



# Synthèse et caractérisation de couches minces de $\text{VO}_2$ et $\text{HfO}_2$ pour intégration aux régulateurs thermiques spatiaux SRD

Simon CHOUTEAU

Professeurs encadrants : Mohamed CHAKER (*INRS*)  
Ana LACOSTE (*LPSC*)

16 août 2020

## Avant-propos

Cette maîtrise s'inscrit dans le cadre d'un programme bilingue international, en collaboration entre l'Institut National de la Recherche Scientifique au Québec et l'Université Paul Sabatier en France. Les travaux de recherche exposés dans le présent document ont donc été réalisés tour-à-tour à l'INRS et au Laboratoire de Physique Subatomique et de Cosmologie (LPSC, France).

D'autre part, suite à l'épidémie de COVID-19 en France, le stage effectué au LPSC a été interrompu pendant la période de confinement national. Le projet de recherche étant avant tout expérimental, aucun dispositif de travail à distance n'a pu être mis en place et la quantité de résultats obtenue est donc probablement limitée par rapport à ce que l'on pourrait attendre habituellement d'un stage de deuxième année.

## Remerciements

Je souhaite remercier les professeurs Mohamed CHAKER et Ana LACOSTE de m'avoir accueilli au sein de leurs équipes de recherche, et de m'avoir accordé leur confiance en m'offrant une liberté de travail très appréciable. Leurs conseils furent enrichissants tout au long de cette maîtrise.

Mes remerciements vont également aux personnes m'ayant encadré et formé au jour le jour : Thameur HAJLAOUI, Alexandre BÈS, et plus particulièrement Jérémie CHAILLOU, c'est sûrement de lui que j'ai le plus appris durant ces deux années, je lui souhaite le meilleur pour la suite de sa carrière.

Je remercie aussi les équipes techniques du LMN et du LPSC : Boris LE DROGOFF, Étienne CHARETTE, Amine ZITOUNI, Laurent BONNY et Dominique FOMBARON, pour leur disponibilité et leur assistance au quotidien.

Je tiens à remercier chaleureusement le personnel enseignant de l'Université Paul Sabatier, avec une pensée particulière pour Nicolas NAUDÉ.

Je pense aussi aux amis que j'ai rencontrés au cours de mes études, et notamment à Mohamed, dit "Le Rouji", pilier de l'INRS Soccer Team.

Enfin, comment oublier Ahmed et Mustapha, les "INRS Boys", groupe que j'ai eu l'honneur et le privilège de nommer puis de diriger pendant presque deux ans. C'est à eux que vont mes remerciements les plus forts, pour les souvenirs que nous partageons. Ils ont toute mon admiration, mon estime, mon affection. Je suis fier de les compter parmi mes amis.

# Table des matières

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction</b>  | <b>4</b>  |
| 1.1      | Dioxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ) . . . . .                                      | 4         |
| 1.1.1    | Présentation générale . . . . .  | 4         |
| 1.1.2    | Transition de phase du $\text{VO}_2$ . . . . .                                       | 5         |
| 1.1.3    | Dopage du $\text{VO}_2$ . . . . .  | 6         |
| 1.2      | <i>Smart Radiator Device</i> (SRD) . . . . .   | 7         |
| 1.3      | Plan du projet de maîtrise . . . . .   | 10        |
| <b>2</b> | <b>Outils utilisés</b>   | <b>11</b> |
| 2.1      | Techniques de synthèse de couches minces . . . . .                                   | 11        |
| 2.1.1    | Dépôt par ablation laser . . . . .   | 11        |
| 2.1.2    | Pulvérisation cathodique . . . . .   | 15        |
| 2.1.3    | Pulvérisation réactive assistée par plasma micro onde . . . . .                      | 17        |
| 2.1.4    | Évaporation par faisceau d'électrons . . . . .                                       | 20        |
| 2.1.5    | Autres . . . . .   | 20        |
| 2.2      | Techniques de caractérisation . . . . .  | 21        |
| 2.2.1    | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier . . . . .                          | 21        |
| 2.2.2    | Diffraction des rayons X . . . . .   | 22        |
| 2.2.3    | Sonde 4 pointes . . . . .  | 23        |
| 2.2.4    | Spectrophotométrie UV-visible-NIR . . . . .  | 23        |
| 2.2.5    | Microscopie électronique à balayage . . . . .  | 24        |
| 2.2.6    | Ellipsométrie . . . . .  | 24        |
| 2.2.7    | Spectroscopie optique d'émission . . . . .   | 25        |
| <b>3</b> | <b>Dopage à l'azote du <math>\text{VO}_2</math> par PLD</b>                          | <b>26</b> |
| 3.1      | Introduction et méthodes expérimentales . . . . .                                    | 26        |
| 3.2      | Résultats et discussion . . . . .  | 26        |
| 3.2.1    | Série 1 : IPEX . . . . .   | 26        |
| 3.2.2    | Série 2 : PLD3000 . . . . .  | 29        |
| <b>4</b> | <b>SRD</b>   | <b>35</b> |
| 4.1      | Introduction . . . . .   | 35        |
| 4.2      | Méthodes expérimentales . . . . .  | 35        |
| 4.2.1    | SRD opérationnels au $\text{SiO}_2$ . . . . .  | 35        |
| 4.2.2    | Procédé de dépôt de $\text{HfO}_2$ . . . . .   | 36        |
| 4.3      | Résultats et discussion . . . . .  | 37        |
| 4.3.1    | Fabrication de SRD industrialisables dans le cadre du partenariat avec MPB . . . . . | 37        |
| 4.3.2    | Développement du $\text{HfO}_2$ en tant que lame quart d'onde de SRD . . . . .       | 39        |
| <b>5</b> | <b>Dépôt de <math>\text{VO}_2</math> à basse température</b>                         | <b>48</b> |
| 5.1      | Introduction . . . . .   | 48        |
| 5.2      | Méthodes expérimentales . . . . .  | 49        |
| 5.3      | Résultats et discussion . . . . .  | 51        |
| 5.3.1    | Échantillon de référence . . . . .   | 51        |
| 5.3.2    | Procédé basse température . . . . .  | 53        |
| 5.3.3    | Empoisonnement provoqué - contrôle de l'épaisseur . . . . .                          | 55        |
| <b>6</b> | <b>Conclusion</b>  | <b>58</b> |
| <b>7</b> | <b>Annexe</b>  | <b>63</b> |

