyde d'hafnium nécessitaient une source polychromatique afin de réduire l'effet de charge. Le faisceau d'analyse a une taille de 10 μm .

Le décapage ionique par faisceau d'argon a été employé pour détecter les compositions chimiques en dessous des surfaces des films. Le faisceau d'ions d'argon utilisé a une énergie de 3 keV, étant focalisé sur la surface ce qui a permis de pulvériser le matériau. La surface est donc fraîchement découverte et les mesures en profondeurs peuvent ainsi être effectuées en contrôlant le temps de décapage.

2.2.4 Diffractométrie de rayons X

La diffractométrie de rayons X consiste à générer des rayons X qui interagissent avec la structure atomique d'un cristal, dans laquelle les faisceaux incidents se diffractent dans de nombreuses directions spécifiques. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la formule de la loi de Bragg (voir Formule 2.2), où d la distance entre deux plans cristallographiques, θ l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon, n est l'ordre de réflexion (nombre entier), λ la longueur d'onde des rayons X.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

La différence des chemins parcourus des deux faisceaux est représentée géométriquement sur la Figure 2.6 ci-dessous.

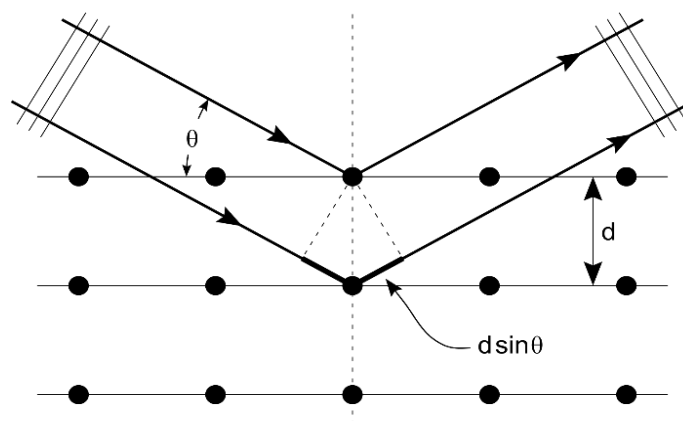


Figure 2.6 – Principe de la diffractométrie de rayons X, les points noirs représentent les atomes structurés en réseau cristallin, θ est l'angle entre les faisceaux de rayons X incidents et le plan cristallin, d la distance inter-réticulaire entre les deux plans voisins.

En mesurant les angles et les intensités de ces faisceaux diffractés, un diffractogramme peut permettre d'analyser les structures des polycristaux et des monocristaux présents dans une couche mince. Dans le but d'étudier les phases cristallographiques de couches de HfO₂, le diffractomètre Panalytical X-Pert PRO MRD a été utilisé. Les mesures ont été conduites en configuration $\theta/2\theta$ (la source et le détecteur bougent de manière synchronisée) et en incidence rasante (la source est fixée à un angle typique inférieur à 2° et le détecteur bouge).

2.2.5 Mesure 4-pointes

La mesure 4 pointes ou la méthode des 4 pointes permet la mesure de la résistivité électrique des couches minces. Elle consiste à placer 4 points à distance équivalente sur la couche mince conductrice à caractériser puis d'envoyer un courant entre les deux pointes extérieures (1 et 4), alors que la tension est mesurée entre les pointes intérieures (2 et 3) (voir Figure 2.7).

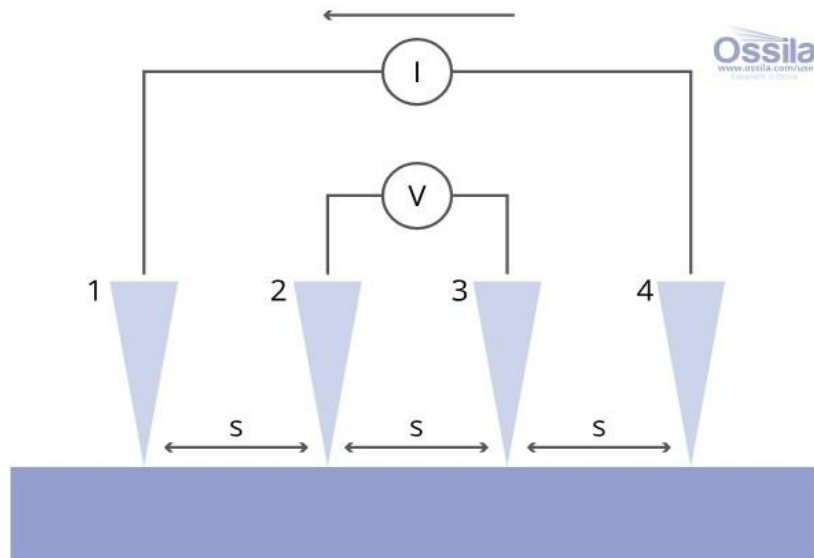


Figure 2.7 – Schéma du principe de fonctionnement de la mesure 4 pointes à égale distance (source: Ossila).

D'après les travaux de H. Topsoe [65], la résistivité est donnée par la formule 2.3. ρ est la résistivité de la couche mince calculée par la tension U et le courant I mesuré et un facteur de correction G dépendant de la géométrie de l'échantillon ou de la couche est prise en compte. Lorsque l'épaisseur t de l'échantillon est inférieure à la moitié de la distance entre les sondes, le facteur G est donc déduit dans la formule 2.4 où $R_1(\frac{b}{s}, \frac{a}{b})$ est le facteur de correction qui dépend de la longueur a , la largeur b de l'échantillon mesuré et la distance s entre les sondes. Dans mon

cas, les échantillons sont des couches minces sur des substrats carrés de 1 pouce x 1 pouce et donc le facteur $R_1\left(\frac{b}{s}, \frac{a}{b}\right)$ est égale à 1 et la formule de résistivité se simplifie (voir Formule 2.5).

$$\rho = G \frac{U}{I} \quad (2.3)$$

$$G = \frac{\pi}{\ln 2} t R_1\left(\frac{b}{s}, \frac{a}{b}\right) \quad (2.4)$$

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} t \frac{U}{I} \quad (2.5)$$

Dans le cadre de ce travail, j'ai utilisé l'outil Probe Station Alessi 4500 couplé à un système de chauffage et de refroidissement permettant des mesures de résistivités sur une plage de température allant de -10°C à 100°C.

2.2.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique de caractérisation optique, utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, de réflexion ou de transmission d'un échantillon dans l'infrarouge. Le FTIR utilise un faisceau de lumière polychromatique, produit par une source solide (un prisme en verre). La lumière passe par un interféromètre de Michelson, constitué d'un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants (voir Figure 2.8), dont

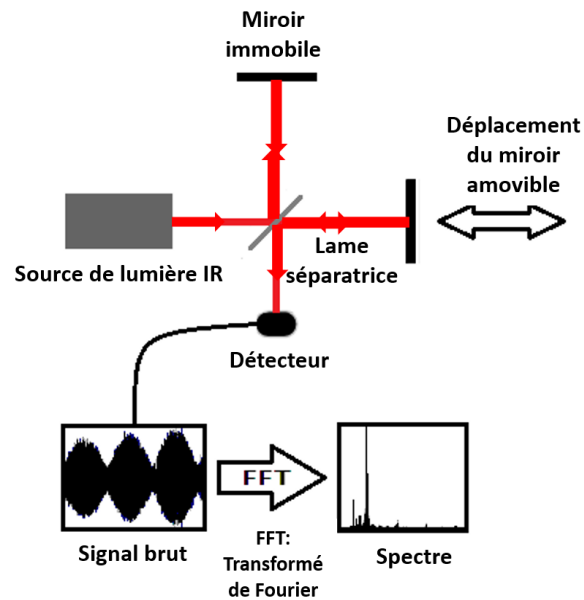


Figure 2.8 – Schéma du principe de FTIR avec l'interféromètre de Michelson (source publique).

l'un est déplacé par un moteur pour faire varier le trajet parcouru par la lumière. Au fur et à mesure que le miroir se déplace, le phénomène d'interférences permet d'obtenir les différents signaux sous une gamme de longueurs d'onde spécifiques. La gamme de longueurs d'onde mesurées se trouve typiquement dans le proche infrarouge et l'infrarouge moyen, soit du micromètre (μm) à quelques dizaines de μm . La transformation de Fourier est nécessaire pour convertir les données brutes (l'interférogramme, c'est-à-dire la lumière absorbée en fonction de la position du miroir) en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée dans le contexte de ce projet pour mesurer la proportion de lumière réfléchiée par un échantillon en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge. Le dispositif de FTIR utilisé est un spectromètre Nicolet 6700, couplé à un module à effet Peltier permettant d'effectuer les mesures entre -10°C et 100°C . La plage des longueurs d'onde des mesures est de $2.5 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$, ce qui correspond à la plage de fonctionnement des dispositifs de radiateurs thermiques intelligents.

2.2.7 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique, basée sur le changement d'état de polarisation de la lumière, par réflexion de la lumière traversant un échantillon. La mesure est effectuée à plusieurs angles et les valeurs de Ψ et Δ sont calculées. Ces paramètres correspondent au rapport des amplitudes de réflexion des polarisations p (r_p) et s (r_s) et la différence des phases (voir Formule 2.6).

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = (\tan \Psi) e^{i\Delta} \quad (2.6)$$

Les valeurs de Ψ et Δ sont ensuite comparées à un modèle qui tient compte des indices de réfraction (n) ou permittivités (ϵ) et des épaisseurs de toutes les couches individuelles de l'échantillon.

Dans le but de mesurer les indices de réfraction des couches de HfO_2 et celles de VO_2 , plusieurs ellipsomètres ont été utilisés, soit un VASE RC2 et un ellipsomètre IR-VASE de J.A. Woollam Co., Inc. Tous les deux ellipsomètres sont disponibles dans le Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et d'Ingénierie des Surfaces (LARFIS) à l'École Polytechnique de Montréal. La plage de mesure a été de 200 nm à $25 \mu\text{m}$ afin de couvrir la plage d'opération des dispositifs de SRD.

2.3 Choix et propriétés des substrats utilisés

Dans le cadre de ce projet, divers échantillons ont été utilisés selon les besoins des caractérisations ou de la fabrication des prototypes. Dans la section qui suit, nous décrivons brièvement ceux-ci et dans quel contexte ils ont été utilisés.

2.3.1 Silicium

Le silicium est l'élément chimique de numéro atomique 14, de symbole Si. C'est un solide dans les conditions normales de température et de pression (1 atm, 20°C), avec un point de fusion de 1414°C. Il se cristallise dans un réseau cubique de type de structure diamant (voir la Figure 2.9). Les quatre sites tétraédriques de la structure cubique face-centrée sont occupés. Le silicium a

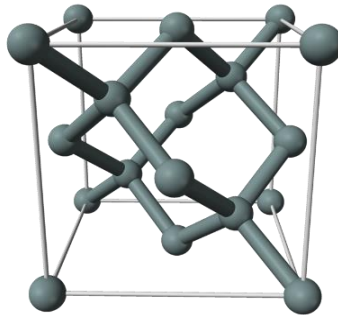


Figure 2.9 – Structure cristallographique du réseau atomique de silicium, les boules grises sont les atomes de silicium (source publique).

une largeur de bande interdite de 1.1 eV et il est isolant en état pur. Cependant, le dopage du silicium avec un élément tel que le phosphore (P) ou le bore (B) permet de créer un semi-conducteur de type n ou de type p. Les électrons sont les porteurs majoritaires dans les semi-conducteurs de type n alors que les trous « d'électrons » sont majoritaires dans les semi-conducteurs de type p. La conductivité électrique peut donc être modifiée par le type de dopage et par la quantité.

Le silicium monocristallin de haute pureté (99%) est généralement produit par le procédé Czochralski. Ce procédé consiste à fondre le silicium polycristallin et faire croître le silicium selon l'organisation cristalline d'un monocristal. Des dopants peuvent être ajoutés au silicium fondu en quantités précises pour doper le silicium. À l'issue de ce procédé, des cristaux de grandes dimensions sont utilisés pour produire des disques minces de silicium, appelé wafers de silicium, utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs. Au LMN, des gaufres de silicium dopées par le bore (type-p), de diamètres de 4 pouces et d'épaisseurs de $525 \pm 25 \mu\text{m}$, sont achetées chez

Waferpro. Ils sont orientés suivant le plan cristallin (100) et leur résistivité est de 10 à 20 $\Omega\cdot\text{cm}$. Dans le cadre de ce travail, ces gaufres polies sur une seule face ont été découpées par une scie à fil diamanté afin d'obtenir des substrats de différentes tailles (1 pouce \times 1 pouce ou 1 cm \times 1 cm) pour faciliter certaines caractérisations comme par exemple les mesures d'épaisseur des couches minces au MEB ou les mesures DRX.

2.3.2 Quartz

Le quartz, aussi appelé silice, est un oxyde de silicium, de formule chimique SiO_2 . Le quartz pur, traditionnellement appelé cristal de roche ou quartz clair, est incolore. En termes de structure, on distingue le verre de quartz, qui est constitué de SiO_2 sous forme amorphe, et les formes cristallines telles que le α -quartz à température ambiante et le β -quartz à 573°C. La bande interdite de SiO_2 amorphe est autour de 9 eV [66] et constitue donc un très bon isolant avec une résistivité au-dessus de $10^{18}\Omega\cdot\text{m}$. Le verre de quartz est également connu pour une grande transparence de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge moyen et est donc couramment utilisé pour fabriquer des lentilles et d'autres optiques pour ces longueurs d'onde. Son coefficient de dilatation thermique est à l'ordre de $10^{-7}/\text{K}$ et son point de fusion est de 2200°C, ce qui le rend résistant au changement de température.

Les substrats de quartz utilisés pendant ces travaux ont une taille de 1 pouce \times 1 pouce et une épaisseur de 1/8 pouce. Ils ont été achetés chez GM Quartz pour faire des essais de recuits des couches minces de nitrure de vanadium (VN) et ils ont servi de substrats isolants pour faciliter les caractérisations électriques de ces couches minces comme la résistivité.

2.3.3 Alliage d'aluminium 3003-H14

L'aluminium est l'élément chimique de numéro atomique 13, de symbole Al. Il est largement utilisé dans la fabrication des pièces aéronautiques sous forme d'alliages afin de réduire leur poids, tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques et anti-corrosion. Dans le cadre de ce travail de maîtrise, nous avons utilisé l'alliage 3003-H14 qui est un alliage contenant principalement de l'aluminium (96.7 - 99%) et de manganèse (1 - 1.5%). Il est facile à mettre en forme, résistant à la corrosion, et a un point de fusion à environ 650°C. Cet alliage trouve de nombreuses applications dans diverses industries, notamment l'aéronautique, la construction, et l'automobile. Dans le cadre de la fabrication de prototype de SRD, cet alliage est acheté chez Métaux solutions en grosse plaque et découpé par laser en morceaux de 4 cm \times 4 cm. Une procédure de polissage est ensuite nécessaire pour intégrer ces substrats dans un SRD.

2.3.4 Nettoyage et polissage des substrats

Afin de s'assurer d'une parfaite adhérence des couches minces déposées sur nos substrats, un nettoyage minutieux doit être réalisé au préalable. Les substrats de silicium de 1 cm x 1 cm, quartz de 1 pouce x 1 pouce sont tous nettoyés en suivant une procédure de nettoyage dans la salle propre de LMN. Les bacs humides sont utilisés pour le nettoyage de ces substrats qui sont placés dans un porte-échantillon adapté et immergés dans une solution d'acétone sous l'ultrason pendant 15 minutes pour enlever des traces de résidus organiques et ensuite dans une solution d'isopropanol (IPA) pendant 15 minutes pour rincer l'acétone. Après séchage à l'azote, l'étape suivante consiste à les faire imprégner dans un acide composé d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène (appelé Nano-Strip) pendant 20 minutes puis de les rincer abondamment avec de l'eau déionisée. Cette étape a pour but d'oxyder toutes les substances organiques restantes sur la surface.

Les substrats de silicium utilisés ont déjà été polis d'une face avec une rugosité inférieure à 1 nm. Afin d'obtenir un état de surface dit « poli miroir », les substrats d'alliage d'aluminium (4 cm x 4 cm) doivent être polis. Ceux-ci sont collés sur un arbre de polissage à l'aide de cire fondue. Le support contenant les substrats est ensuite placé sur une polisseuse Arbramin de la compagnie Struers. Le polissage des substrats se fait en quatre étapes :

- I. La première étape de polissage est effectuée sur un papier abrasif P500/Grit-320 en SiC. Le papier, également appelé « tapis de polissage », est collé sur un disque de polissage et cette étape se déroule sous ajout de l'eau continu. Ici, les substrats doivent être uniformes après deux passages d'abrasion;
- II. Deuxièmement, on utilise un tapis de polissage MD-Largo en mettant une solution diamantée dont la taille des particules est de 9 μm et un lubrifiant à base d'alcool pendant le polissage. On attend d'avoir les surfaces uniformes sans traces de rayures après deux abrasions successives;
- III. Le polissage suivant est réalisé sur un tapis de polissage DP-Mol avec une solution diamantée de 3 μm et le même lubrifiant que l'étape précédente. À la fin, les surfaces de ces substrats doivent être brillantes et uniformes.
- IV. Le dernier polissage est effectué sur le tapis OP-Chem qui est particulièrement adapté pour le polissage final des matériaux mous et ductiles. Une solution de silice colloïdale OP-U avec une taille de particule de 0.05 μm est utilisée comme abrasif accompagnée du lubrifiant. À la fin de cette dernière étape, les substrats d'aluminium ont un fini poli-miroir.