# 1 Introduction

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

### 1.1.1 Présentation générale

De nombreux oxydes de métaux de transition présentent ce que l'on appelle une transition de phase d'isolant à métal (IMT - *Insulator to Metal Transition*). Autour d'une température spécifique à chaque matériau, appelée température de transition ( $T_{\text{IMT}}$ ), ces composés subissent un changement de structure cristalline réversible qui modifie considérablement leurs propriétés physiques. On peut citer par exemple certains oxydes de titane (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) et de vanadium (VO, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>...) comme étant des matériaux à transition de phase [1–3]. Parmi eux, le dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>) est l'un des plus étudié, car sa transition de phase induit de grandes variations de ses propriétés électriques et optique, et survient à une température de transition proche de la température ambiante :  $T_{\text{IMT}} \approx 68^\circ\text{C}$  [1].

Le VO<sub>2</sub> se comporte donc comme un isolant à température ambiante dans sa phase monoclinique (M), et comme un métal dans sa phase tétragonale (R, pour Rutile) pour  $T > T_{\text{IMT}}$ . Cette transition métal-isolant affecte donc bien sûr la conductivité électrique du VO<sub>2</sub> (jusqu'à 5 ordres de grandeurs) [1, 4], mais également ses propriétés optiques, en particulier dans le proche infrarouge [5]. On appelle ce dernier phénomène le thermochromisme. Deux autres phases intermédiaires apparaissent également dans la littérature pour le VO<sub>2</sub> dopé au chrome : une seconde phase monoclinique (M<sub>2</sub>) et une phase trigonale (T) [6].

|                              | $T < 68^\circ\text{C}$ | $T > 68^\circ\text{C}$     |
|------------------------------|------------------------|----------------------------|
| Structure cristalline        | Monoclinique (M)       | Tétragonale (R)            |
| Comportement                 | Isolant                | Métal                      |
| Conductivité électrique      | Faible                 | Élevée                     |
| Propriétés dans l'infrarouge | Transparent            | Réfléchissant et absorbant |

TABLEAU 1 – Effets de la transition de phase sur les propriétés du VO<sub>2</sub>.

La transition de phase du VO<sub>2</sub> peut être activée non seulement thermiquement en dépassant  $T_{\text{IMT}}$ , mais aussi électriquement [7, 8], optiquement [9, 10], mécaniquement [11], ou par haute pression [12]. Ces caractéristiques particulières font du VO<sub>2</sub> un matériau particulièrement intéressant en termes d'applications. Depuis l'observation de sa transition de phase par F. J. Morin en 1959 [1], de nombreuses études ont été menées pour intégrer le VO<sub>2</sub> dans des dispositifs électroniques ou optiques. On rapporte par exemple des fenêtres intelligentes [13–15], des microbolomètres [16, 17], des régulateur thermique de satellites [18, 19], des détecteurs de gaz [20], des méta-matériaux [21], des électrodes pour batteries au lithium [22], des capteurs solaires [23], ou encore des commutateurs pour circuit RF [24] à base de VO<sub>2</sub>.

Ces multiples applications ainsi que la recherche autour des mécaniques de la transition de phase font du VO<sub>2</sub> un matériau à fort potentiel, c'est pourquoi il a été synthétisé sous des formes variées : nanoparticules [25], nanofils [26], nanotiges [27], nanoplaquettes [28]... Cependant, la majorité des applications du VO<sub>2</sub> nécessitent de le synthétiser sous forme de couche mince. Plusieurs techniques de dépôt physique ou chimiques sont utilisées pour y parvenir : ablation laser pulsée [29], pulvérisation cathodique [30], évaporation par faisceau d'électrons [31], dépôt chimique en phase vapeur [32], procédé sol-gel [33], dépôt de couche atomique [34]...

Selon la technique de synthèse employée, il peut être difficile d'obtenir du VO<sub>2</sub> stoechiométrique. En effet les oxydes de vanadium sont nombreux. Il existe, en plus des principaux niveaux d'oxydation VO à V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, des niveaux intermédiaires suroxydés (V<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub>) ou sous-oxydés (V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>), respectivement appelés phases de Wadsley et de Magnéli [35]. Le VO<sub>2</sub> n'étant pas l'oxyde final du vanadium, il est essentiel de trouver la gamme de conditions expérimentales (pression, température...) assurant une stoechiométrie optimale.