Ensuite, les substrats d'aluminium polis sont imprégnés dans une solution d'acétone pour éviter l'oxydation et faciliter leur enlèvement de l'arbre de polissage. Après un délai de 30 min minimum, ces substrats sont ensuite placés sur un porte-échantillon et immergés dans une solution de nettoyage Opticlear sous l'ultrason pendant 15 minutes en salle blanche pour retirer tous les résidus de cire. Les substrats d'alliage d'aluminium sont finalement ensuite nettoyés la procédure décrite plus tôt (excepté l'étape de « Nanostrip » qui oxyderait la surface).

Chapitre 3

Synthèse de couches minces de dioxyde d'hafnium

Dans ce chapitre, trois méthodes de synthèses de HfO_2 polycristallin d'une épaisseur de 1 μm sont étudiées. La première consiste à déposer un film d'hafnium pur par pulvérisation suivi d'un recuit à haute température sous atmosphère d'oxygène. La seconde méthode proposée consiste en un dépôt direct de dioxyde d'hafnium par pulvérisation réactive d'une cible d'hafnium pur et enfin la troisième méthode vise un dépôt direct de dioxyde d'hafnium à partir d'une cible de dioxyde d'hafnium. Pour chacune de ces méthodes, nous étudierons l'effet des conditions de dépôt ou de recuit sur la structure cristalline de ces films à l'aide de la diffractométrie de rayons X (DRX), la morphologie par microscopie électronique à balayage, la stœchiométrie à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Nous concluons ce chapitre en définissant la méthode de synthèse la plus appropriée pour la fabrication de prototypes de SRD.

3.1 Dépôt de couches minces d'hafnium avec recuit sous oxygène

3.1.1 Dépôt de couches minces d'hafnium

En se basant sur les conditions optimisées dans les études préliminaires rapportées dans le mémoire de maîtrise de S. Chouteau [67] obtenues pour la synthèse de films de HfO_2 de 150 nm d'épaisseur, l'objectif de ce travail visait l'oxydation de film de Hf d'une épaisseur de 1 μm idéale pour les applications de SRD (voir chapitre suivant). Les films d'hafnium ont été déposés à température ambiante sous une pression de 8 mtorr d'argon et une puissance RF de 300 W. Le taux de dépôt obtenu dans ces conditions était d'environ de 1.1 à 1.2 Å/s et la durée du dépôt était d'environ 2 heures et 30 minutes pour atteindre une épaisseur de 1 μm tel que vérifiée par MEB. La figure 3.1 montre les images MEB en coupe transversale et de surface de ces films. On constate sur ces images que la couche de 1 μm est constituée de cristaux collinaires de tailles différentes. La taille moyenne des grains calculée sur l'image MEB montrant la surface du film, à l'aide du logiciel ImageJ, est de 34 nm. La croissance des structures coniques est en accord avec le diagramme de Thornton dans la zone 1. Des dislocations peuvent être observées dans les parties des cristaux qui sont proches de la surface puisque la vitesse de diffusion des atomes a

été limitée par la température du substrat (20°C) étant largement inférieur à la température de fusion de Hf (au-dessus de 2000°C).

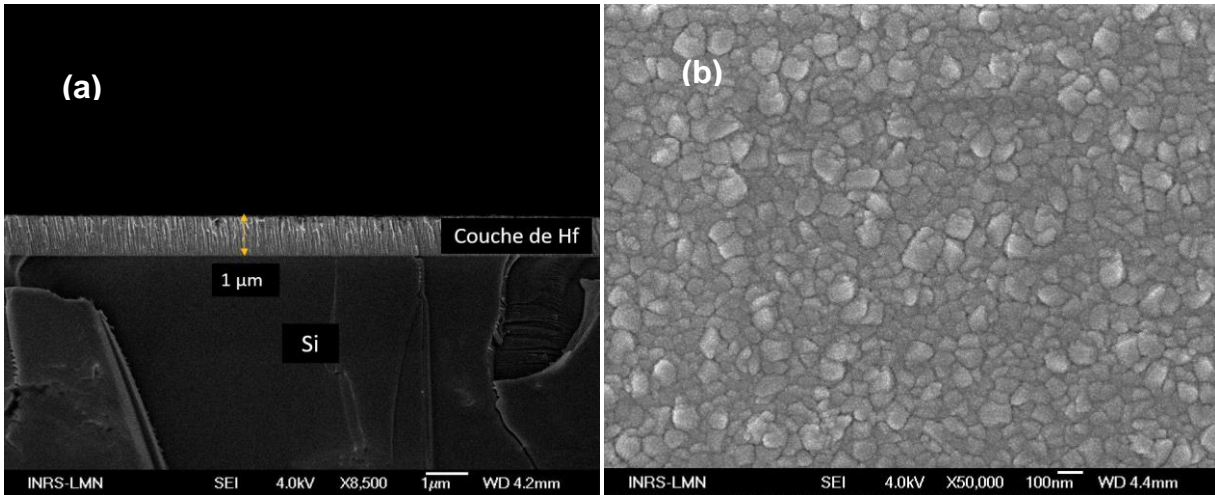


Figure 3.1 – Les images MEB d'une couche d'hafnium de 1 µm déposée par la pulvérisation sur un substrat de silicium (a) image en section (b) image de la surface.

La Figure 3.2 montre le diffractogramme en incidence rasante ($\omega = 2^\circ$) d'une couche de Hf de 1 µm déposée sur un substrat de silicium. Plusieurs orientations des plans cristallins de l'hafnium en phase hexagonale ont pu être identifiées, signifiant que le film a une structure polycristalline. Les orientations des plans cristallins les plus favorables sont le plan (103) et le plan (002) (Code de référence 00038-1478), avec des largeurs à mi-hauteur de 64.7° et 35.5°, respectivement. La taille des cristallites τ peut être calculée à partir de la formule de Scherrer (voir Formule 3.1).

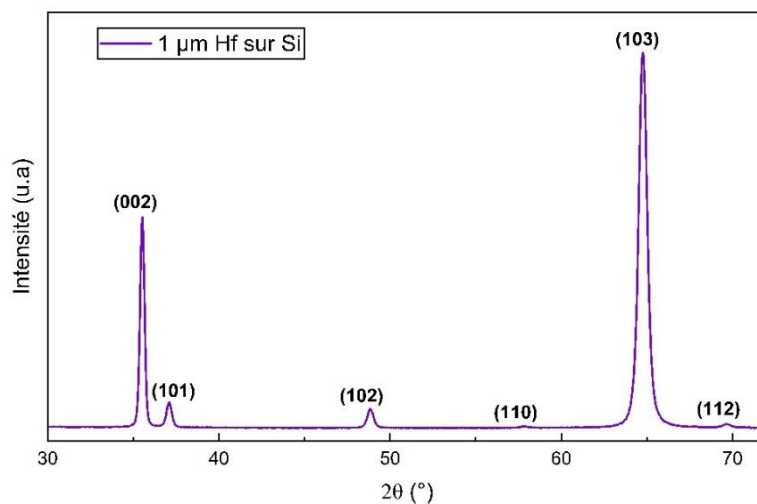


Figure 3.2 – Résultat de la mesure DRX pour la couche d'hafnium de 1 µm. Les plans cristallins sont identifiés.

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Dans notre cas, la longueur d'onde de la source des rayons X λ était de 1.542 Å et le facteur de correction k (lié à la forme des cristallites), est de 0.9 [68]. La valeur de β , est la largeur à mi-hauteur du pic en radians et θ est l'angle incident du faisceau des rayons X. Dans ces conditions, les tailles des cristallites orientées selon le plan (103) et le plan (002) sont de 28 nm et 16 nm, respectivement. Ces valeurs sont plus petites comparées à la taille moyenne des grains (ou cristallites) calculée à partir des mesures MEB. Ceci signifie que les structures columnaires ou grains observés sont constitués de multiples cristallites d'orientations préférentielles dans le film.

La couche d'hafnium de 1 µm déposée sur le substrat de silicium a également été mesurée par XPS avant ainsi qu'après décapage ionique de 10 min par faisceau d'argon. Le spectre d'énergie local (voir Figure 3.3 (a)) effectué pour l'hafnium de niveau d'énergie atomique 4f a été déconvolué afin d'analyser les types de liaisons présents en surface. Le résultat indique la présence d'hafnium en surface sous trois types de liaisons selon les positions en énergie (eV) des pics, soit hafnium-hafnium (12.5 eV et 14.2 eV), soit sous forme de sous-oxyde indexé comme HfO_x où x est une valeur entre 0 et 2 (13.2 eV et 14.8 eV), soit HfO_2 (de 16.2 à 17.9 eV). Ce résultat obtenu est conforme à la référence de l'hafnium dans la littérature [69]. Les différents degrés d'oxydation en surface disparaissent après un décapage de 10 minutes (voir Figure 3.3 (b)), confirmant la présence de l'hafnium pur en profondeur.

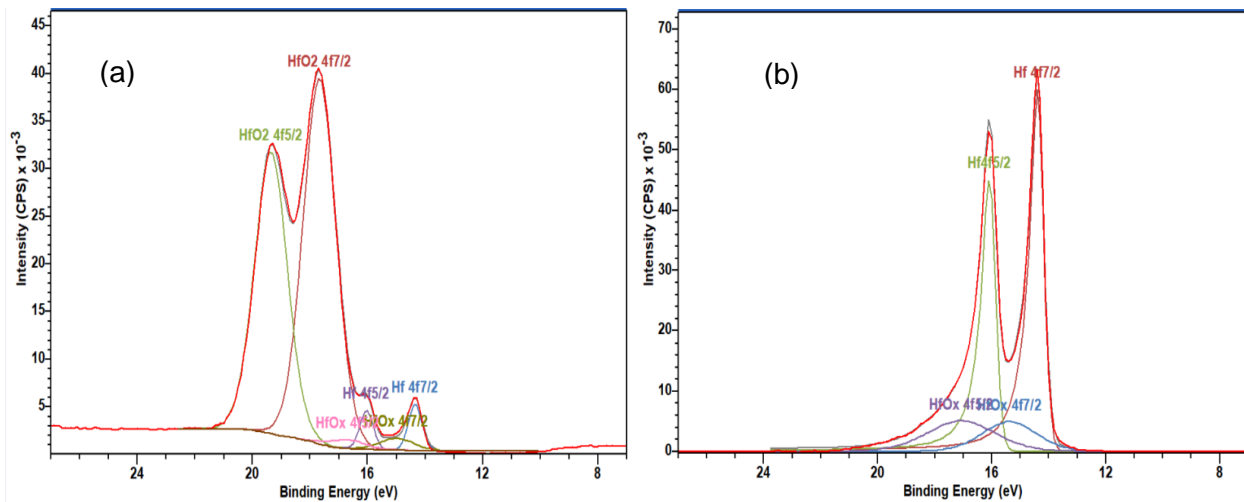


Figure 3.3 – Spectres XPS (a) avant décapage ionique (b) après un décapage ionique de 10 minutes pour la couche d'hafnium de 1 µm déposée sur un substrat de silicium au niveau d'énergie atomique 4f.

3.1.2 Oxydation par recuit thermique

Le recuit d'un matériau est un procédé correspondant à un cycle de chauffage sous atmosphère oxydante. Celui-ci consiste en une étape de montée graduelle de la température suivie d'une certaine durée de maintien en température puis d'un refroidissement contrôlé. La montée graduelle en température aide à la diffusion des atomes et à l'élimination des défauts comme les dislocations dans le réseau atomique du matériau. Ensuite, la recristallisation se poursuit où de nouveaux grains se développent et la microstructure commence à grossir [70]. L'injection d'un gaz réactif (O_2 , N_2 , etc) permet également de former de nouveaux composés dans la structure cristalline. De ce fait, une fournaise tubulaire Lindberg à 3 zones de chauffage a été employée pour faire le recuit des couches d'hafnium sous oxygène à la pression atmosphérique afin d'obtenir le dioxyde d'hafnium. Cet outil offre la possibilité de définir la rampe ou la vitesse de montée de température (en $^{\circ}C/min$), la température de maintien et la vitesse de refroidissement (également en $^{\circ}C/min$). Le flux d'oxygène est contrôlé par une jauge à bille métallique à partir d'une bouteille d'oxygène comprimé connectée à cette fournaise et est injecté au moment où la température visée est atteinte.

Des essais de recuit ont été conduits sur les couches de Hf de $1 \mu m$. La rampe de montée en température était de $25^{\circ}C/min$ pour aller jusqu'à $500^{\circ}C$ au maximum. Cette limite supérieure de température a été fixée par la température de fusion des substrats d'alliage d'aluminium ($\sim 650^{\circ}C$) utilisés pour la fabrication des SRD (avec une marge de sécurité pour garantir également leur maintien mécanique). Dans ces conditions, nous avons choisi de faire varier uniquement le temps de recuit de 7 heures (h) à 24h, sous pression atmosphérique et sous un flux d'oxygène fixe de 1000 sccm. La figure 3.4 ci-dessus montre les images MEB des sections transversales des couches de Hf après des recuits de 7h, 15h et 24h.

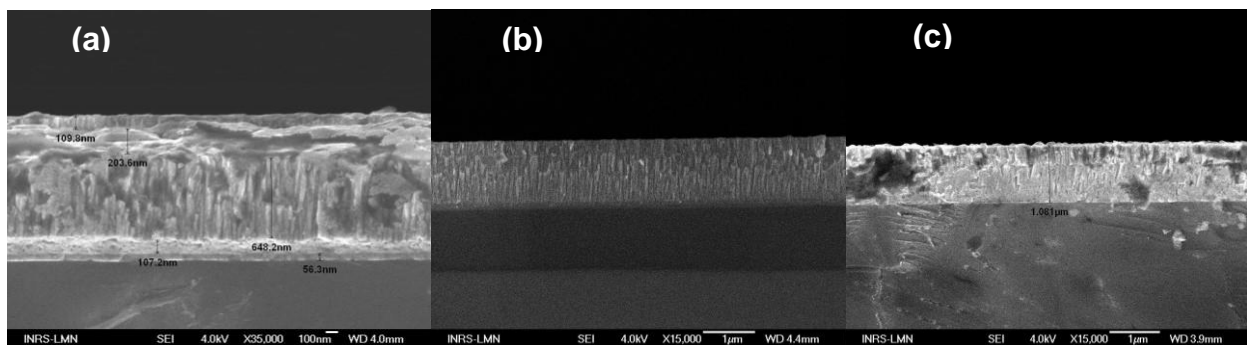


Figure 3.4 – Les images MEB des couches d'hafnium de $1 \mu m$ sur les substrats de silicium recuits, (a) après recuit de 7h; (b) après recuit de 15h; (c) après recuit de 24h.

On peut observer que ces couches présentent différentes microstructures. Le film recuit seulement 7h présente une structure en multicouches, alors que les films recuits 15h et 24h sont plus uniformes avec une structure colonnaire. L'analyse MEB permet aussi de mesurer les épaisseurs des couches déposées et de mettre en évidence une variation de l'épaisseur des films selon le temps de recuit.

Le tableau 3.1 ci-dessous résume les mesures prises sur ces images MEB transversales pour différent temps de recuits. On constate que l'épaisseur initiale de 1000 nm augmente dans un premier temps pour atteindre un maximum de 1286 nm après 10h de recuit, puis diminue dans un second temps pour finalement revenir après 24h de recuit à une épaisseur seulement à environ 7% plus élevée que la valeur initiale. Cette variation sur l'épaisseur de la couche recuite pourrait être dû à la formation de la nouvelle structure cristalline de HfO₂, dans la structure de multicouche que nous avons observée. Cette structure est cohérente au mécanisme d'oxydation à haute température dans un métal [70-72].

Temps de recuit (h)	Épaisseur du film après recuit (nm)
0	1000
7	1162
10	1286
15	1203
24	1071

Tableau 3.1 – Croissance des épaisseurs de couches d'hafnium après recuit (épaisseur initiale de 1000 nm)

Des mesures de la diffractométrie de rayons X (DRX) en incidence rasante ($\omega = 2^\circ$) ont été effectuées sur les couches recuites. La Figure 3.5 présente les résultats des couches de 1 μm qui ont subi des recuits dans les conditions décrites précédemment. Pour le film recuit seulement durant 7h, on constate la présence de plusieurs pics de diffraction reliés à la structure monoclinique du dioxyde d'hafnium (HfO₂) et à la structure hexagonale de l'hafnium. L'orientation préférentielle de HfO₂ obtenue est celle du plan (-111) à 28.3°. Des plans cristallins de Hf sont

mélangés avec celle de HfO_2 autour de 35° , suggérant de nouveau que l'oxydation n'est pas complète. Lorsque les temps de recuits augmentent, la structure cristalline du HfO_2 devient dominante, pour atteindre une orientation préférentielle selon le plan (-111) après 24h de recuit.