La qualité des couches minces de VO<sub>2</sub> dépend de leur stoechiométrie d'une part, mais aussi de leur cristallinité. Un "bon" film de VO<sub>2</sub>, présente des propriétés similaires à celle du cristal massif : grandes variations de résistivité et de transmission infrarouge lors de la transition, avec un cycle d'hystérésis étroit et abrupt. Ces propriétés dépendent donc du niveau d'arrangement cristallin (ou ordre) des atomes dans la couche mince de VO<sub>2</sub>. Si aucun ordre à grande distance n'est présent, on parle alors de solide amorphe et l'IMT n'a pas lieu d'être car il n'existe pas de structure cristalline. Une couche mince polycristalline, le plus bas niveau d'arrangement cristallin, est composée de multiples petits cristaux, de taille et d'orientation

aléatoires, appelés cristallites. Les cristallites sont les plus petits domaines monocristallins d'une couche polycristalline, et sont séparés par des joints de grains. Si les cristallites adoptent au moins une orientation préférentielle lors de leur croissance, on parle de couche mince polycristalline texturée. À un niveau d'ordre encore supérieur, on trouve les couches minces épitaxiées. L'épitaxie consiste à faire croître un monocristal en s'aidant d'un substrat lui-même monocristallin ayant des paramètres de maille proches, afin d'obtenir une couche mince avec le moins de défauts possibles. [36]

### 1.1.2 Transition de phase du VO<sub>2</sub>

Le dioxyde de vanadium adopte donc une structure tétragonale (R) au-dessus de  $T_{\text{IMT}}$ , soit environ 68°C. Dans cette configuration les atomes de vanadium forment un réseau "tétragonal centré" : ils sont situés aux sommet et au centre de la maille tétragonale. Chaque atome V est par ailleurs placé à l'intérieur d'un octaèdre d'oxygène, et les octaèdres VO<sub>6</sub> ainsi formés partagent leurs arêtes suivant l'axe  $c_R$ . Les paramètres de maille de la phase (R) sont  $a_R = b_R = 4.55 \text{ \AA}$  et  $c_R = 2.86 \text{ \AA}$ . [37,38]

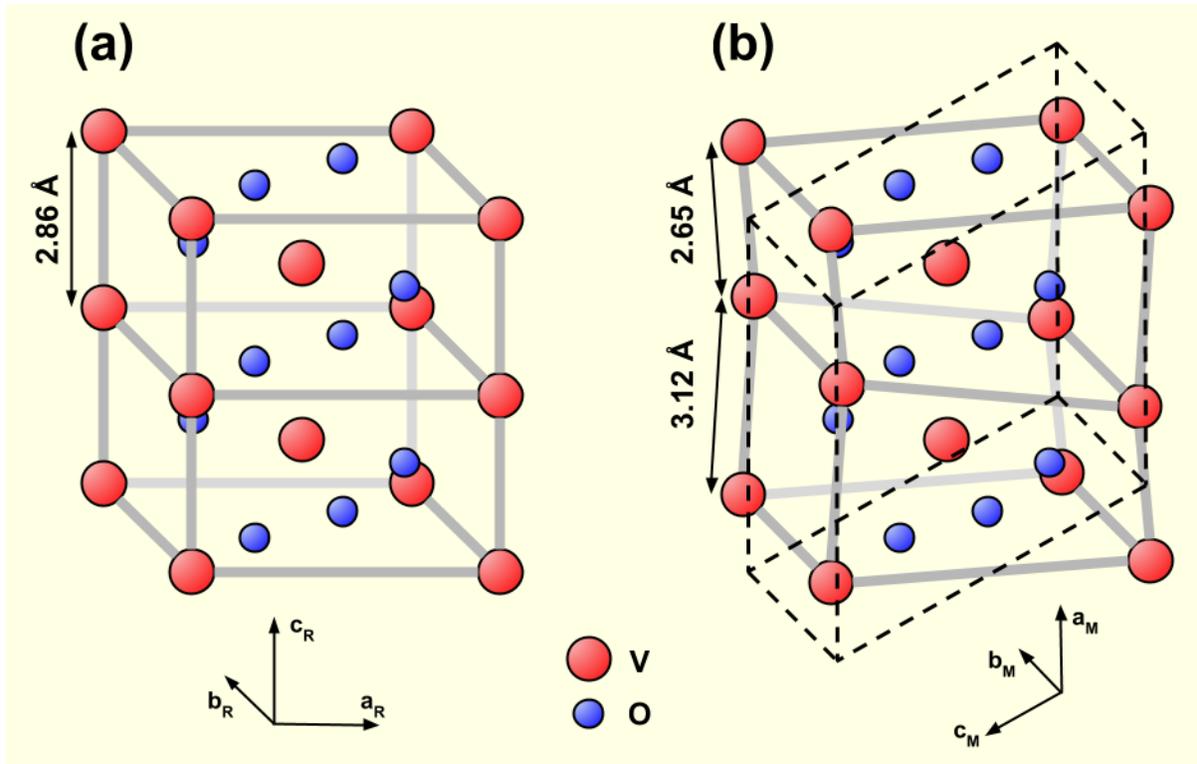


FIGURE 1 – Les deux phases principales du VO<sub>2</sub> : (a) tétragonale et (b) monoclinique. Adapté de [39].

Lorsque la température diminue sous  $T_{\text{IMT}}$ , le VO<sub>2</sub> subit un changement de structure cristalline vers sa phase monoclinique (M), comme illustré sur la figure 1. Cette transition de phase s'accompagne d'une dimérisation de la chaîne de vanadium selon l'axe  $c_R$ . C'est-à-dire que les atomes de vanadium ne sont plus régulièrement espacés de 2.86 Å, mais forment deux distances V-V alternantes de 3.12 Å et 2.65 Å. De plus, les dimères de vanadium sont légèrement décalés en zigzag par rapport à l'axe  $c_R$ , ce qui réduit encore la symétrie du cristal. Les paramètres de maille de la phase (M) sont  $a_M = 5.75 \text{ \AA}$ ,  $b_M = 4.54 \text{ \AA}$  et  $c_M = 5.38 \text{ \AA}$ , et sont liés à ceux de la phase (R) par :  $a_M = 2c_R$ ,  $b_M = a_R$  et  $c_M = a_R - c_R$ . [37,38]

Deux théories existent pour expliquer la transition métal-isolant du  $\text{VO}_2$ . Dans le modèle de Peierls, basé sur les interactions électrons-phonons, l'IMT est dirigée par le changement de structure cristalline. La formation de fortes liaisons V-V lors du passage à l'état isolant cause l'élévation de la bande  $\pi^*$  au-dessus du niveau de Fermi et la division de la bande  $d_{||}$ , créant ainsi un *bandgap* d'environ 0.6 eV entre les bandes  $d_{||}$  et  $\pi^*$  (voir figure 2) [37, 39]. Dans le modèle de Mott-Hubard, ce sont les interactions électrons-électrons qui dirigent l'IMT et le changement de structure. La forte répulsion entre les électrons empêche la conduction électrique dans la phase (M) [40].