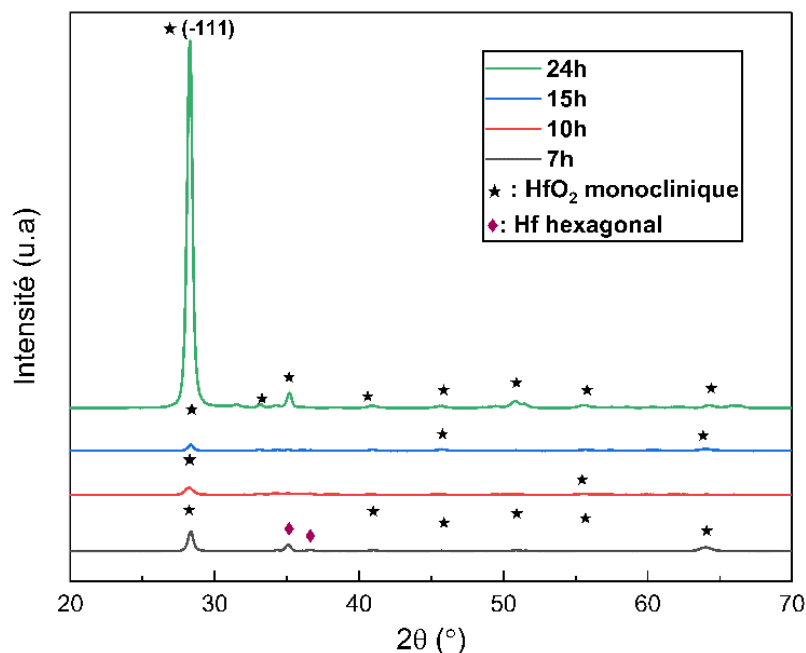


Figure 3.5 – Résultats des mesures DRX pour les couches d'hafnium de $1\ \mu\text{m}$ recuites à 500°C , $1000\ \text{sccm}\ \text{O}_2$, avec un temps de recuit de 7h, 10h, 15 et 24h. Les plans cristallins de Hf et HfO_2 sont indexés.

Afin de déterminer la composition chimique et le degré d'oxydation de ces couches minces sur toute leur épaisseur, des mesures EDX ont été entreprises pour mesurer le ratio O/Hf dans la couche en coupe transversale pour l'échantillon recuit pendant 24h. La Figure 3.6 présente une image en coupe de l'échantillon et des 3 zones d'analyse prises avec MEB Tescan Vega 3. Compte tenu de la résolution spatiale de cette méthode de caractérisation, nous n'avons pu définir que 3 zones d'analyse dans la couche de $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (le rectangle jaune représentent une zone impactée par le substrat où les signaux des éléments étudiés sont trop faibles), soit une première zone près de la surface (zone 1 sur Figure 3.6), la deuxième zone qui est au milieu de la couche mince (zone 2) et finalement une troisième zone près de l'interface entre le film et la surface du substrat (zone 3).

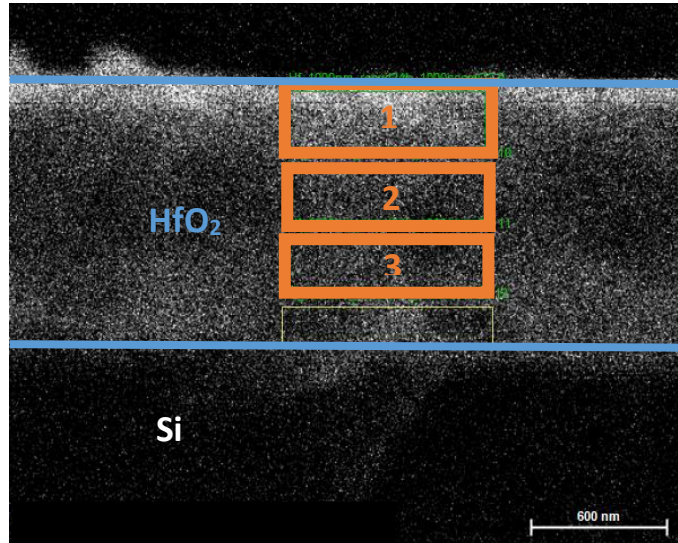


Figure 3.6 - L'image MEB de la section transversale pour les mesures EDX de la couche d'hafnium recuit à 500°C, 1000 sccm, pendant 24h.

Les spectres EDX de chacune de ces zones pour la couche mince recuite pendant 24h sont reportés dans la Figure 3.7.

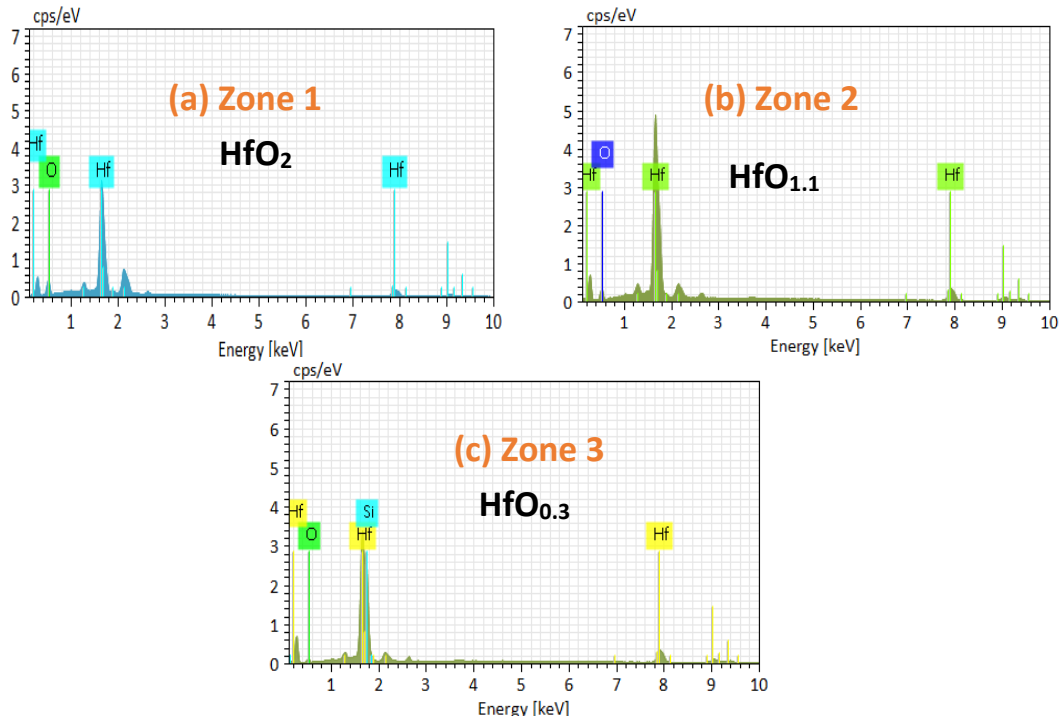


Figure 3.7 – Les résultats des mesures EDX en coupe de la couche d'hafnium recuit à 500°C, 1000 sccm, pendant 24h, (a) (b) (c) sont les trois zones d'analyse avec les spectres correspondants. Pour chacune de ces zones, la stœchiométrie HfO_x correspondante est indiquée.

On peut observer que le ratio O/Hf est égal à 2 près de la surface (zone 1), suggérant que la stœchiométrie et donc l'état d'oxydation recherché (HfO_2) est atteint. Toutefois, ce ratio décroît par la suite en fonction de la profondeur dans la couche, pour atteindre seulement 0.3 dans la zone 3 près de l'interface avec le substrat. À partir de ces mesures, nous pouvons conclure que le film recuit pendant 24h n'a pas été totalement oxydé sur toute son épaisseur. Ces résultats tendent à démontrer que la diffusion de l'oxygène sur toute l'épaisseur du film d'hafnium de 1 μm , à une température de 500°C et, dans un temps raisonnable, reste un défi. Dans les sections qui suivent, nous présentons différentes avenues que nous avons étudiées pour permettre la synthèse directe de HfO_2 .

3.2 Dépôt de couches minces de dioxyde d'hafnium par pulvérisation

Deux avenues ont été testées pour le dépôt direct de HfO_2 par pulvérisation. La première a consisté à faire de la pulvérisation réactive, c'est-à-dire d'utiliser une cible d'hafnium pure et d'introduire un faible pourcentage d'oxygène durant le dépôt. La seconde méthode a consisté à utiliser une cible de HfO_2 en pulvérisation non-réactive.

3.2.1 Pulvérisation réactive d'une cible de Hf sous atmosphère d'oxygène.

La pulvérisation cathodique réactive consiste à ajouter un gaz réactif (oxygène ou azote) qui réagit avec le matériau pulvérisé pour former des couches minces sous forme d'oxydes ou de nitrures. La pulvérisation réactive à partir d'une cible métallique pure présente toutefois un défi. À mesure que la pression partielle du gaz réactif dans la chambre augmente, une fine couche d'oxyde ou de nitrure se forme à la surface de la cible métallique. Ce phénomène, appelé « empoisonnement de la cible » constitue un défi pour le contrôle et la reproductibilité de la stœchiométrie des films obtenus dans ces conditions.

Selon les résultats préliminaires obtenus par une étude précédente pour la synthèse de couches minces de HfO_2 [67], nous avons opté pour une température de dépôt de 230°C sur le substrat de silicium. La puissance RF a été également fixée à 300 W. De plus, nous avons décidé de limiter la pression à 4 mTorr pour conserver un taux de dépôt de 0.5 Å/s et garder un temps raisonnable pour la synthèse d'un film de 1 μm de HfO_2 . Nous avons donc choisi d'étudier l'influence du ratio d'oxygène et d'argon sur la structure cristalline et la composition du film. Nous avons fait varier ce ratio dans une faible proportion (de 2 à 5 %) pour éviter l'empoisonnement de la cible.

Les images MEB en coupe transversale des films déposés sur les substrats de silicium avec un ratio de 2% et 5% sont montrées ci-dessous à la Figure 3.8. Ces couches présentent des structures de grains collinaires en accord avec la structure décrite dans le diagramme de Thornton.

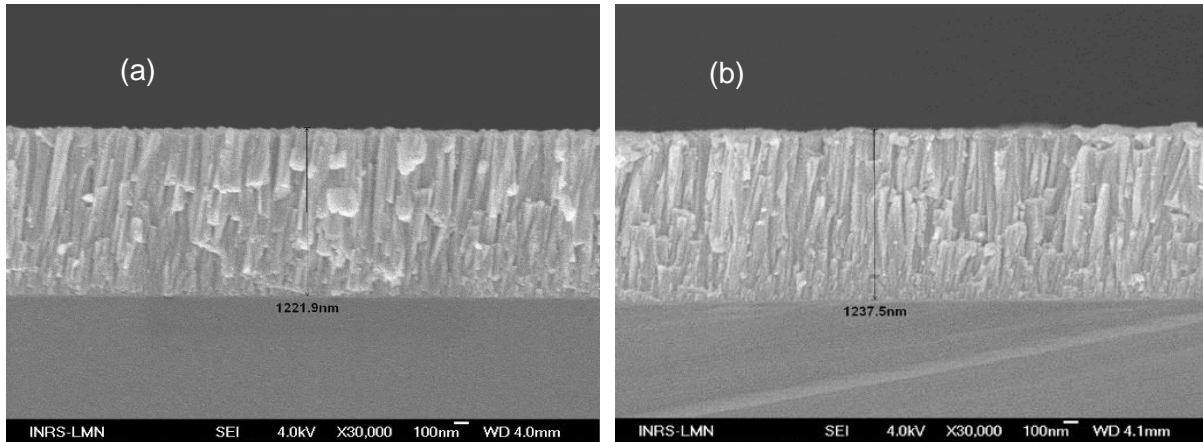


Figure 3.8 – Images en section transversale au MEB des couches de HfO_x déposées sous quantités différentes de O_2 par la pulvérisation cathodique : (a) Couche déposée à 2% O_2 ; (b) 5% O_2 .

Les mesures DRX de ces films sont présentées dans la figure 3.9. Les films présentent une structure polycristalline de HfO_2 , avec une orientation (200) majoritaire à partir d'un ratio de gaz O_2/Ar égal à 4%. Au-delà de ce pourcentage, la structure du film reste inchangée. Compte tenu

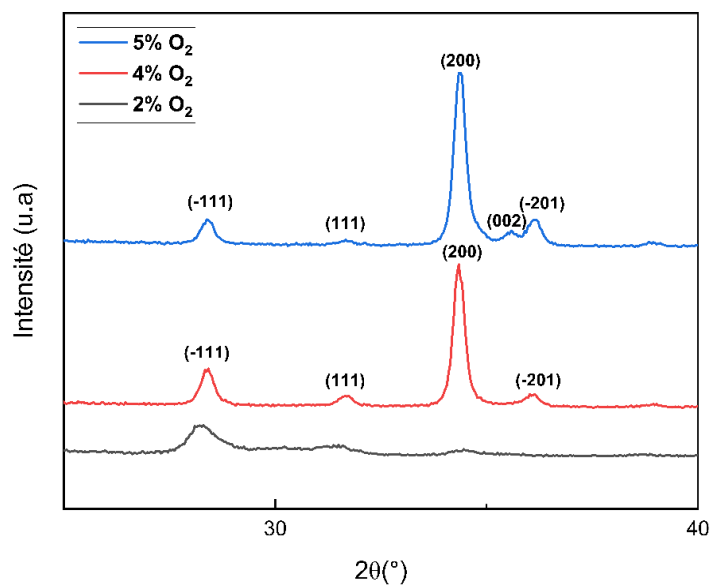


Figure 3.9 - Les résultats des mesures DRX des couches déposées sous flux d'oxygène. Les plans cristallins HfO_2 sont indexés.

du risque d'empoisonnement, nous avons préféré poursuivre notre étude de caractérisation pour les films obtenus avec un ratio de gaz O₂/Ar égal à 4%.

Pour vérifier la composition chimique de ces couches polycristallines, des mesures XPS ont été effectuées sur la surface de ces films dans un premier temps. Les spectres obtenus après un décapage de 10 min sont présentés dans les Figures 3.10 (a) et (b) ci-dessous.

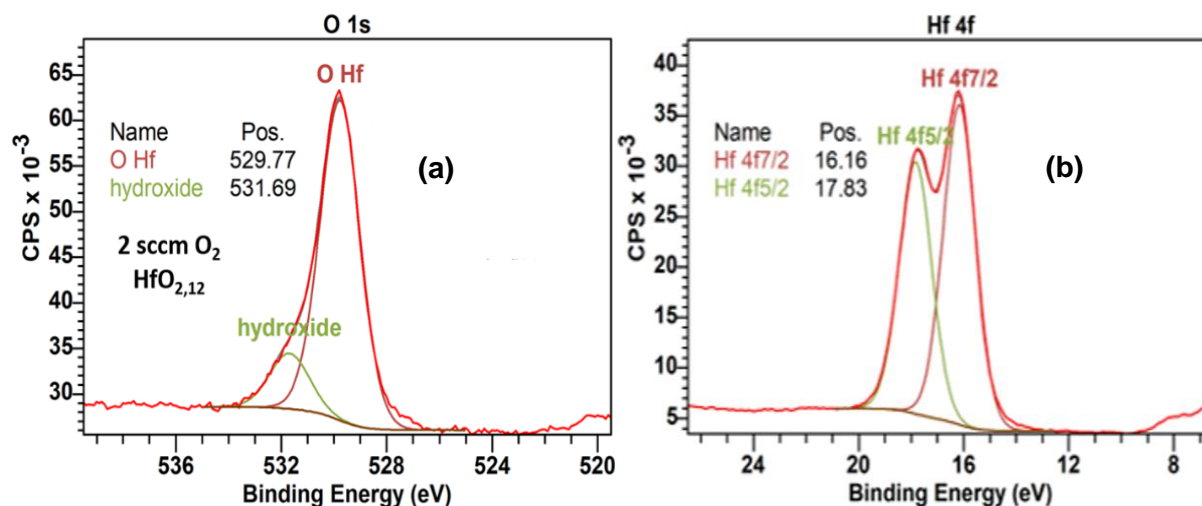


Figure 3.10 – Résultats XPS des couches de HfO_x déposées par pulvérisation cathodique à 230°C, 300 W, 4 mtorr avec un ratio O₂/Ar de 4% (a) O 1s ; (b) Hf 4f et 5% (c) O 1s ; (d) Hf.4f.

Les références des niveaux d'énergie atomique sont 1s de l'oxygène et 4f de l'hafnium. Le spectre XPS de l'oxygène présente deux types de liaison, avec l'hafnium (O-Hf, à 529 eV - 530 eV) ou sous forme d'hydroxyde (à 531 eV - 532 eV). Celui de l'hafnium est déconvolué en deux parties qui sont 4f 7/2 (16.1 eV) et 4f 5/2 (17.8 eV). À partir de ces mesures, nous avons pu évaluer le ratio atomique de l'oxygène sur l'hafnium (O/Hf) à 2.12 pour le film déposé avec un ratio O₂/Ar de 4%, soit la composition recherchée pour la synthèse de HfO₂, du moins en surface.

Des mesures EDX ont été effectuées sur la couche afin d'évaluer la stœchiométrie de ce film sur toute son épaisseur. Trois zones ont été définies comme illustrées sur la Figure 3.11. Tel qu'attendu, un excédent en oxygène est présent en surface (zone 1). La stœchiométrie recherchée est cependant obtenue en profondeur (zones 2 et 3) avec un ratio O/Hf proche de 2. Nous pouvons donc conclure que la méthode de pulvérisation réactive d'une cible d'hafnium pur permet la synthèse d'un film de HfO₂ d'une épaisseur de 1 µm. Les conditions optimales sont une température de substrat de 230°C, une puissance de 300 W, une pression de 4 mTorr, et un ratio O₂/Ar de 4%. Un ratio plus élevé n'offre aucun avantage et risque un empoisonnement de la cible.

Dans ces conditions, le taux de dépôt est de 0.615 \AA/s . Le temps de dépôt requis pour le dépôt d'une épaisseur de $1 \text{ }\mu\text{m}$ donc de 4.5 h.