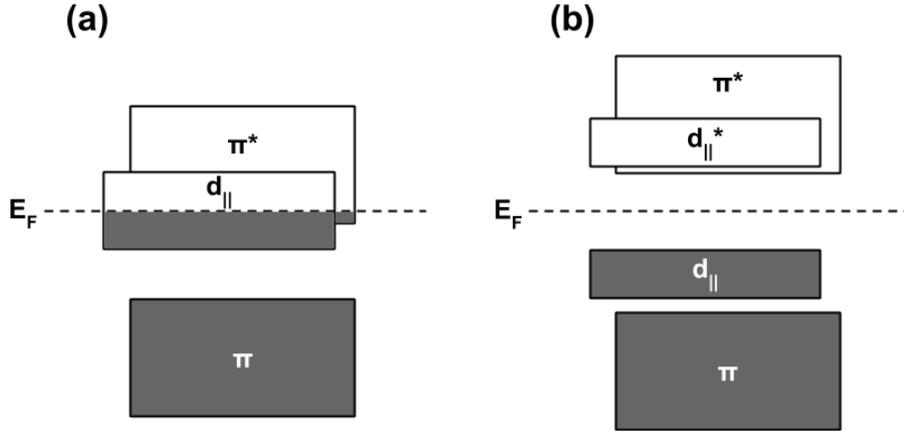


FIGURE 2 – Diagramme de bandes du  $\text{VO}_2$  dans les phases : (a) tétragonale métallique et (b) monoclinique isolante. Adapté de [36].

### 1.1.3 Dopage du $\text{VO}_2$

Bien que la température de transition du  $\text{VO}_2$  ( $T_{\text{IMT}} \approx 68^\circ\text{C}$ ) soit relativement proche de la température ambiante, elle reste trop élevée pour la majorité des applications envisagées. Le dopage du  $\text{VO}_2$  par divers éléments permet de moduler la valeur de  $T_{\text{IMT}}$ , ainsi que les autres propriétés de la transition de phase : le contraste de résistivité  $\Delta R$ , de transmission dans l'infrarouge  $\Delta A$ , la largeur d'hystérésis  $\Delta H$ , et la netteté de la transition de phase  $\Delta T$ .

Plusieurs dopages substitutionnels par des éléments métalliques ont été réalisés, le sens de variation de  $T_{\text{IMT}}$  dépend alors de la masse et de la valence de l'ion substitué, relativement à l'ion  $\text{V}^{4+}$ . Pour des éléments de masse et de valence plus faible, comme le chrome  $\text{Cr}^{3+}$ , le dopage cause une augmentation de  $T_{\text{IMT}}$  [41]. À l'inverse, un dopage à base d'éléments plus lourds et de valence supérieure, comme le tungstène  $\text{W}^{6+}$  ou le niobium  $\text{Nb}^{5+}$ , diminuera  $T_{\text{IMT}}$  [42]. Certaines études rapportent également l'effet de la substitution de l'oxygène par du fluor [43] ou de l'azote [44, 45], ou encore du dopage interstitiel par des atomes très légers comme l'hydrogène ou le bore [46, 47].

À l'heure actuelle, le tungstène est l'élément permettant le dopage le plus efficace dans la diminution de  $T_{\text{IMT}}$ , la réduction pouvant atteindre  $-25^\circ\text{C}/\text{at.}\%$  [48, 49]. Remplacer un ion  $\text{V}^{4+}$  par un ion  $\text{W}^{6+}$  donne une plus forte densité d'électrons (pour conserver un ensemble électriquement neutre), ce qui a pour effet d'augmenter la conductivité du  $\text{VO}_2$  dopé au tungstène. De plus, cela crée une déformation locale tétragonale autour de l'atome de tungstène [50], ce qui déstabilise la structure monoclinique (M) (figure 3). L'énergie nécessaire (fournie par la température) pour effectuer la transition isolant-métal est donc plus faible, et  $T_{\text{IMT}}$  s'en voit diminuée. [36]

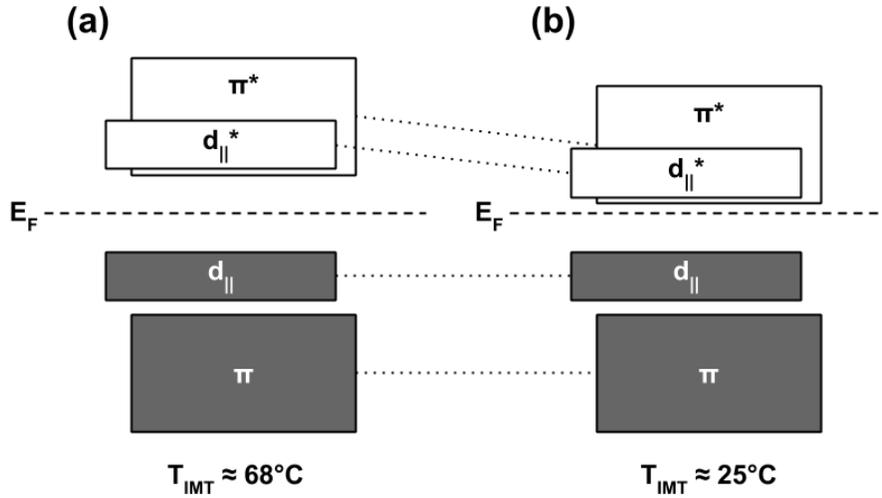


FIGURE 3 – Diagramme de bandes du VO<sub>2</sub> (M) : (a) pur et (b) dopé au tungstène. Adapté de [51].