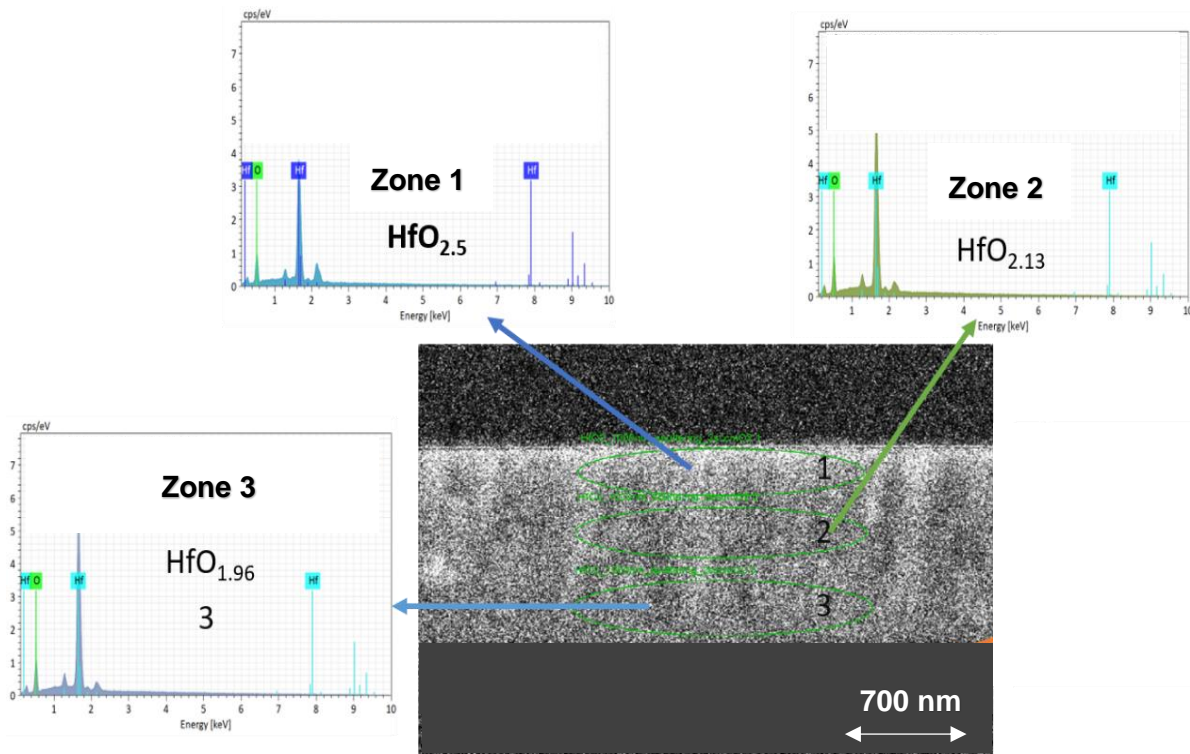


Figure 3.11 – Les résultats EDX de la couche de HfO_x déposée à 230°C , 4 mTorr , $4\% \text{ O}_2/\text{Ar}$.

3.2.2 Pulvérisation d'une cible de HfO_2 sous atmosphère inerte

La deuxième approche explorée pour la synthèse de film de HfO_2 par pulvérisation a consisté à utiliser une cible de HfO_2 (pureté de 99.99%) sans introduction de l'oxygène. Cette méthode s'affranchit d'un possible problème avec l'empoisonnement de la cible. La puissance RF utilisée pendant cette étude a été de 200 watts, limitée par la densité d'énergie maximale possible pour cette cible. Sachant qu'un essai de dépôt à température ambiante a montré que le film était amorphe, la température de dépôt a par la suite été fixée à 230°C comme dans l'étude précédente. Nous avons alors fait varier la pression d'argon afin d'optimiser la qualité cristalline de la couche obtenue. Cette étude a été, dans un premier temps, complétée sur des films de 200 nm d'épaisseur pour réduire les temps de dépôts. Les conditions optimales ont ensuite été reproduites pour la synthèse de film de HfO_2 de $1 \text{ }\mu\text{m}$ sur silicium.

Les images MEB (Figure 3.12) des films déposés à différentes pressions d'argon (1, 2, 4 et 8 mTorr) montrent que les films ont une structure colonnaire tel qu'attendu par le diagramme de Thornton.

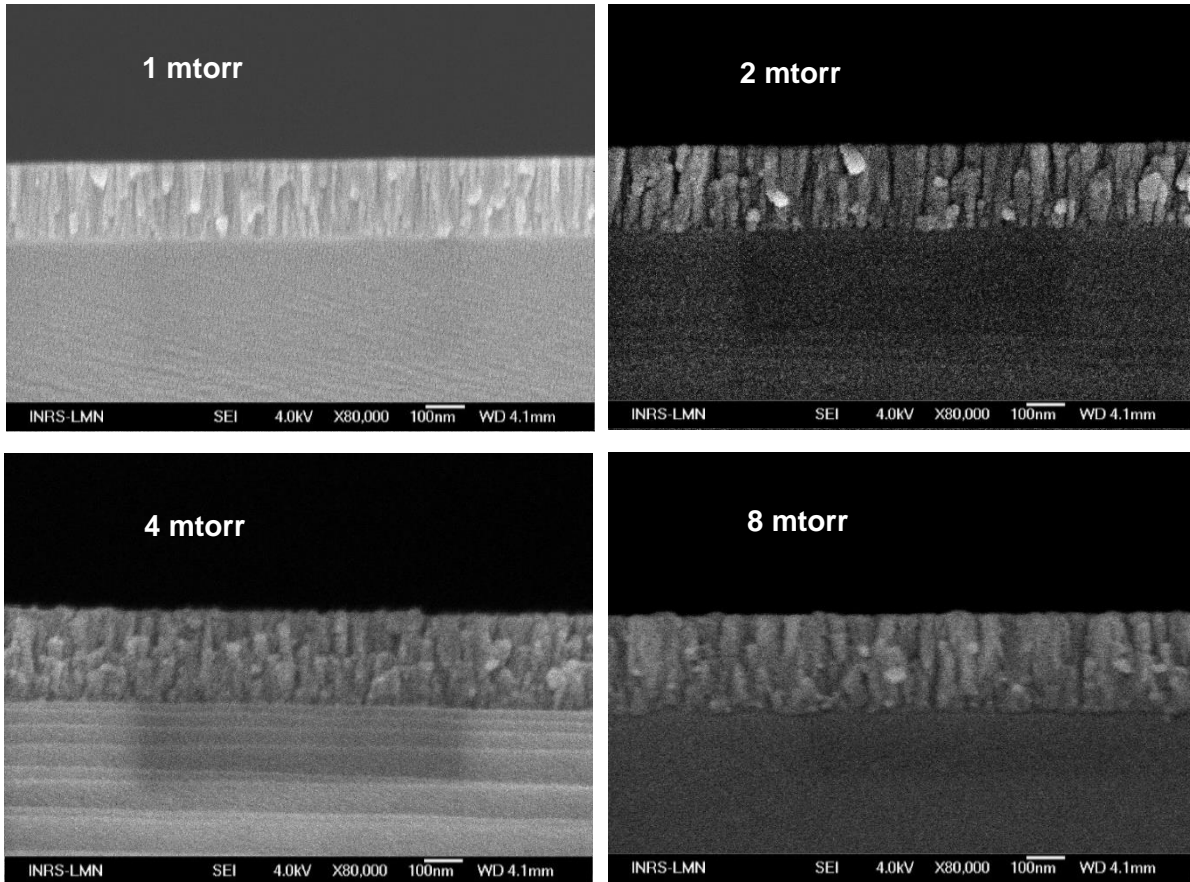


Figure 3.12 – Images en section transversale au MEB des couches de HfO_2 de 200 nm déposées à 200 Watts, 230°C sous pressions d'argon différentes à partir d'une cible de HfO_2 par la pulvérisation cathodique au magnétron.

Les diffractogrammes des rayons X de ces mêmes couches minces sont représentés à la figure 3.13. Nous pouvons constater que tous les films ont une structure polycristalline. À basse pression (1 et 2 mTorr), l'orientation cristalline monoclinique (-111) est majoritaire. À partir de 4 mTorr, plusieurs orientations cristallines cohabitent dans le film. Pour la pression maximale de 8 mTorr, l'orientation cristalline (020) domine dans le film.

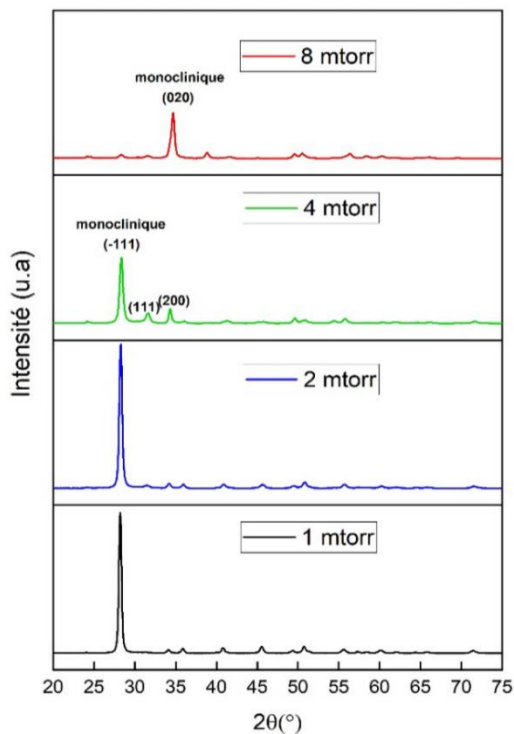


Figure 3.13 – Les résultats des mesures DRX des couches de HfO_2 de 200 nm déposées à 200 Watts, 230°C sous pressions d'argon différentes par pulvérisation au magnétron.

Les largeurs à mi-hauteur du pic de diffraction majoritaire de ces films ont été mesurées et les valeurs de la taille des cristallites correspondant ont été calculées en utilisant la formule de Scherrer (Formule 3.1). Les mesures et les résultats sont regroupés dans le tableau 3.2 ci-dessous.

Pression de dépôt (mTorr)	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille des cristallites (plan)
1	0.39	23 nm (-111)
2	0.42	21 nm (-111)
4	0.56	16 nm (-111)
8	0.55	15 nm (220)

Tableau 3.2 – Les résultats des largeurs à mi-hauteur et la taille des cristallites des films de HfO_2 de 200 nm déposées à 230°C, 200 W à pressions d'argon différentes.

On constate que la taille des cristallites diminue de 23 nm à 1 mTorr à 15 nm à 8 mTorr. Cette diminution de taille peut être interprétée comme la conséquence d'une mobilité de surface réduite

des atomes pulvérisés à mesure que la pression d'argon augmente (dûe à un plus grand nombre de collisions), défavorisant la formation de grains plus larges.

Ces résultats des caractérisations nous ont conduits à favoriser la pulvérisation d'une cible de HfO_2 à faible pression. Mentionnons toutefois que des problèmes de stabilité du plasma ont été rencontrés lors des dépôts à 1 mTorr. Pour la suite de ces travaux, nous nous sommes donc concentrés sur les dépôts obtenus à 2 mTorr (Ar), 230°C et 200 W.

Des mesures EDX ont ensuite été réalisées sur un échantillon de HfO_2 de 1 μm déposé dans ces conditions (voir Figure 3.14). Trois zones d'analyse ont été choisies pour couvrir toute l'épaisseur de la couche. On constate que malgré une suroxydation en surface (attendue), la stœchiométrie recherchée (soit $\text{O}/\text{Hf} = 2$) est respectée sur toute l'épaisseur de la couche de 1 μm .

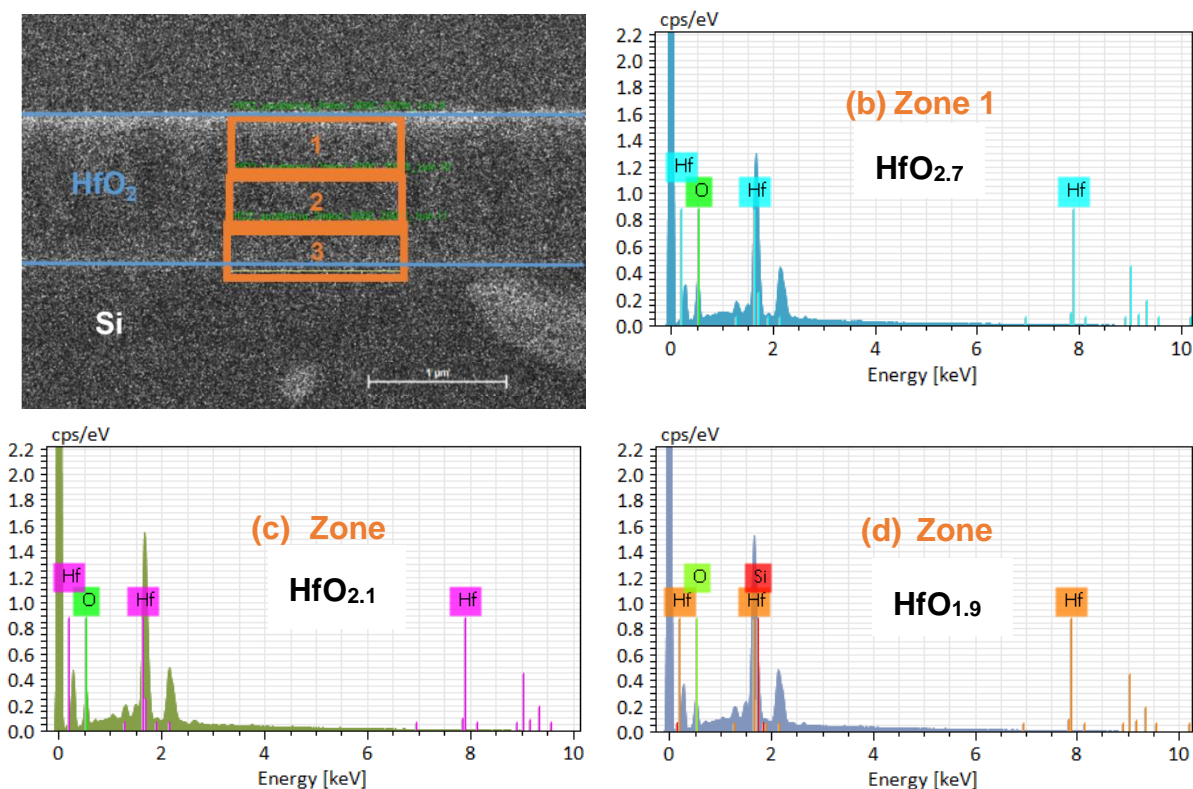


Figure 3.14 – (a) Image EDX d'une section transversale d'une couche de HfO_2 de 1 μm déposée par pulvérisation au magnétron à 200 Watts, 230 °C et 2 mTorr Ar, tandis que (b) (c) (d) sont les spectres d'énergie des zones analysées dans lesquels nous trouvons les pourcentages atomiques des éléments Hf, O et Si.

Ces résultats nous permettent de conclure que cette seconde méthode de synthèse par pulvérisation d'une cible de HfO_2 permet la synthèse de film épais ($1 \mu\text{m}$) de HfO_2 .

3.2.3 Propriétés optiques des films de HfO_2 synthétisés par pulvérisation réactive et par pulvérisation sous atmosphère inerte

L'étude des propriétés optiques des matériaux développés est une partie indispensable pour l'intégration de ces couches dans un prototype de SRD et assurer son bon fonctionnement. En fonction des résultats de DRX et EDX, il est possible de conclure que la pulvérisation réactive d'une cible d'hafnium avec 4% oxygène/96% argon et la pulvérisation d'une cible de dioxyde d'hafnium sous atmosphère inerte permet la synthèse de couches minces polycristallines de HfO_2 stœchiométrique. Dans ce qui suit, nous présentons les propriétés optiques de ces films de HfO_2 , mesurées par ellipsométrie et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin de déterminer la méthode offrant les propriétés optiques les plus intéressantes dans le contexte SRD.

La figure 3.15 ci-dessous représente les indices de réfraction n ainsi que les coefficients d'extinction k mesurée par ellipsomètre (système V-VASE en réflexion) dans la plage de longueurs d'onde de 300 nm à 2000 nm, pour des films de HfO_2 de $1 \mu\text{m}$ déposés sur des substrats de silicium par les deux méthodes de dépôts décrites plus tôt.

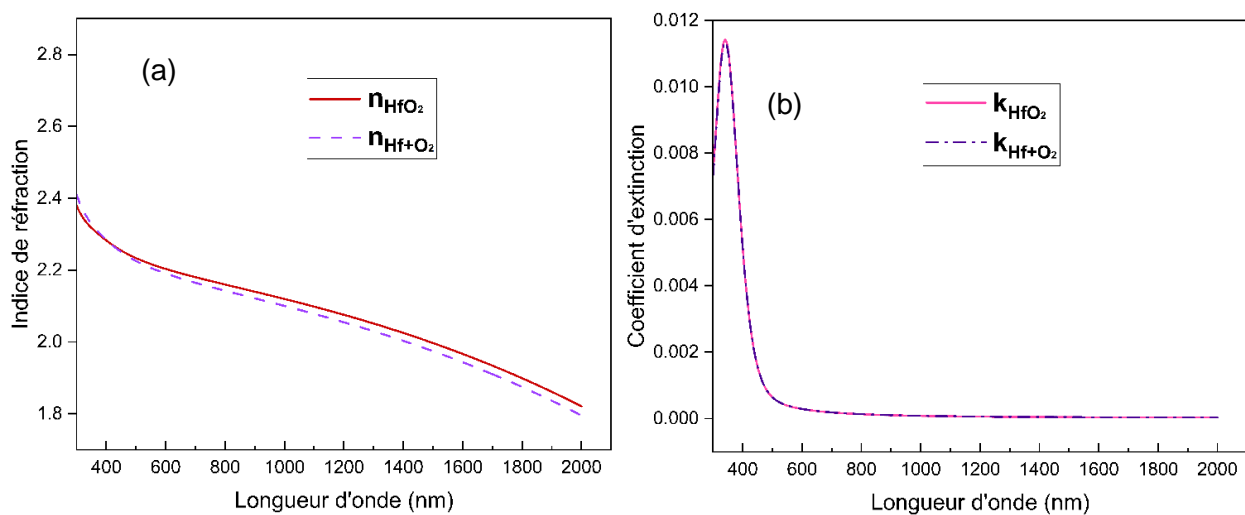


Figure 3.15 – (a) Les parties réelles n et (b) les coefficients d'extinction k de l'indice de réfraction des films de HfO_2 de $1 \mu\text{m}$ déposés par pulvérisation réactive ou pulvérisation sous atmosphère inerte sur les substrats de silicium.