En première approximation, on peut considérer que le dopage au tungstène modifie la structure de bandes du VO<sub>2</sub> (M) en la faisant passer de celle d'un semi-conducteur intrinsèque à celle d'un semi-conducteur de type n [51], ce qui explique l'augmentation générale de la conductivité électrique. Malheureusement, le dopage du VO<sub>2</sub> induit également des effets négatifs : les contrastes de résistivité  $\Delta R$  et de transmission infrarouge  $\Delta A$  sont réduits. De plus, pour un taux de dopage trop élevé, et donc des distorsions trop importantes dans la maille, la phase (M) devient trop instable et le W-VO<sub>2</sub> sera tétragonal quelle que soit la température. Il existe donc une valeur minimale atteignable pour  $T_{IMT}$  par le dopage au tungstène.

## 1.2 Smart Radiator Device (SRD)

Un satellite envoyé en orbite autour de la Terre est sujet à d'importantes et rapides variations de température lors de son déplacement. En fonction de l'exposition au Soleil, la température dans l'espace prend des valeurs extrêmes entre -120°C (dans l'ombre de la Terre) et +120°C (directement exposé au Soleil) [52]. Ces changements brutaux sont défavorables au bon fonctionnement de l'électronique embarquée à l'intérieur du satellite, qui doit rester aussi proche que possible de la température ambiante terrestre. Un système de régulation de la température interne des satellites est donc nécessaire pour s'assurer de sa stabilité autour de 25°C. De plus, dans une optique de réduction des coûts de lancement, les satellites sont de plus en plus miniaturisés : on parle de micro- et nano-satellites (microsat, nanosat) pour des engins de masses inférieures à 100 et 10 kg respectivement [53]. L'objectif est de maximiser la "densité fonctionnelle" : c'est-à-dire le nombre de fonctions utiles embarquées par unité de surface et de masse.

Les systèmes actuels de régulation de température fonctionnent généralement de manière active : il existe par exemple des revêtements électrochromiques [54] ou encore des structures de micro-volets mécaniques [55] permettant de moduler l'exposition au Soleil en fonction de la température instantanée à l'intérieur du satellite. Le défaut de ces systèmes réside dans le fait qu'ils nécessitent des éléments supplémentaires leur étant entièrement dédiés, ce qui réduit la densité fonctionnelle : capteurs de température, alimentations électriques, circuits électroniques de contrôle... En outre, les parties mécaniques mobiles sont susceptibles de casser, ce qui peut rapidement compromettre la mission du satellite.

Pour répondre aux besoins cités plus haut, les radiateurs "intelligents" appelés SRD - *Smart Radiator Device* ont été développés en vue de fournir un système de contrôle de température à la fois léger et passif, de manière à s'affranchir des contraintes de consommation d'énergie et d'espace évoquées. Le principe des SRD se base sur la transition de phase du  $\text{VO}_2$ , qui existe naturellement, ils fonctionnent donc de manière purement passive et s'adaptent d'eux-mêmes à la température, sans activation externe manuelle. La technologie SRD étant basée sur des couches minces, elle est facilement intégrable à la structure du satellite, car directement applicable sur la coque d'aluminium. L'économie d'espace est de masse est donc optimal. Le principe des SRD est basé sur le fait que les échanges de chaleur dans l'espace se font essentiellement par rayonnement [56]. La grandeur permettant de quantifier l'efficacité de la surface d'un matériau à dissiper de l'énergie sous forme de chaleur rayonnée est appelée **émissivité** (*emittance* en anglais). C'est donc un paramètre clef pour le contrôle de la température des satellites. Les SRD représentent en fait des surfaces à émissivité variable, dont la valeur est ajustée en fonction de la température. L'émissivité devrait être faible à basse température afin de conserver la chaleur, et devrait être forte à haute température afin de dissiper la chaleur en excès. Plus l'écart d'émissivité entre haute et basse température est grand, meilleur sera le SRD.

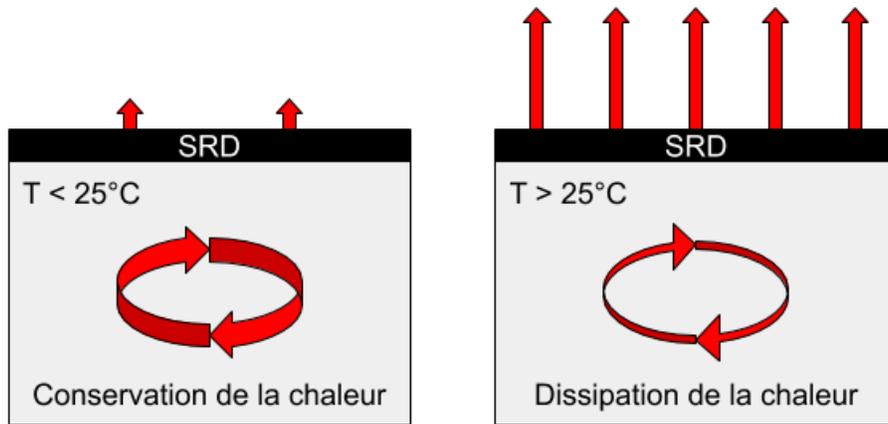


FIGURE 4 – Variation de l'émissivité des SRD en fonction de la température interne du satellite.