Nous pouvons constater que les deux méthodes de synthèse produisent des films aux propriétés identiques dans le domaine de l'UV et du proche IR. Dans les deux cas, l'indice de réfraction diminue de 2.7 à 1.8 alors que la partie imaginaire de l'indice (coefficient d'extinction) décroît rapidement de 0.3 à 0 avec l'augmentation de la longueur d'onde. Ces valeurs sont en bon accord avec ceux qui ont été trouvés dans la littérature [28].

Pour les mesures dans l'IR (FTIR), un substrat réfléchissant est nécessaire pour des mesures en réflectance. Pour nous rapprocher des conditions de fabrication des SRD, nous avons utilisé des substrats d'alliage d'aluminium polis. Des films de HfO_2 d'une épaisseur de $1 \mu\text{m}$ ont été déposés sur ces substrats par les deux méthodes optimales. La réflectance de ces deux films entre les longueurs d'onde de $2.5 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$ est rapportée sur la figure 3.16.

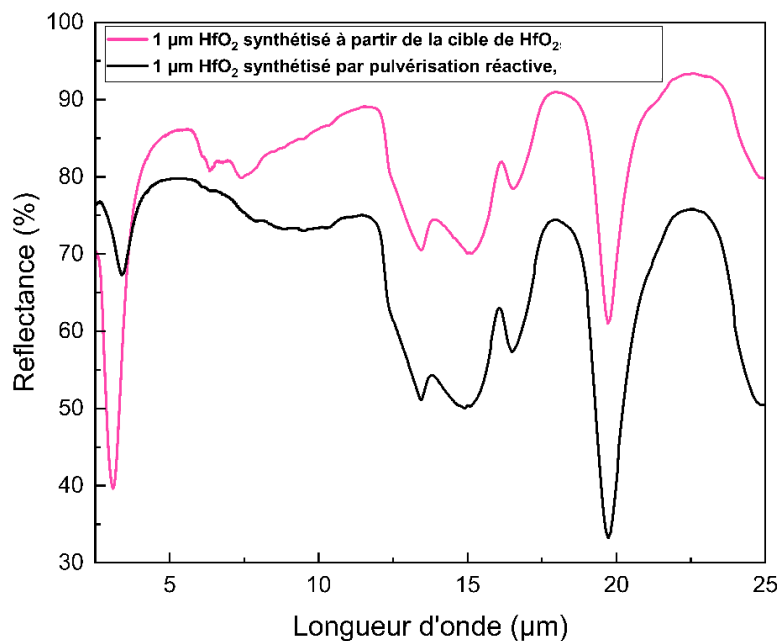


Figure 3.16 – Les spectres de réflectance obtenus par FTIR en fonction de la longueur d'onde de mesure pour les films de HfO_2 de $1 \mu\text{m}$ déposés par deux méthodes de pulvérisation différentes sur les substrats d'alliage d'aluminium polis.

On constate que les réflectances sont supérieures à 50% dans la plupart des longueurs d'onde entre $2.5 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$ avec la présence d'un premier pic d'absorption proche de $15 \mu\text{m}$ et un second plus important à $19 \mu\text{m}$ pour les deux types de films. Toutefois, le film de HfO_2 déposé à partir d'une cible de HfO_2 sous atmosphère inerte montre une réflectance globale plus élevée que le film de HfO_2 obtenu par pulvérisation réactive. À ce stade de cette étude, nous n'avons pas encore d'explication pour expliquer cette différence. Il est possible que cette différence soit potentiellement liée à l'apparition d'une importante couche d'alumine (Al_2O_3) à la surface des

substrats d'alliage d'aluminium polis en présence d'oxygène et à haute température au moment de débiter la synthèse. Cette couche est diélectrique et peut alors affecter les propriétés optiques dans l'infrarouge. Sachant qu'une absorption moins importante à basse température aura la possibilité d'augmenter la modulation d'émissivité d'un SRD, le processus de fabrication des SRD décrit au chapitre suivant utilisera la méthode de pulvérisation à partir d'une cible de HfO_2 sous atmosphère inerte.

3.2.4 Conclusion

Grâce à la méthode de pulvérisation, nous avons pu étudier différents procédés de synthèse de couches minces de HfO_2 d'une épaisseur de 1 μm , soit le dépôt d'hafnium pur suivi d'un recuit à 500°C sous atmosphère oxydante, soit le dépôt réactif sous oxygène puis finalement le dépôt sous atmosphère inerte à partir d'une cible de HfO_2 . L'oxydation d'un film épais de Hf pur s'est avérée difficile avec une oxydation partielle du film en gardant un temps de recuit raisonnable de 24h. Les caractérisations effectuées, comme DRX, XPS et EDX, ont confirmé qu'il était par contre possible d'obtenir des structures polycristallines de bonne composition chimique à travers toute l'épaisseur d'un film de 1 μm par pulvérisation réactive d'une cible de Hf sous oxygène et par pulvérisation d'une cible de HfO_2 sous atmosphère inerte d'une cible de HfO_2 . Les mesures des propriétés optiques dans l'IR ont toutefois montré que la méthode de synthèse directe présente une absorption plus faible, favorable à son intégration dans la fabrication de SRD.

Chapitre 4

Fabrication et caractérisation de radiateurs thermiques intelligents

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord la méthode de calcul des émissivités des SRD en utilisant les indices optiques de chaque couche constituant ces dispositifs. Ensuite, nous décrivons les différentes étapes de fabrication de ces SRD. Ces prototypes sont basés sur le concept de structure SRD breveté par l'INRS et la compagnie MPB [42], en remplaçant la couche de SiO_2 par une couche de HfO_2 . Puis finalement, nous comparons les performances de ces prototypes en utilisant une toute nouvelle méthode de synthèse du VO_2 , soit la pulvérisation cathodique et l'oxydation thermique de couches minces de nitrure de vanadium (VN).

4.1 Simulation des performances des dispositifs SRD

Le logiciel de simulation OpenFilters a été utilisé pour simuler les performances de nos dispositifs et ainsi définir les épaisseurs optimales de chaque couche constituant un SRD. Ce logiciel est dédié à la conception des filtres optiques constitués de matériaux en multicouches et sur le principe d'interférence optique. Développé par S. Larouche [73], ce logiciel permet de calculer la transmittance T , la réflectance R et l'absorbance A de nos dispositifs SRD en utilisant les données des indices de réfraction et des coefficients d'extinction des matériaux impliqués. Les dispositifs SRD ont été simulés en tenant compte de la structure multicouche décrite dans la Figure 4.1, soit, le substrat d'alliage d'aluminium dont l'épaisseur est de 1 mm, l'épaisseur de HfO_2 ou de SiO_2 et l'épaisseur de VO_2 dans l'état isolant ou métallique. L'angle d'incidence a été fixé à 0 degré (incidence normale) et nous avons considéré une lumière non-polarisée arrivant sur chaque dispositif afin de calculer la réflectance correspondante de 2.5 μm à 25 μm .

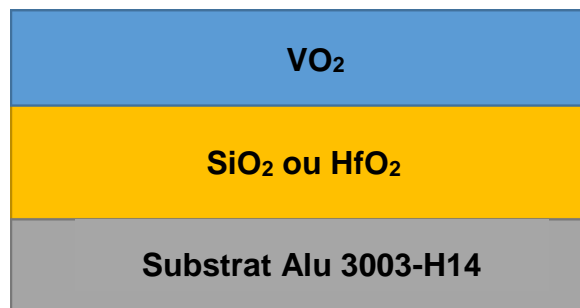


Figure 4.1 – Le schéma représentatif de la structure d'un SRD en couches minces.

Pour simuler au mieux la réponse optique de ces structures, nous avons entrepris de mesurer les indices optiques (n et k) des matériaux utilisés à l'aide de l'ellipsométrie ou de prendre des valeurs de la littérature.

Dans le cas des substrats d'alliage d'aluminium, nous avons pris en compte la présence d'une fine couche d'alumine de 3.2 nm, qui se forme naturellement à la surface. Nous pouvons constater sur la figure 4.2 (a) que les courbes de n_{Al} et k_{Al} suivent toutes une tendance de croissance en fonction des longueurs d'onde ce qui correspond au comportement de l'aluminium tabulé dans les bases de données [74]. De la même façon, une couche mince de SiO_2 de 1000 nm sur un substrat d'alliage d'aluminium a été mesurée à 20°C par ellipsométrie dans l'infrarouge pour analyser les indices de réfraction (voir Figure 4.2 (b)).

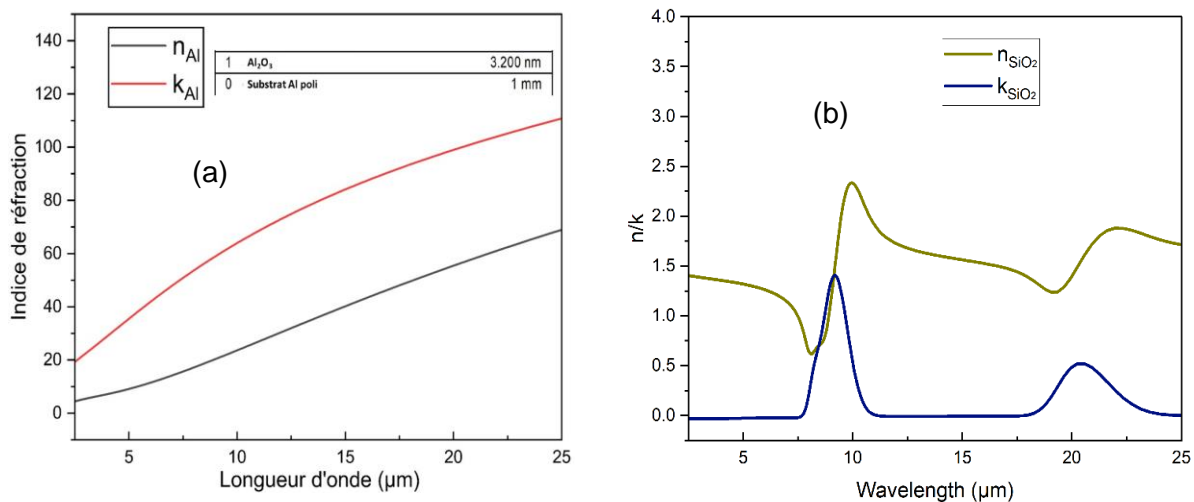


Figure 4.2 – Les indices de réfraction et les coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge pour (a) le substrat d'alliage d'aluminium poli et (b) la couche de SiO_2 de 1000 nm obtenue par PECVD sur ce substrat.

Des mesures ellipsométriques de 2.5 μm à 25 μm ont été conduites également pour une couche de HfO_2 dont l'épaisseur était de 1 μm déposée à partir de la cible de HfO_2 par pulvérisation en utilisant les conditions optimisées décrites au chapitre précédent. Les données expérimentales ont été obtenues à angles variés (45°, 55°, 65° et 75°, voir Figure 4.3 (a)). La couche de HfO_2 a été modélisée en utilisant un modèle Gen-Osc. Le modèle Gen-Osc modélise la fonction diélectrique d'un matériau comme une somme linéaire d'oscillateurs dépendants de la longueur d'onde. Ces oscillateurs (par exemple, les oscillateurs Lorentziens, gaussiens, harmoniques, etc) représentent la réponse dipolaire du matériau et ils peuvent être définis mathématiquement dans le logiciel d'analyse de l'ellipsomètre par des paramètres physiques tels que les amplitudes, les

largeurs à mi-hauteur, etc. Les données de ψ et Δ ont été générés à l'aide des paramètres physiques des oscillateurs. Ensuite, les optimisations ont été effectuées sur l'épaisseur de la couche, la rugosité de surface de la couche, et les paramètres physiques des oscillateurs permettant de mieux approcher les données générées avec les données expérimentales. À partir de ce modèle, nous avons été en mesure d'extraire, les courbes de n et k de la couche de HfO_2 en fonction de la longueur d'onde λ tel qu'illustré dans la Figure 4.3 (b). Premièrement, on remarque que la valeur de la partie réelle n oscille autour de 2, soit une valeur similaire à celle qui a été trouvée dans la littérature [20]. En observant également la partie imaginaire, c'est-à-dire le coefficient d'extinction de la couche de HfO_2 (courbe en jaune sur la figure 4.3), on retrouve le pic d'absorption à environ $19 \mu\text{m}$, identifié également lors des mesures FTIR. Finalement, les mesures ellipsométriques dans l'infrarouge d'une couche mince de VO_2 en fonction de la température n'étaient pas disponible au moment de cette étude, nous utilisons les indices de réfraction des couches minces de VO_2 extraits des résultats de C. Wan et al. [75].

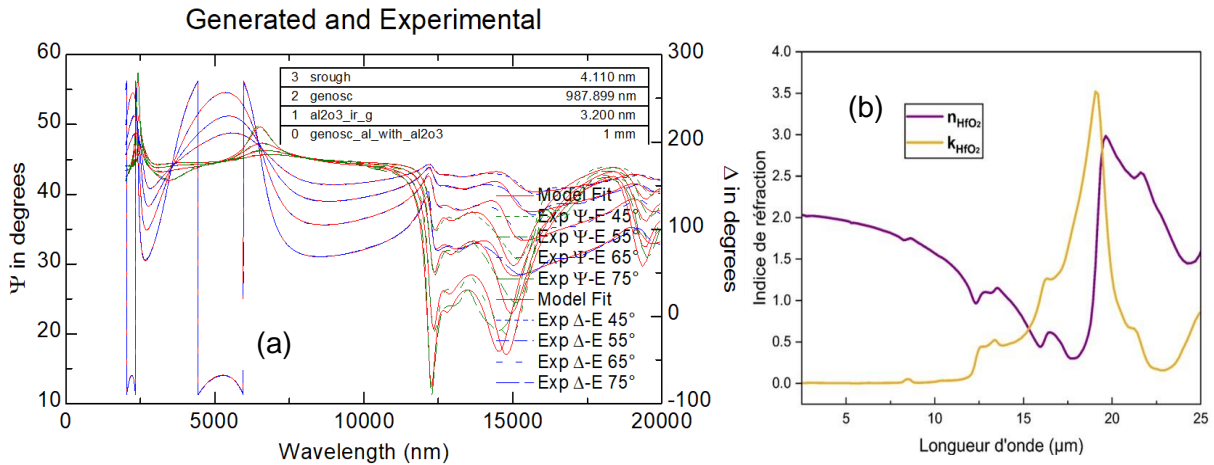


Figure 4.3 – (a) Modélisations des données ellipsométriques et (b) la partie réelle/imaginaire de l'indice de réfraction d'une couche de HfO_2 dont l'épaisseur était de $1 \mu\text{m}$ déposée par pulvérisation au magnétron sur un substrat d'aluminium poli.

En supposant que les substrats d'alliage d'aluminium polis sont parfaitement opaques (la transmittance T est égale à 0), nous pouvons calculer l'émissivité ε en employant la formule 4.1.

$$\varepsilon = \frac{\int_{2,5\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} A(\lambda, T) P_{cn}(\lambda, T) d\lambda}{\int_{2,5\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} P_{cn}(\lambda, T) d\lambda} = \frac{\int_{2,5\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} (1 - R(\lambda, T)) P_{cn}(\lambda, T) d\lambda}{\int_{2,5\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} P_{cn}(\lambda, T) d\lambda} \quad (4.1)$$

L'absorbance $A(\lambda, T)$ et la réflectance $R(\lambda, T)$ dépendent de la longueur d'onde et la température tandis que $P_{cn}(\lambda, T)$ est le rayonnement émis par un corps noir à la même longueur d'onde λ et à la même température T définie par la loi de Planck. La variation d'émissivité $\Delta\epsilon$ est donnée par la soustraction entre l'émissivité à 100°C et l'émissivité à 20°C (voir Formule 4.2).