L'émissivité est calculée comme étant l'énergie rayonnée par la surface d'un corps (en l'occurrence la surface externe du satellite) comparée à celle rayonnée par la surface d'un corps noir idéal à la même température. On la retrouve dans la loi de Stefan-Boltzmann pour les corps réels :  $P = \sigma \epsilon T^4$ , avec  $P$  la puissance totale rayonnée par unité de surface (aussi appelée *irradiance*),  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann,  $\epsilon$  l'émissivité et  $T$  la température [57]. On comprend donc l'importance de l'émissivité dans la gestion de la chaleur rayonnée.

Pour bien comprendre l'objectif et le fonctionnement des SRD, il faut garder en tête que les satellites sont exposés à deux sources de chaleur. La première est bien sûr le rayonnement solaire, dont le pic d'émission se situe dans le visible aux alentours de 500 nm. La deuxième, moins évidente, provient de l'intérieur même du satellite : les circuits électroniques embarqués produisent de la chaleur par rayonnement **dans l'infrarouge**. Un bon SRD doit donc avoir d'une part une grande accordabilité de son émissivité dans l'infrarouge, mais également une faible absorptance solaire afin de ne pas surchauffer lors des phases de vol exposées au Soleil. Ce dernier aspect sera abordé brièvement au chapitre 3 mais ne sera pas discuté en détail.

Les SRD tirent parti du changement de propriétés optiques du  $\text{VO}_2$  lors de la transition métal-isolant afin de modifier l'émissivité du dispositif : on cherche à maximiser  $\epsilon$  à haute température, et à le minimiser à basse température. De précédents travaux [18, 56–58] réalisés à l'INRS ont présenté différents modèles de SRD à base de  $\text{VO}_2$  de plus en plus performants. Un modèle totalement industrialisable sur aluminium a ensuite été développé à base de  $\text{W-VO}_2$  ( $\text{VO}_2$  dopé au tungstène), afin de réguler la température autour de  $T_{\text{IMT}} \approx 25^\circ\text{C}$ , température optimale de fonctionnement de l'électronique embarquée du satellite [19].

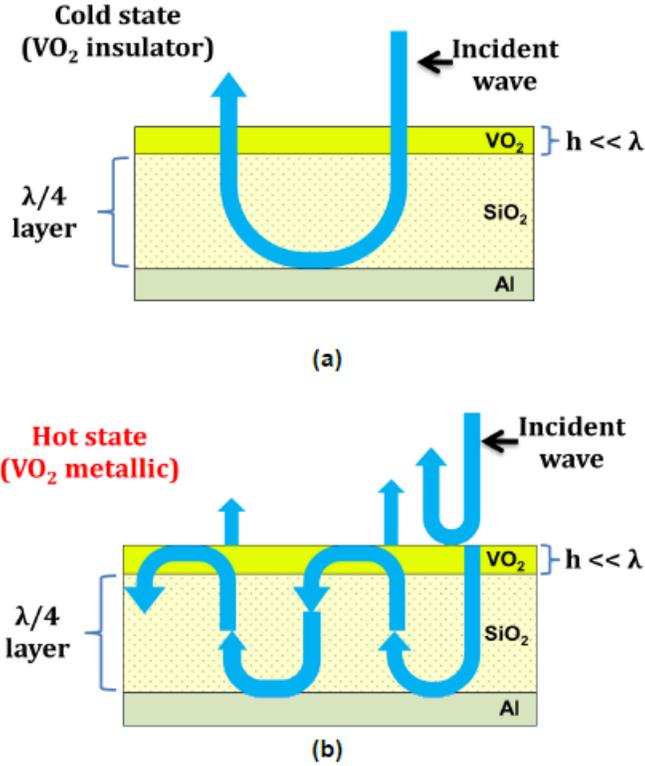


FIGURE 5 – Principe de fonctionnement des SRD à base de VO<sub>2</sub> à haute (a) et basse (b) température [59].

Comme le montre la figure 5, un SRD est un filtre interférentiel composé d'une lame quart d'onde de SiO<sub>2</sub>, transparente dans l'infrarouge, prise entre une fine couche de VO<sub>2</sub> thermochrome et un substrat réflecteur d'aluminium poli. En dessous de T<sub>IMT</sub>, le VO<sub>2</sub> est transparent et laisse passer le rayonnement infrarouge. Le dispositif est donc très réfléchissant. À l'inverse, quand la température augmente au-delà de T<sub>IMT</sub>, le VO<sub>2</sub> devient partiellement réfléchissant, ce qui crée des phénomènes d'interférences faisant perdre au dispositif sa réflectance. Le lien entre réflectance et émissivité se fait grâce à la loi de Kirchhoff : pour maintenir l'équilibre thermique, le flux d'énergie émis doit être égal au flux d'énergie absorbée :  $\epsilon_\lambda = \alpha_\lambda$ . Or, pour un substrat opaque comme l'aluminium, il n'y a pas de transmission ( $T_\lambda = 0$ ) : tout ce qui n'est pas absorbé est donc réfléchi. On en déduit :

$$\begin{aligned}
 R_\lambda + T_\lambda + \alpha_\lambda &= 1 \\
 \Leftrightarrow R_\lambda + \alpha_\lambda &= 1 \\
 \Leftrightarrow R_\lambda + \epsilon_\lambda &= 1 \\
 \Leftrightarrow \epsilon_\lambda &= 1 - R_\lambda
 \end{aligned}$$

Une grande réflectance entraîne donc une faible émissivité, et vice-versa. En conclusion :

|                   |    |                                      |    |                   |
|-------------------|----|--------------------------------------|----|-------------------|
| Basse température | —> | forte réflectance, faible émissivité | —> | chaleur conservée |
| Haute température | —> | faible réflectance, forte émissivité | —> | chaleur dissipée  |

### 1.3 Plan du projet de maîtrise

Mon travail pendant cette maîtrise a été divisé en deux projets principaux. Le premier avait pour objectif la synthèse et la caractérisation de couches minces de  $\text{VO}_2$  dopées à l'azote. Le second portait sur le développement d'un nouveau processus de fabrication au sein du Laboratoire de Micro- et Nano-fabrication (LMN), visant à améliorer les performances des SRD. Les différents chapitres du présent mémoire détaillent tour-à-tour les méthodes expérimentales et les résultats obtenus pour chacun des projets.

Le chapitre 2 est dédié à la description générale des méthodes expérimentales employées, qu'il s'agisse des techniques de synthèse de couches minces (PLD, pulvérisation cathodique...) ou des techniques de caractérisation (FTIR, XRD, MEB...).

Le chapitre 3 est consacré au projet de dopage du  $\text{VO}_2$  à l'azote par PLD. Une méthode innovante se basant sur une cible de VN a été mise en place afin d'introduire de l'azote dans des couches minces de  $\text{VO}_2$ , en vue de réduire la valeur de  $T_{\text{IMT}}$ . Les résultats obtenus ci-dessus font l'objet d'une rédaction sous forme d'article, en vue d'une publication dans une revue scientifique. La version actuelle de cet article, non encore soumise au journal, est disponible en annexe.

Le chapitre 4 présente les résultats typiquement obtenus lors de la fabrication de SRD, ainsi que le développement de SRD utilisant du dioxyde d'hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) en tant que matériau transparent pour la lame quart d'onde. Trois étapes sont décrites : optimisation du  $\text{HfO}_2$ , simulations sous *OpenFilters*, réalisation des SRD.

Le chapitre 5 fait état des résultats obtenus au Laboratoire de Physique Subatomique et de Cosmologie (LPSC) lors de dépôts à basse température de couches minces de  $\text{VO}_2$  sur des substrats de grandes surfaces.

## 2 Outils utilisés

### 2.1 Techniques de synthèse de couches minces

#### 2.1.1 Dépôt par ablation laser

##### Historique

Peu de temps après la mise au point des premiers lasers à rubis en 1960 par Theodore H. Maiman, les interactions entre le faisceau laser et les solides ont largement été étudiées. Cela a mené au développement de nombreuses applications et techniques, dont le Dépôt par Ablation Laser, plus connu sous son acronyme anglais PLD - *Pulsed Laser Deposition*.

La première expérience impliquant un dépôt de couche mince à l'aide d'un laser fut conduite par H.M. Smith et A.F. Turner en 1965 [60], qui utilisèrent un laser à rubis pour effectuer des dépôts de natures variées avec plus ou moins de succès. D'autres équipes ont ensuite réalisé des travaux similaires en utilisant des lasers différents, tels que des lasers CO<sub>2</sub> ou Nd :YAG. Malheureusement, les restrictions technologiques des premiers lasers (longueur d'onde, puissance) ont rapidement limité la gamme de matériaux utilisables. De plus, d'autres techniques comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) offraient une qualité de dépôt supérieure.

Le développement de la PLD s'est donc fait assez discrètement dans les années 70 et début 80, en attendant l'arrivée de lasers UV fiables et de puissances plus importantes. L'explosion de popularité qui a fait de la PLD ce qu'elle est aujourd'hui a eu lieu en 1987, lorsque Dijkkamp et al. ont réussi à synthétiser une couche de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, un oxyde supra-conducteur, de qualité supérieure aux couches obtenues par d'autres techniques [61]. Depuis lors la PLD a fait l'objet d'un intérêt croissant, et la liste des matériaux étudiés n'a fait que s'allonger. La récente arrivée des lasers à impulsions ultra-courtes et à haut taux de répétition ont contribué à améliorer la qualité des dépôt PLD de matériaux à la stoechiométrie complexe. [62]

##### Principe et appareillage

La PLD, au même titre que la pulvérisation cathodique ou l'épitaxie par jet moléculaire, fait partie des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD - *Physical Vapor Deposition*). Cela signifie que le matériau déposé passe d'une phase condensée à une phase gazeuse pour revenir à une phase condensée en couche mince.

Le principe du dépôt par ablation laser est le suivant : on focalise un faisceau laser à haute énergie vers une cible constituée du matériau à déposer. La cible est placée dans un environnement à basse pression et fait face au substrat sur lequel on veut déposer, selon la configuration de la figure 6. Pour des énergies assez grandes, chaque impulsion laser vaporise ou ablate une petite quantité de matière.

La matière ablatée est éjectée de la cible dans une "plume" de plasma hautement directionnelle, qui assure le transport vers le substrat. Elle est ensuite déposée en surface du substrat. On distingue donc trois étapes principales : 1) ablation laser et création du plasma, 2) déplacement du plasma vers le substrat et transport de matière, 3) nucléation et croissance de la couche mince. Ces étapes seront discutées plus en détail par la suite. [63] *Chap. 1*.