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{100^\circ\text{C}} - \epsilon_{20^\circ\text{C}} \quad (4.2)$$

À l'aide de ces simulations, nous avons entrepris d'optimiser les performances de nos SRD (maximiser $\Delta\epsilon$) en variant les épaisseurs des couches de SiO_2 , HfO_2 et VO_2 . Dans un premier temps, nous avons fixé l'épaisseur de la couche de VO_2 à 30 nm (épaisseur standard du procédé de fabrication de SRD du LMN) pendant que les épaisseurs de HfO_2 variaient de 500 nm à 1200 nm. À des fins de comparaison, nous avons également simulé un SRD standard avec une couche de SiO_2 , avec des épaisseurs variant de 800 nm à 1500 nm. Les résultats de ces simulations sont regroupés dans les figures (Figure 4.4 (a) et (b)). Les émissivités des dispositifs de SRD à 20°C ont toutes une tendance de croissance linéaire avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de SiO_2 et HfO_2 en raison de l'absorption de la couche. Comme recherché, les émissivités à basse température sont plus faibles dans le cas d'une couche de HfO_2 , en raison de sa plus grande transparence dans le domaine IR tandis que les émissivités à haute température (100°C) passent par une valeur maximale dans les deux cas. Sachant que les exigences requises par les

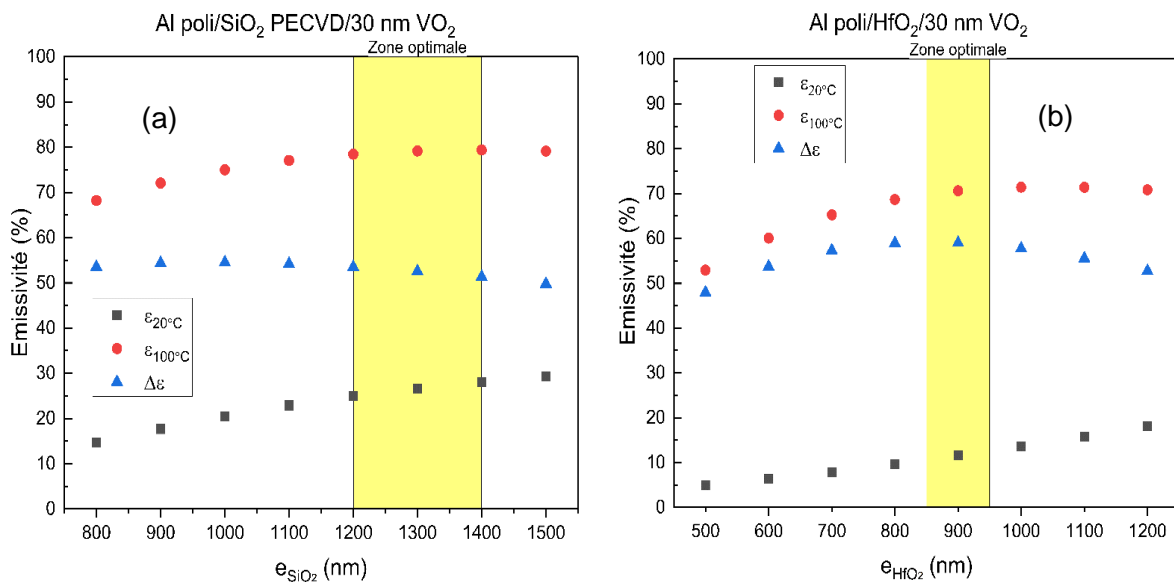


Figure 4.4 – Les émissivités calculées à l'aide des réflectances modélisées (a) des dispositifs SRD de SiO_2 ayant une couche de VO_2 de 30 nm en fonction de l'épaisseur de SiO_2 ; (b) des dispositifs SRD de HfO_2 ayant une couche de VO_2 de 30 nm en fonction de l'épaisseur de HfO_2 .

agences spatiales et NASA pour les dispositifs SRD sont une émissivité à haute température ≥ 0.7 (70%) et une variation d'émissivité ≥ 0.4 (40%) [51], il nous est possible, par ces simulations, de définir les épaisseurs optimales de SiO_2 et HfO_2 .

Dans le cas du SiO_2 , une épaisseur comprise entre 1200 nm et 1400 nm offre les meilleures performances, soit une émissivité à basse température de 0.25 (25%), de 0.8 (80%) à haute température et une différence d'émissivité ($\Delta\epsilon$) de 0.5 (50%). Nous retrouvons bien ici l'épaisseur optimale de 1300 nm du procédé standard développé au LMN confirmant la validité de notre modèle théorique. Dans le cas du HfO_2 , une épaisseur de 900 nm est privilégiée, car elle offre les plus hautes valeurs d'émissivité à haute température (0.7 soit 70%), et $\Delta\epsilon$ de 0.55 (55%), satisfaisant les exigences de l'ESA et de la NASA.

Dans un second temps, en fixant les épaisseurs de couches diélectriques, nous avons ensuite étudié l'influence de l'épaisseur de la couche de VO_2 en la faisant varier de 20 nm à 50 nm (voir Figure 4.5 (a)(b)). Nos simulations montrent que l'épaisseur optimale de VO_2 se situe autour de 30 nm dans le cas d'une couche de SiO_2 et entre 25 à 30 nm pour une couche de HfO_2 avec $\Delta\epsilon$ de 0.5 (50%) et 0.6 (60%), respectivement.

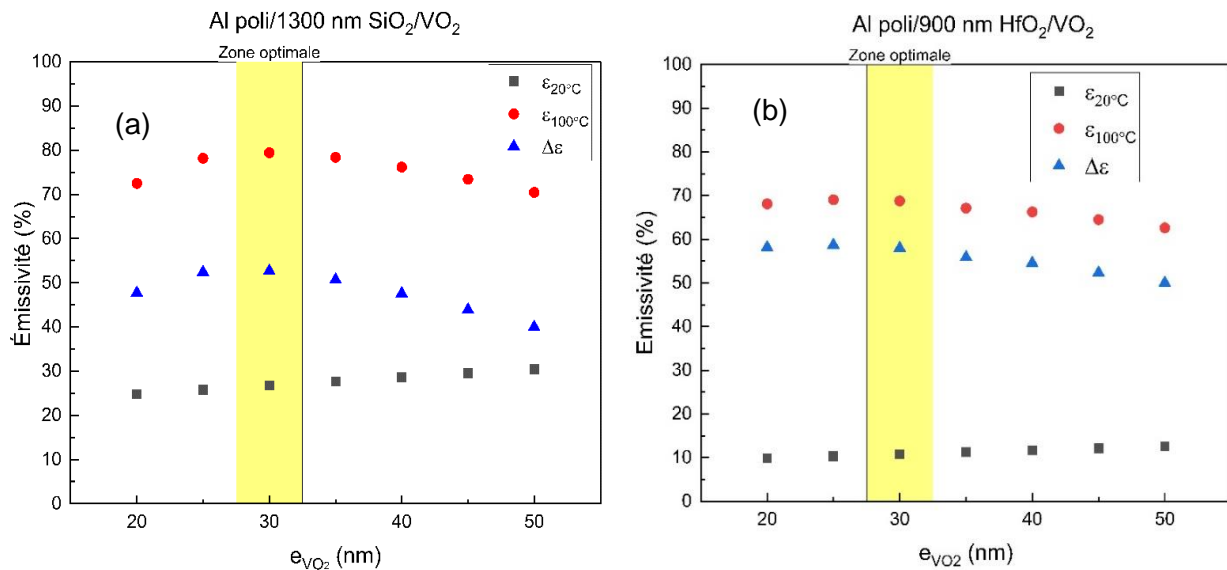


Figure 4.5 – Les émissivités calculées à l'aide des réflectances modélisées (a) des dispositifs SRD ayant une couche de SiO_2 de 1300 nm en fonction de l'épaisseur de VO_2 et (b) des dispositifs SRD ayant une couche de HfO_2 de 900 nm en fonction de l'épaisseur de VO_2 .

Comme attendu par les objectifs de ce travail de maîtrise, ces résultats théoriques permettent d'espérer une légère amélioration des performances des SRD en remplaçant la couche de SiO₂ par une couche de HfO₂.

4.2 Procédés de fabrication des dispositifs SRD

Dans cette section, nous reprenons les différentes étapes de fabrication utilisées pour la fabrication de nos SRD sur des substrats d'alliage d'aluminium de 4cm x 4 cm.

4.2.1 Dépôt de la couche de cavité

Les substrats d'alliages d'aluminium ont été nettoyés et polis à l'aide des procédés décrits en sous-section 2.3.4 avant dépôt. Pour les SRD utilisant les films de SiO₂ comme couches diélectriques, le dépôt de SiO₂ se fait par le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) sur les substrats préparés. Pour les dépôts de HfO₂, les couches ont été déposées par pulvérisation d'une cible de HfO₂ tel que décrit en sous-section 3.1.2.

4.2.2 Synthèse de couches minces de dioxyde de vanadium

L'élaboration de couches minces de dioxyde de vanadium avec de bonnes propriétés thermochromiques reste un défi, car il est impératif d'éviter d'autres phases intermédiaires appartenant au système vanadium-oxygène. Le PLD et la pulvérisation sont les deux méthodes les plus couramment utilisées pour produire les couches minces de VO₂ [45][76-78].

La méthode de synthèse de couches minces de VO₂ au LMN [44] par PLD a été établie depuis de nombreuses années. Ce procédé, robuste et reproductible permet de produire des films de VO₂ de bonne qualité, mais présente toutefois l'inconvénient d'être limité sur la taille des échantillons (maximum 3 po de diamètre). Pour ces dépôts, nous avons utilisé le système, PVD 3000 de la compagnie PVD Products, qui est équipé d'un laser à excimère KrF dont la longueur d'onde est 248 nm. Les couches minces de VO₂ ont été déposées à 500°C à partir d'une cible de vanadium pur (99.9%) avec une pression d'oxygène de 15 mTorr. La fluence du laser était de 2 J/cm² et la taille de la focalisation du laser était de 9 mm² avec taux de répétition de 10 Hz. La distance cible-substrat a été fixée à 65 mm.

La pulvérisation a démontré sa capacité de fournir des revêtements de divers matériaux de qualité sur de très grandes surfaces. Cependant, de nombreuses expériences entreprises au LMN ont montré que cette technique ne peut pas fournir de films VO₂ stœchiométriques reproductibles à partir de cibles de vanadium pur ou d'oxydes de vanadium. L'empoisonnement de la cible, un

inconvenient majeur de la pulvérisation, ne permet pas un contrôle précis de la stœchiométrie recherchée parmi les 20 variétés stables différentes d'oxyde de vanadium. Ainsi, pour répondre au défi que pose la déposition de VO_2 sur de grandes surfaces, en alternative à la pulvérisation directe à partir de cibles de vanadium, nous avons exploré la possibilité de passer par une couche intermédiaire de nitrure de vanadium (VN) déposée par pulvérisation cathodique puis transformée en VO_2 par oxydation thermique. Cette approche se base sur de récents travaux scientifiques qui ont montré en effet qu'il est possible de transformer des couches de VN stables en VO_2 stœchiométriques par oxydation thermique [79].

Les dépôts des couches de VN ont été obtenus à partir d'une cible de VN par pulvérisation cathodique à température ambiante. Les conditions de dépôt ont été adaptées des travaux récents de García-Wong et al. [79]. La puissance RF utilisée était de 300 W et la pression de gaz était de 2 mTorr avec un ratio Ar/N₂ de 90%/10%. Les épaisseurs visées des couches minces de VN étaient de 20 nm. Ces dépôts ont été effectués sur des substrats d'alliage d'aluminium recouvert d'un film de HfO₂ de 900 nm. Afin de simplifier le processus de fabrication des SRD en utilisant qu'un seul système et de favoriser la fabrication sur de grandes surfaces, les recuits thermiques de couches de VN ont été faits in-situ, c'est-à-dire dans notre système de pulvérisation.

4.2.3 Recuits de couches minces de nitrure de vanadium

Plusieurs paramètres de recuit ont été étudiés afin de transformer la couche de VN en VO_2 in-situ, soit la température, la pression d'oxygène et le temps de recuit. Pour chacune de ces études, nous avons vérifié la présence de phases cristallines de VO_2 par DRX et la modulation (ordre de magnitude ou ODM) de la conductivité électrique à l'aide des mesures 4-pointes entre l'état semi-conducteur à la température ambiante et l'état métallique à haute température (100°C) typique du VO_2 .

4.2.3.1 Étude de l'influence de la température de recuit

Dans un premier temps, nous avons fait varier la température de recuit entre 365°C à 450°C (ce qui correspond à la température maximale que nous pouvons atteindre dans le système de pulvérisation). La pression d'oxygène et le temps de recuit ont été fixés à 15 mTorr et 0.5 heure. Tous les échantillons recuits ne présentaient pas de changement de conductivité électrique typique des couches de VO_2 . Les mesures DRX ont confirmé l'absence de phase liée au VO_2 .

4.2.3.2 Étude de l'influence de la pression de recuit

La pression d'oxygène durant l'étape d'oxydation a ensuite été variée entre 15 mTorr et 60 mTorr (65 mTorr étant la pression maximale du système de pulvérisation). Pour ces expériences, la température a été fixée à 440°C et le temps de recuit à 0.5 h. Le tableau 4.1 ci-dessous regroupe les résultats obtenus pour les mesures électriques de ces films recuits.

Pression d'oxygène (mTorr)	Ordre de magnitude
15	0
30	0
60	1.4

Tableau 4.1 – Pressions d'oxygène étudiées pour les couches minces de VN de 20 nm sur 900 nm HfO₂/Al dans le système de pulvérisation et les résultats des mesures 4-pointes correspondants.

On constate que seul l'échantillon recuit sous 60 mTorr d'oxygène présente un changement de conductivité électrique, avec une modulation de la conductivité électrique de 1.4 ordre de magnitude. La diffraction de rayons X montre l'apparition de quelques pics reliés à des phases cristallines du VO₂. Ces résultats suggèrent une oxydation partielle de la couche de VN.

4.2.3.3 Étude de l'influence du temps de recuit

Dans une dernière étape en vue d'optimiser la transformation de la couche de VN en VO₂, nous avons fait varier le temps du recuit de 0.5 h à 1.5 h. Pour ces expériences, nous avons fixé la température du substrat à 440°C et la pression d'oxygène à 60 mTorr. Le tableau 4.2 ci-dessous résume les propriétés électriques de ces échantillons.

Temps de recuit (h)	Ordre de magnitude
0.5	1.4
1	2.6
1.5	0

Tableau 4.2 – Temps de recuit étudiés pour les couches minces de VN sur 900 nm HfO₂/Al dans le système de pulvérisation et les résultats des mesures 4-pointes correspondants.

Nous pouvons constater que l'augmentation du temps de recuit permet d'augmenter la modulation de conductivité pour atteindre un maximum de 2.6 ordres de magnitude pour 1h de recuit. Au-delà de ce temps, l'échantillon a subi une suroxydation et présentait des fissures. La figure 4.6 ci-dessous montre le spectre DRX de la couche recuite pendant une heure. Malgré l'épaisseur très mince de la couche recuite, nous pouvons identifier la structure cristalline du VO₂ superposé aux pics de diffraction de la couche de HfO₂.

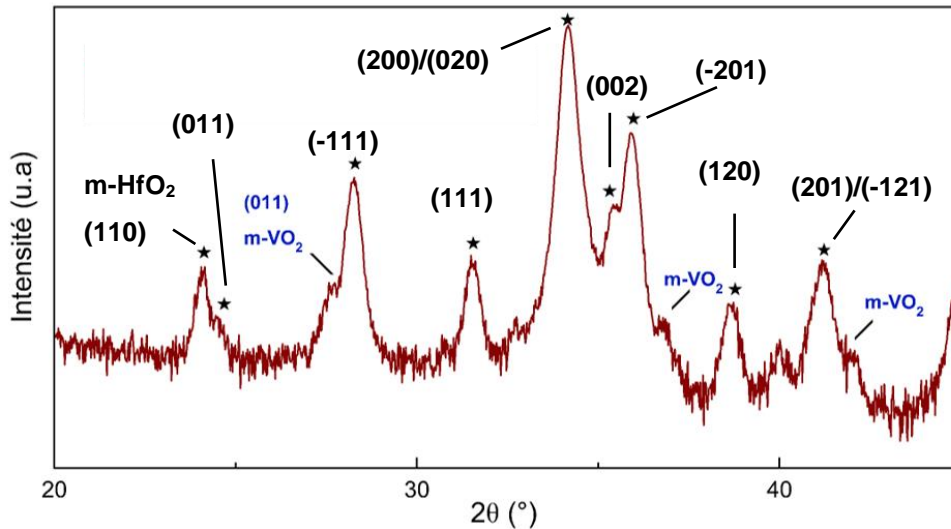


Figure 4.6 – Les mesures DRX en incidence rasante ($\omega = 1^\circ$) d'un échantillon de SRD en Al/VO₂/HfO₂ avec les épaisseurs optimales. Les pics de diffraction de HfO₂ sont indexés en étoiles.

La figure 4.7 compare la résistivité (sous symbole de ρ) de cet échantillon en fonction de la température, à celle d'une couche mince de VO₂ obtenue par PLD. Les performances électriques obtenues après 1h de recuit se comparent très bien à celles régulièrement obtenues par PLD. Ces courbes suivent le comportement typique des films de VO₂, avec une résistivité décroissante lorsque la température augmente (comportement d'un semi-conducteur) suivie d'une forte baisse de résistivité au moment de la transition de la phase monoclinique à la phase tétragonale de l'état métallique, à plus haute température [50]. La résistivité présente aussi une hystérésis caractérisée liée à une légère différence entre la température de transition pour les cycles de chauffage et de refroidissement. La température de transition (T_{trans}) entre les cycles de chauffage et de refroidissement est définie comme étant le maximum d'une modélisation gaussienne de la quantité $-d(\log \rho)/dT$.

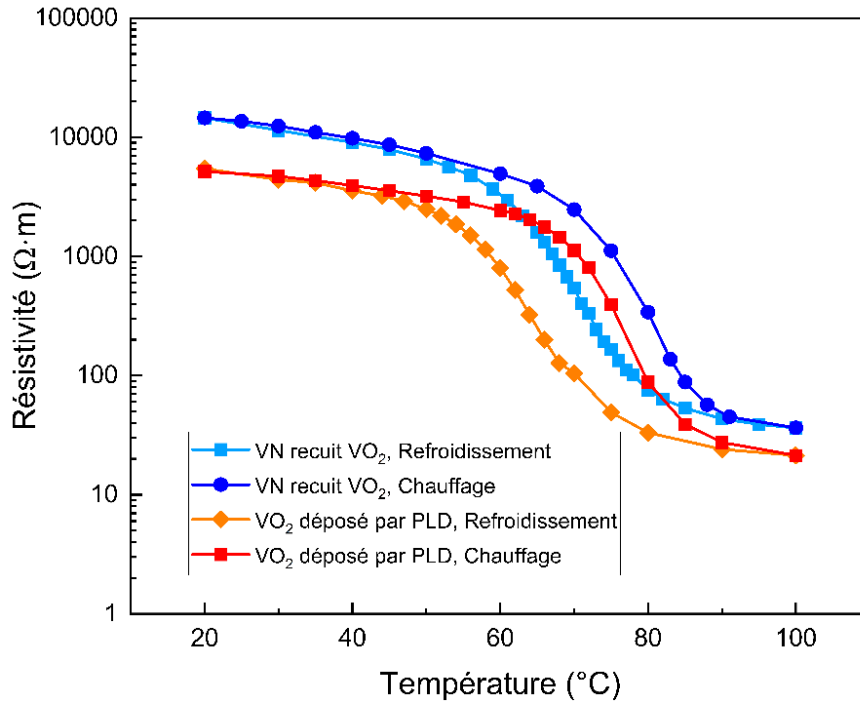


Figure 4.7 – Les résistivités d’un film de VO₂ de 30 nm déposé par PLD sur 900 nm HfO₂ déposé sur le substrat d’alliage d’aluminium et d’un film de VN de 20 nm sur 900 nm HfO₂ déposée sur le substrat d’alliage d’aluminium qui a été recuit à 440°C, 60 mTorr (pression d’oxygène) et 1 h dans le système de pulvérisation.

Les valeurs de T_{trans} et de modulation de la résistivité pour le film VO₂ obtenu par PLD et pour un film de VN recuit en VO₂ pendant 1h sont rassemblées dans le tableau 4.3. Nous pouvons constater que ces valeurs sont quasiment identiques. Nous pouvons en conclure que ces deux méthodes produisent des films de VO₂ de même qualité.

Échantillon	T_{trans} (°C)
PLD VO ₂	63
VN recuit VO ₂	65

Tableau 4.3 – Température de transition des couches minces de VO₂ de 30 nm obtenues par PLD et par recuit de VN sur 900 nm HfO₂/Al.

Il est important de noter que nous avons pu observer que le phénomène d'oxydation introduit une variation de l'épaisseur de la couche finale de VO_2 . La figure 4.8 ci-dessous montre les images MEB d'une coupe transversale d'une couche de VN de 20 nm tel que déposée dans les conditions définies plus haut (Figure 4.8 (a)) et après recuit in-situ dans les conditions optimales (Figure 4.8 (b)). Nous pouvons constater une augmentation de l'épaisseur du film d'un facteur 1.6. Cette variation d'épaisseur devra être prise en considération lors de la fabrication des prototypes de SRD.

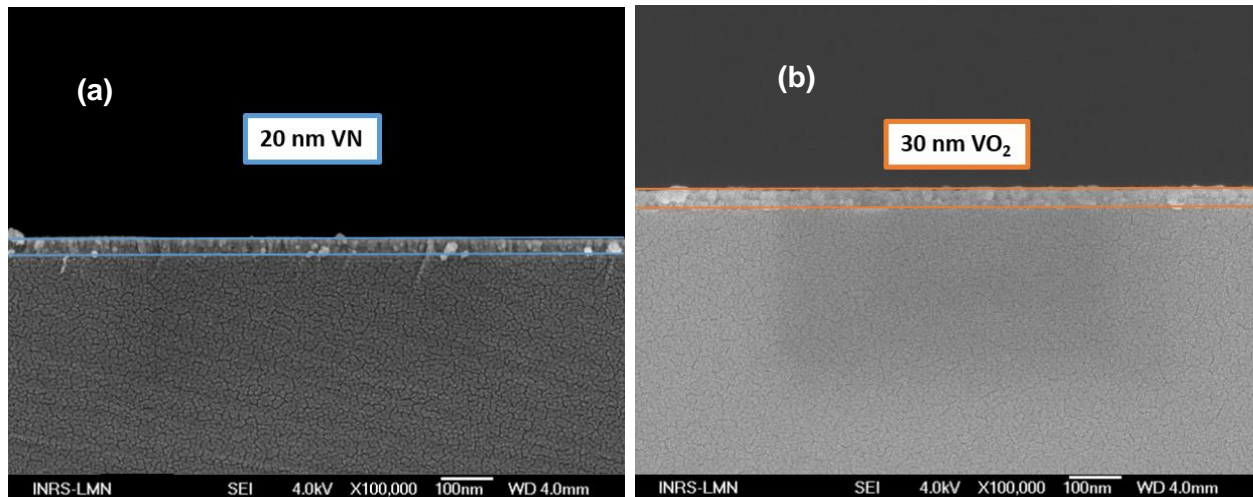


Figure 4.8 – Images en section transversale au MEB (a) d'un échantillon composé d'une couche de VN de 20 nm déposée par pulvérisation sur un substrat de silicium et (b) de cet échantillon recuit qui s'est transformé en VO_2 dans le système de pulvérisation à conditions optimales.

En résumé, nous avons optimisé les paramètres de transformation d'une couche de VN de 20 nm déposée par pulvérisation suivis d'un recuit in-situ sur des substrats d'alliage d'aluminium polis recouverts de HfO_2 . Les conditions optimales sont : une température du substrat de 440°C , une pression d'oxygène de 60 mTorr et un temps de recuit de 1 h. Les mesures des propriétés électriques et l'analyse par DRX montrent une transformation complète de la couche de VN en une couche de VO_2 de qualité équivalente à celle d'une couche de VO_2 déposée par PLD. Considérant l'expansion liée à l'oxydation d'un facteur 1.6, il sera nécessaire de viser une épaisseur initiale de VN de 20 nm lors de la fabrication de prototypes de SRD.

4.3 Performances optiques des dispositifs de radiateurs intelligents (SRD)

Dans un premier temps, nous comparons les émissivités d'un SRD à base de SiO_2 (procédé standard du LMN) avec un SRD intégrant plutôt une couche de HfO_2 . Dans les deux cas, les couches de VO_2 ont été déposées par ablation laser, selon le procédé standard du LMN. Des mesures FTIR ont été faites sur ces dispositifs à 20°C et à 100°C pour obtenir les réflectances en fonction des longueurs d'onde (voir Figure 4.9). Les émissivités à basse et à haute température ont été calculées en utilisant les formules 4.1 et 4.2. Ces valeurs sont rapportées sur les figures ainsi que les variations d'émissivité ($\Delta\varepsilon$).

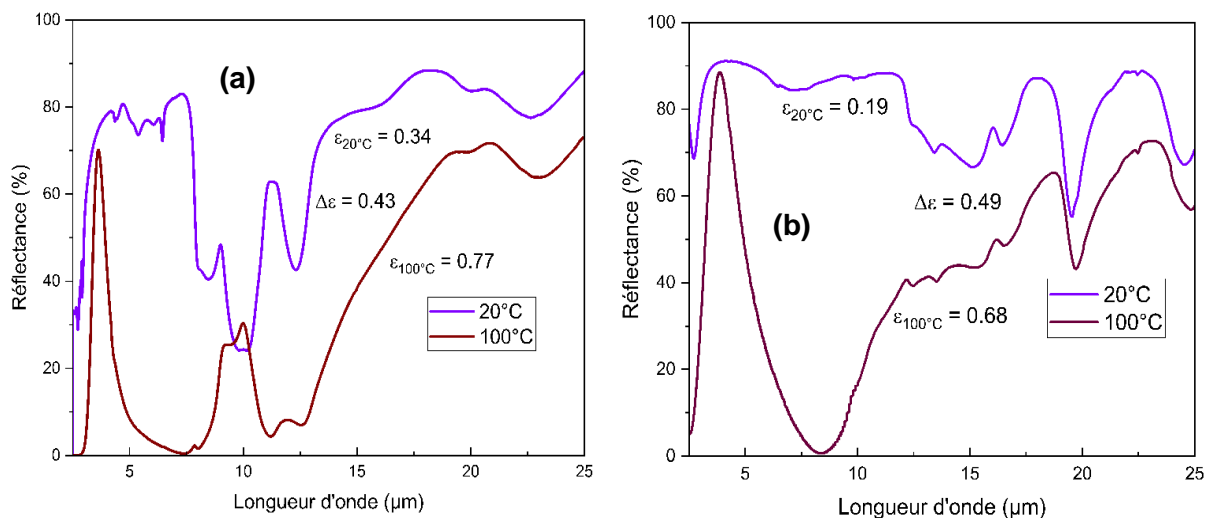


Figure 4.9 – Spectres de réflectance en FTIR à 20°C et 100°C des échantillons de SRD en (a) SiO_2 et (b) HfO_2 obtenus après le dépôt de VO_2 dans le système de PLD dont les épaisseurs des couches ont été optimisées.

La comparaison de ces spectres d'émissivité montre que l'utilisation du HfO_2 permet effectivement de réduire l'absorption autour de la longueur d'onde à $10\ \mu\text{m}$ observée dans le cas du SiO_2 . À haute température, les valeurs d'émissivité calculées sont en très bon accord avec nos simulations, avec $\varepsilon_{100^\circ\text{C}} = 0.77$ (77%) dans le cas du SiO_2 , versus 0.68 (68%) dans le cas du HfO_2 . À basse température, tout comme dans nos simulations également, l'émissivité est plus basse dans le cas du HfO_2 que dans le cas du SiO_2 . Les valeurs expérimentales sont toutefois un peu plus élevées que les valeurs théoriques, dans les deux cas, ce qui pourrait être relié à la qualité du polissage manuel de nos substrats. Le SRD à base de HfO_2 montre ainsi une modulation d'émissivité de 0.49, soit légèrement plus grande comparativement au SRD à base

de SiO₂ avec une modulation d'émissivité de 0.43, en très bon accord également avec nos simulations.

Nous avons ensuite fabriqué un SRD à base de HfO₂, en remplaçant la couche de VO₂ par une couche de VN de 20 nm recuite dans les conditions optimales définies à la section précédente. La figure 4.10 compare les réflectances à basse température et à haute température, pour un SRD avec une couche de VO₂ (4.10 (a)) avec un SRD fabriqué à partir de la couche de VN (4.10 (b)). Les valeurs d'émissivité calculées à ces températures sont également rapportées sur les graphiques. Les émissivités varient de 0.18 à 20°C à 0.66 à 100°C pour le SRD de HfO₂/VN qui a été recuit dans le système de pulvérisation. Considérant les marges d'erreur sur les mesures et sur le calcul d'intégration ($\pm 5\%$), ces valeurs sont identiques à celles du SRD obtenu avec le dépôt de VO₂ dans le système de PLD et répondant ainsi également parfaitement aux exigences des agences spatiales. Par ailleurs, bien que la température du recuit (440°C) de nitrure de vanadium puisse modifier les propriétés optiques de HfO₂ déposé à 230°C, nous n'avons vu aucune différence dans les performances des SRD obtenues par: (i) synthèse de HfO₂ à 230°C, recuit de HfO₂ à 440°C, dépôt de VN, recuit de VN à 440°C et (ii) synthèse de HfO₂ à 230°C, dépôt de VN, recuit de VN à 440°C.

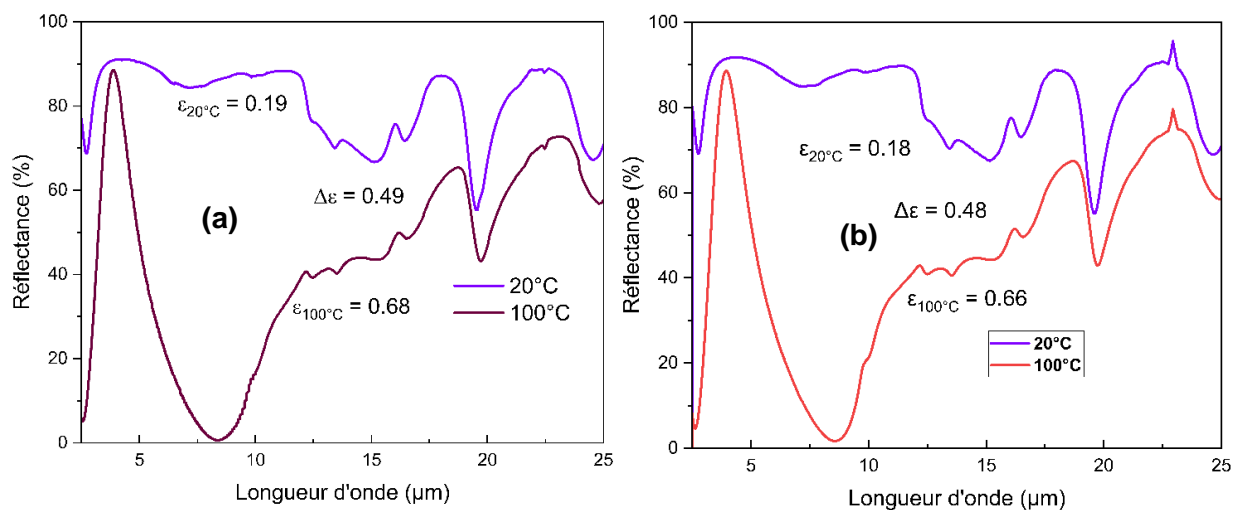


Figure 4.10 – Les spectres de réflectance en FTIR à 20°C et 100°C des dispositifs SRD à base de (a) VO₂/HfO₂/Al obtenu après le dépôt de VO₂ par PLD; (b) VO₂/HfO₂/Al obtenu par recuit dans le système de pulvérisation, dont les épaisseurs des couches ont été optimisées.

Nous pouvons conclure que les SRD fabriqués par recuit des films de VN dans le système de pulvérisation ont les mêmes performances optiques que ceux qui sont fabriqués par dépôt de VO₂ dans le système de PLD. Les dispositifs à base de HfO₂ permettent d'améliorer la

performance optique comparés aux dispositifs à base de SiO_2 , quelle que soit la méthode de synthèse de VO_2 . Avec cette nouvelle méthode de synthèse de VO_2 , dont les conditions optimales de recuit sont 440°C , 60 mTorr (pression d'oxygène) et 1 h, il est dorénavant possible d'envisager la fabrication de SRD à grande échelle, sur de grandes surfaces, tout en améliorant les performances optiques.

4.4 Conclusion

Les mesures des indices optiques des matériaux entrant dans la composition d'un SRD nous ont permis de simuler les émissivités des SRD et ainsi de définir les épaisseurs optimales pour la couche diélectrique de HfO_2 et pour la couche du matériau thermochromique à base de VO_2 , soit 900 nm et 30 nm, respectivement. Dans l'objectif de développer un procédé de fabrication de SRD basé uniquement sur la technique de pulvérisation, nous avons mis au point une nouvelle technique de synthèse de VO_2 à partir de couche mince de VN déposé par pulvérisation, suivie d'une oxydation (recuit) in-situ. Basé sur ce procédé, nous avons fabriqué des prototypes de radiateurs passifs (SRD) sur des substrats d'alliage d'aluminium, que nous avons ensuite comparés à des SRD préparés selon les procédés de référence du LMN, soit à base de SiO_2 obtenu par PECVD et de VO_2 obtenu par PLD. Nous avons démontré que les SRD à base de HfO_2 offrent de meilleures performances au niveau de la variation d'émissivité, grâce entre autres à une très faible émissivité à basse température. De plus, les SRD constitués de couches minces de VO_2 recuites à partir de VN présentent des performances équivalentes que ceux qui ont été synthétisés avec VO_2 déposé en PLD. Cette intégration complète de méthodes de synthèse de HfO_2 et de VO_2 par pulvérisation ouvre les portes pour une fabrication de SRD sur de grandes surfaces et satisfaisant ainsi les critères d'une application à plus grande échelle et industrielle.

Chapitre 6

Conclusions et perspective

Le développement des matériaux fonctionnels et innovants est à la base des progrès dans de nombreux secteurs technologiques. Dans le domaine aérospatial par exemple, les revêtements de matériaux avancés permettent le développement de nouvelles technologies et architectures de contrôle thermique s'intégrant parfaitement aux satellites miniaturisés. Une solution prometteuse pour ce type de contrôle thermique des satellites est appelée Smart Radiator Device (SRD) qui exploite des matériaux adaptatifs, également appelés « intelligents » présentant des propriétés thermochromiques. Ces matériaux spécifiques ont des propriétés physiques qui s'adaptent passivement à la température extérieure.

Au cours des 15 dernières années, la Laboratoire de Micro- et Nanofabrication de l'INRS a développé un procédé de microfabrication de radiateurs intelligents passifs en multicouches à émissivité variable pour des applications de contrôle thermique des satellites miniaturisés. Ces SRD consistent en un substrat réfléchissant sur lequel on dépose une couche mince (autour de 1 μm) diélectrique tel que le dioxyde de silicium (SiO_2) et une couche mince de VO_2 de quelques dizaines de nanomètres. Au cours de cette maîtrise, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la performance de ces radiateurs thermiques intelligents, en remplaçant la couche diélectrique en dioxyde de silicium (SiO_2) par une couche de HfO_2 déposée par pulvérisation, un matériau plus transparent dans le domaine d'opération des SRD, soit l'infrarouge. Afin de permettre la fabrication de SRD à grande échelle et sur de plus grandes surfaces, nous avons également développé une nouvelle méthode de synthèse de VO_2 par pulvérisation.

Au cours de ces travaux, nous avons entrepris la synthèse de couches minces de HfO_2 d'une épaisseur typique de 1 μm , déposées par trois techniques différentes sur des substrats de silicium et d'aluminium. La première méthode a consisté à déposer une couche d'hafnium pur puis de faire un recuit thermique sous oxygène. Les caractérisations de MEB, EDX et DRX ont toutefois montré une oxydation partielle de la couche de Hf, pour des conditions de recuit de 500°C pendant 24h. La seconde méthode de dépôt, par pulvérisation réactive (sous atmosphère d'oxygène) d'une cible de Hf a permis la synthèse d'une couche stœchiométrique de HfO_2 d'une épaisseur de 1 μm . Afin de réduire le risque d'empoisonnement de la cible, les conditions optimales obtenues ont été une température de 230°C, une pression de 2 mTorr avec 4% O_2/Ar , et une puissance de 300 W. Enfin, nous avons également exploré la croissance directe de films de HfO_2 par pulvérisation sous atmosphère inerte d'une cible de HfO_2 . Pour une pression de

dépôt de 2 mTorr, une puissance de 200 W et une température de 230°C, un film stœchiométrique de 1 µm a pu également être obtenu. Ces deux dernières méthodes de dépôt étudiées semblent convenir pour la production de prototypes de SRD. Les propriétés optiques dans l'UV, proche IR et IR de ces films ont été comparées par ellipsométrie et FTIR. Bien que les indices optiques (n et k) de ces deux couches minces soient équivalents dans le domaine de l'UV et le proche IR et conformes aux valeurs rapportées dans la littérature, la synthèse directe de HfO_2 par pulvérisation d'une cible de HfO_2 produit des films de plus faibles absorbances dans l'IR. Cet avantage et la simplicité apportée par cette technique de synthèse, nous ont conduits à favoriser cette technique de dépôt pour la fabrication de prototypes de SRD.

Les indices optiques des films ont été mesurés par ellipsométrie et intégrés dans le logiciel OpenFilters. Ce qui nous a permis d'obtenir les émissivités théoriques des SRD et ainsi optimiser les épaisseurs de chaque couche entrant dans la composition d'un SRD. Les épaisseurs optimales obtenues de SiO_2 , HfO_2 et VO_2 sont respectivement de 1300 nm, 900 nm et 30 nm. Les simulations montrent également que l'utilisation de la couche de HfO_2 permet d'abaisser sensiblement l'émissivité des SRD à basse température à 0.1 comparativement à 0.25 dans le cas d'un SRD à base de SiO_2 .

En se basant sur ces simulations, nous avons entrepris la fabrication de prototypes de SRD, en intégrant une couche de HfO_2 déposée par pulvérisation étant en remplacement de la couche de SiO_2 traditionnelle déposée par PECVD. En parallèle de notre étude sur la synthèse de HfO_2 , nous avons exploré une toute nouvelle méthode de synthèse de VO_2 par pulvérisation. Cette approche permet la fabrication complète de SRD par la technique de pulvérisation uniquement. Nous avons montré qu'une couche de nitrure de vanadium (VN) déposée par pulvérisation (à température ambiante, 2 mTorr avec 10 % N_2 /90% Ar, 300 W) puis recuite sous oxygène in-situ (440°C, 60 mTorr O_2 , 1h) permet la synthèse de couches minces de VO_2 de 30 nm de qualité comparable à une couche déposée par ablation laser, avec un ordre de magnitude de 2.6 dans la modulation de la résistivité électrique. Les mesures optiques des SRD intégrant tous ces matériaux développés au cours de ce travail de maîtrise ($\text{Al}/\text{HfO}_2/\text{VO}_2$ par pulvérisation) dans les prototypes ont permis de montrer que ces dispositifs se comportent tel qu'attendu par nos simulations, soit $\epsilon_{\text{basse}} = 0.18$, $\epsilon_{\text{haute}} = 0.66$ et $\Delta\epsilon = 0.48$. Considérant les incertitudes de ces mesures, nous pouvons en conclure que ces SRD remplissent les exigences des agences spatiales internationales.

Le procédé de microfabrication développé au cours de cette maîtrise, basé uniquement sur la technique de pulvérisation déjà bien implantée dans le milieu industriel, devrait permettre un

développement plus important des SRD grâce à une production à plus grande échelle et sur de plus larges surfaces. Afin de poursuivre ce développement, il serait intéressant de vérifier expérimentalement l'influence des épaisseurs de la couche de HfO_2 et de la couche photochromique de VO_2 obtenue par pulvérisation et recuit afin de valider nos simulations et éventuellement optimiser un peu plus les performances optiques de ces dispositifs. Ultimement, pour définitivement répondre à l'utilisation de tels dispositifs, ceux-ci devront répondre aux nombreuses exigences liées à la mise en œuvre dans l'espace d'une nouvelle technologie. Ils devront donc subir encore de nombreux autres tests en laboratoire reproduisant la préparation d'un lancement spatial et l'environnement spatial complexe tels que l'exposition aux rayonnements solaires ainsi qu'aux rayonnements gamma, la résistance mécanique, la résistance à l'humidité et à des températures extrêmes.

Bibliographie

- [1] D. Coster, G. Hevesy, *On the Missing Element of Atomic Number 72*, Nature 111, 79 (1923).
- [2] J. A. M. Van Liempt, *Hafnium Oxide in Tungsten Filaments*, Nature 115, 194 (1925).
- [3] F. B. Litton, *Preparation and Some Properties of Hafnium Metal*, J. Electrochem. Soc. 98 488 (1951).
- [4] D. M. Mortimore, P. A. Romans, *X-Ray Spectroscopy as a Control Method in the Production of Zirconium and Hafnium*, J. Opt. Soc. Am. 42, 673-677 (1952).
- [5] H. L. Gilbert, M. M. Barr, *Preliminary Investigation of Hafnium Metal by the Kroll Process*, J. Electrochem. Soc. 102 243 (1955).
- [6] K. S. Mazdiyasi, L. M. Brown, *Preparation and Characterization of Submicron Hafnium Oxide*, Journal of the American Ceramic Society, 53: 43-45 (1970).
- [7] S. Geller, E. Corenzwit, *Hafnium Oxide, HfO₂ (Monoclinic)*- Analytical Chemistry ACS Publications, 25, 11, 1774 (1953).
- [8] C. E. Curtis et al., *Some Properties of Hafnium Oxide, Hafnium Silicate, Calcium Hafnate, and Hafnium Carbide*. Journal of the American Ceramic Society (1954).
- [9] O. Ohtaka, et al. *Phase relations and volume changes of hafnia under high pressure and high temperature* J. Am. Ceram. Soc. 84, 1369–1373 (2001).
- [10] U. Schroeder, M.H. Park, T. Mikolajick et al. *The fundamentals and applications of ferroelectric HfO₂*. Nat Rev Mater 7, 670 (2022).
- [11] T. S. Böske, J. Müller, D. Bräuhäus, et al., *Ferroelectricity in Hafnium Oxide Thin Films*, Appl. Phys. Lett. 99, 102903 (2011).
- [12] G. Hevesy, *The Discovery and Properties of Hafnium*, Chemical Reviews 2 (1), 1-41 (1925).
- [13] J. Robertson, *Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices*, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 18, No. 3, 1785–1791 (2000).
- [14] B. H. Lee et al., *Thermal stability and electrical characteristics of ultrathin hafnium oxide gate dielectric reoxidized with rapid thermal annealing*, Appl. Phys. Lett. 76, 1926–1928 (2000).

- [15] L. Kang et al., *Electrical characteristics of highly reliable ultrathin hafnium oxide gate dielectric*, IEEE Electron Device Letters, vol. 21, no. 4, pp. 181-183 (2000).
- [16] C. Avis, Y. G. Kim and J. Jang, *Solution processed hafnium oxide as a gate insulator for low-voltage oxide thin-film transistors*, J. Mater. Chem., 22, 17415 (2012).
- [17] G. D. Wilk et al., *High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations*, Journal of Applied Physics 89, 5243–5275 (2001).
- [18] Intel, *Intel's Fundamental Advance in Transistor Design Extends Moore's Law, Computing Performance* (2007).
- [19] A. Basti, T. Obikawa, J. Shinozuka, *Tools with built-in thin film thermocouple sensors for monitoring cutting temperature*, International Journal of Machine Tools and Manufacture, Volume 47, Issue 5 (2007).
- [20] M. Fadel, O.A. Azim M., O.A. Omer et al., *A study of some optical properties of hafnium dioxide (HfO₂) thin films and their applications*, Appl Phys A 66, 335–343 (1998).
- [21] M.F. Al-Kuhaili, *Optical properties of hafnium oxide thin films and their application in energy-efficient windows*, Optical Materials, Volume 27, Issue 3, 383-387 (2004).
- [22] J.M. Khoshman et al., *Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings*, Surface & Coatings Technology 202, 2500–2502 (2008).
- [23] A. Raman, M. Anoma, L. Zhu et al., *Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight*. Nature **515**, 540–544 (2014).
- [24] M. M. Hossain, M. Gu, *Radiative Cooling: Principles, Progress, and Potentials*, Adv. Sci. (2016).
- [25] A. Callegari et al., *Physical and electrical characterization of Hafnium oxide and Hafnium silicate sputtered films*, J. Appl. Phys., Vol. 90, No. 12 (2001).
- [26] A. Delabie et al., *Atomic layer deposition of hafnium oxide on germanium substrates*, J. Appl. Phys. 97, 064104 (2005).
- [27] B. Aguirre et al., *Growth, microstructure and electrical properties of sputter-deposited hafnium oxide (HfO₂) thin films grown using a HfO₂ ceramic target*, Applied Surface Science 257, 2197–2202 (2011).
- [28] T.J. Bright et al., *Optical properties of HfO₂ thin films deposited by magnetron sputtering: From the visible to the far-infrared*, Thin Solid Films 520, 6793–6802 (2012).

- [29] M. Mazur et al., *Modification of various properties of HfO₂ thin films obtained by changing magnetron sputtering conditions*, Surface & Coatings Technology 320, 426–431 (2017).
- [30] L. Pereira et al., *Influence of the oxygen/argon ratio on the properties of sputtered hafnium oxide*, Materials Science and Engineering B, 210–213 (2005).
- [31] K. Kamala Bharathi, N. R. Kalidindi, C. V. Ramanaa, *Grain size and strain effects on the optical and electrical properties of hafnium oxide nanocrystalline thin films*, Journal of Applied Physics 108, 083529 (2010).
- [32] Hildebrandt et al., *Controlled oxygen vacancy induced p-type conductivity in HfO_{2±x} thin films*, Appl. Phys. Lett. 99, 112902 (2011).
- [33] E. Hildebrandt, J. Kurian, L. Alff, *Physical properties and band structure of reactive molecular beam epitaxy grown oxygen engineered HfO_{2±x}*, J. Appl. Phys. 112, 114112 (2012).
- [34] S. Xing et al., *Preparation of hafnium oxide thin film by electron beam evaporation of hafnium incorporating a post thermal process*, Microelectronic Engineering 66 451–456 (2003).
- [35] H. Ikeda et al., *Structural and Electrical Characteristics of HfO₂ Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition*, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 2476 (2002).
- [36] J.Y. Dai et al., *Epitaxial growth of yttrium-stabilized HfO₂ high-k gate dielectric thin films on Si*, Journal of Applied Physics 94, 912 (2003).
- [37] M. M. Finckenor, K. K. de Groh, *A Researcher's Guide to: Space Environmental Effects*, NASA ISS Program Science Office (2015).
- [38] V. Baturkin, *Micro-satellites thermal control—concepts and components*, Acta Astronautica Vol.56, Issues 1–2, 161-170 (2005).
- [39] R. Osiander et al., *Microelectromechanical devices for satellite thermal control*, IEEE Sensors Journal, vol. 4, no. 4, pp. 525-531 (2004).
- [40] D. Douglas, T. Michalek, T. D. Swanson, *Design of the thermal control system for the space technology 5 microsatellite*, Proc. 31st Int. Conf. Environmental Systems (2001).
- [41] P. Chandrasekhar et al., *Variable-emittance infrared electrochromic skins combining unique conducting polymers, ionic liquid electrolytes, microporous polymer membranes,*

- and semiconductor/polymer coatings, for spacecraft thermal control*, J. Appl. Polym. Sci., 131, 40850 (2014).
- [42] E. Haddad et al., *VO₂-based Thin-Film Smart Radiator Device for improved Passive Thermal Control of Space Systems*, International Conference on Environmental Systems, ICES2020-210 (2020).
- [43] M. Benkahoul et al., *Thermochromic VO₂ film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications*, Solar Energy Materials & Solar Cells 95, 3504–3508 (2011).
- [44] A. Hendaoui et al., *Highly tunable-emittance radiator based on semiconductor-metal transition of VO₂ thin films*, Appl. Phys. Lett. 102, 061107 (2013).
- [45] A. Hendaoui et al., *VO₂-based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts*, Solar Energy Materials & Solar Cells 117, 494–498 (2013).
- [46] R. Beaini et al., *Thermochromic VO₂-based smart radiator devices with ultralow refractive index cavities for increased performance*, Solar Energy Materials and Solar Cells 205, 110260 (2020).
- [47] X. Wang et al., *Thermochromic VO₂ based sandwich structure Ag/Al₂O₃/VO₂ with low solar absorption and tunable emittance for spacecraft*, J. Appl. Phys. 131, 135301 (2022).
- [48] X. Wang et al., *Fabrication of VO₂-based multilayer structure with variable emittance*, Applied Surface Science 344, 230–235 (2015).
- [49] J. Gu et al., *VO₂-Based Infrared Radiation Regulator with Excellent Dynamic Thermal Management Performance*, ACS Applied Materials & Interfaces 14 (2), 2683-2690 (2022).
- [50] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. Kruzelecky, *Thermochromic vanadium dioxide (VO₂) smart coatings for switching applications*, Applied Physics in the 21st Century (2008).
- [51] ECSS Secretariat, ESA-ESTEC Requirements & Standards Division, *ESA Space product assurance—Measurements of thermo-optical properties of thermal control materials*, ECSS-Q70-09A29 (2003).
- [52] W. R. Grove, *On the Electro-Chemical Polarity of Gases*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 142, pp. 87–101 (1852).

- [53] R. Hanau, *Cathode Sputtering in the Abnormal Glow Discharge*, Phys. Rev. 76, 153 (1949).
- [54] G. K. Wehner, D. J. Hajicek, *Cone Formation on Metal Targets during Sputtering*, Journal of Applied Physics, 42 (3) : 1145–1149 (1971).
- [55] G. K. Wehner, *The aspects of sputtering in surface analysis methods*, Methods of Surface Analysis, Volume 1, Chapter 1, pages 5-35 (1975).
- [56] J.J. Cuomo et al., *Amorphous magnetic materials for bubble domain and magneto-optics application*, J. Electron. Mater. 3, 517–529 (1974).
- [57] G. Betz, G. K. Wehner, *Sputtering by particle bombardment*, Topics in Applied Physics. Vol. 47, edited by R. Behrisch (1982).
- [58] J. A. Thornton, *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, Journal of Vacuum Science & Technology 11, 666 (1974).
- [59] J. A. Thornton, *High Rate Thick Film Growth*, Annual Review of Materials Science, 239-260 (1977).
- [60] J. A. Thornton, *The microstructure of sputter-deposited coatings*, J. Vac. Sci. Technol. A 4, 3059 (1986).
- [61] Howard M. Smith, A. F. Turner, *Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser*, Appl. Opt. 4, 147-148 (1965).
- [62] G. Hass , J. B. Ramsey, *Vacuum Deposition of Dielectric and Semiconductor Films by a CO₂ Laser*, Appl. Opt. 8, 1115-1118 (1969).
- [63] R. Eason, *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*, A Wiley-Interscience publication (2007).
- [64] K. Hans-Ulrich, B. Olaf, *Pulsed laser deposition of thin metallic alloys*. Appl. Phys. Lett., 62 (19): 2341–2343 (1993).
- [65] H. Topsoe, *Geometric Factors in Four Point Resistivity Measurement*, Semiconduct. Division, Bulletin No. 472-13 (1966).
- [66] G. L. Tan et al., *Optical properties and London dispersion interaction of amorphous and crystalline SiO₂ determined by vacuum ultraviolet spectroscopy and spectroscopic ellipsometry*, Phys. Rev. B 72, 205117 (2005).

- [67] S. Chouteau, *Synthèse et caractérisation de couches minces de VO₂ et HfO₂ pour intégration aux radiateurs thermiques spatiaux SRD*, mémoire de maîtrise, INRS (2020).
- [68] A. L. Patterson, *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*, Physical Review, vol. 56, no. 10, pp. 978–982 (1939).
- [69] J.F. Moulder, J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [70] Shengtai, S., Kuangdi, X., *Metal Oxidation, Process and Prevention Of*. In: Xu, K. (eds) The ECPH Encyclopedia of Mining and Metallurgy. Springer,(2023).
- [71] M. Itoh, *Time-dependent power laws in the oxidation and corrosion of metals and alloys*, Sci Rep 12, 6944 (2022).
- [72] A. Khanna, *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*. ASM International (1999).
- [73] S. Larouche, L. Martinu, *OpenFilters : open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters*, Appl. Opt. 47, C219-C230 (2008).
- [74] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Vol. 3, pp. 395-401 (1997).
- [75] C. Wan et al., *On the Optical Properties of Thin-Film Vanadium Dioxide from the Visible to the Far Infrared*, Ann. Phys. (Berlin), 531, 1900188 (2019).
- [76] D. Brassard et al., *Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films*, Appl. Phys. Lett. 87 (2005).
- [77] Q. Yu et al., *Oxygen pressure manipulations on the metal–insulator transition characteristics of highly (011)-oriented vanadium dioxide films grown by magnetron sputtering*, J. Phys. D: Appl. Phys. 46 055310 (2013).
- [78] X. Xu et al., *A novel sputtering oxidation coupling (SOC) method to fabricate VO₂ thin film*, Applied Surface Science 256, 2750–2753 (2010).
- [79] A.C. Garcia-Wong et al., *Oxidation of sputter-deposited vanadium nitride as a new precursor to achieve thermochromic VO₂ thin films*, Solar Energy Materials and Solar Cells 210 110474 (2020).