Les dispositifs expérimentaux rencontrés peuvent varier d'un laboratoire à un autre, mais tous comprennent ces éléments principaux :

- **Laser** : le choix du système laser est primordial. Un laser UV permettra d'ablater la plupart des matériaux, mais un laser émettant dans l'infrarouge pourra être utilisé dans le cas de cibles fragiles. Les paramètres accessibles via le système laser sont la longueur d'onde, l'énergie par impulsion, la durée de l'impulsion et le taux de répétition. Ils influent sur la vitesse de dépôt. Les lasers utilisés en PLD à l'INRS sont des lasers à excimère KrF émettant à 248 nm. Chaque impulsion dure une vingtaine de nanosecondes pour une énergie d'environ 400 mJ, avec un taux de répétition de l'ordre de 10 Hz.
- **Lentille convergente** : elle permet de focaliser le faisceau laser. En ajustant la distance lentille-cible, on peut sélectionner la taille de la tache focale, et donc la fluence de travail. Les ordres de grandeurs sont généralement de 5 mm<sup>2</sup> pour la tache focale et 2 J/cm<sup>2</sup> pour la fluence.
- **Enceinte sous vide et système de pompage** : les dépôts PLD se font sous vide poussé ou bien en présence d'un gaz à basse pression. Le système PLD3000 mis en oeuvre à l'INRS utilise une combinaison

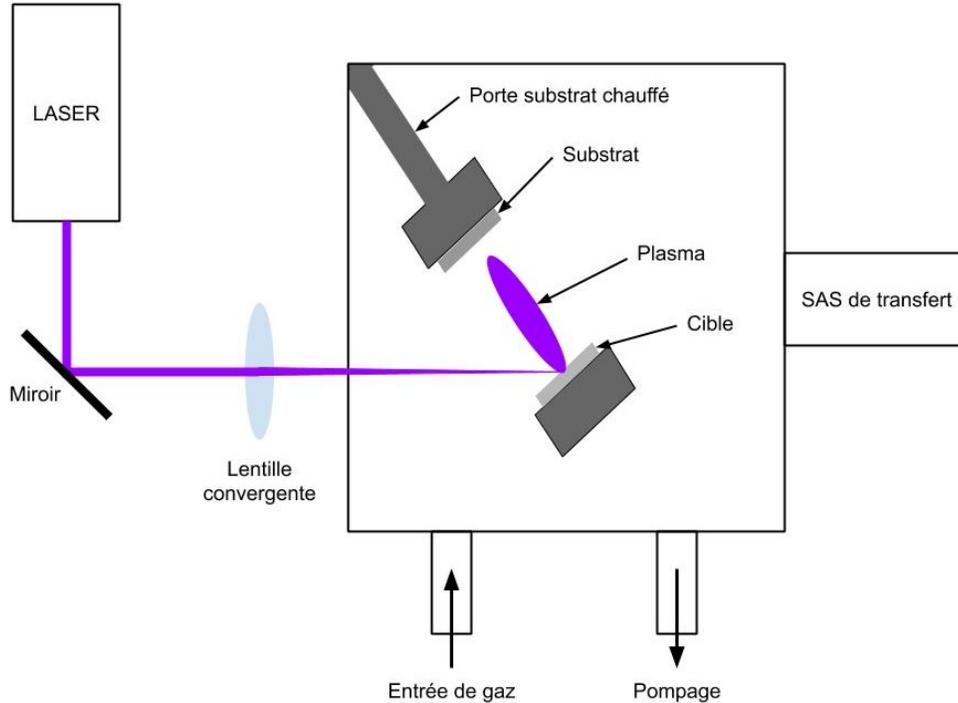


FIGURE 6 – Schéma de principe de la PLD.

de pompes mécaniques et turbomoléculaires pouvant atteindre  $10^{-7}$  Torr. Des débitmètres permettent de contrôler la pression de gaz au besoin. On dispose également d'un sas de transfert d'échantillons afin de réduire le temps de pompage.

- **Cible** : la nature de la cible, combinée avec l'éventuel gaz en présence, définira la stoechiométrie du dépôt. Afin de ne pas "creuser" la cible, des mouvements de rotation et/ou translation peuvent lui être appliqués.
- **Substrat** : la distance cible-substrat influe sur la qualité et la vitesse de dépôt. Elle est typiquement de quelques centimètres.
- **Système de chauffage** : La température du substrat lors du dépôt est un paramètre très important, car elle influera sur le mode de cristallisation du dépôt. Le système IPEX de l'INRS utilise un filament chauffant en céramique (chauffage par conduction), tandis que le système PLD3000 comporte un four à lampes halogènes (chauffage par rayonnement).

### Champs d'applications

Malgré une physique assez complexe, les dispositifs expérimentaux de PLD restent relativement simples, avec un grand nombre de paramètres modifiables : énergie/fluence laser, taux de répétition, présence d'un gaz dans l'enceinte, nature du gaz, pression, température du substrat, distance cible-substrat... De plus, la plupart des matériaux ont une forte absorption dans l'ultraviolet, ce qui veut dire qu'une impulsion laser UV pourra vaporiser presque n'importe quel matériau, dont la stoechiométrie sera conservée lors du transport dans la plume de plasma. Ces deux points constituent les deux plus grandes forces de la PLD : l'adaptabilité et le contrôle de la stoechiométrie.

La croissance de couches minces d'oxydes complexes compte parmi les applications les plus répandues de la PLD. En effet la complexité de certaines structures cristallines en font un défi remarquable, qui peut être relevé grâce au bon contrôle de la stoechiométrie qu'offre la PLD. On peut citer par exemple le travail d'Ohkubo et al. avec le dépôt de couches épitaxiales de  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ . [64]

La PLD est également utilisée pour le dépôt de supra-conducteurs, de matériaux ferroélectriques, pour la synthèse de nanomatériaux... Certains travaux rapportent même le dépôt de couches minces de matériaux biologiques tels que des protéines simples [65]. [63] *Chap. 1.*

## Étapes de dépôt

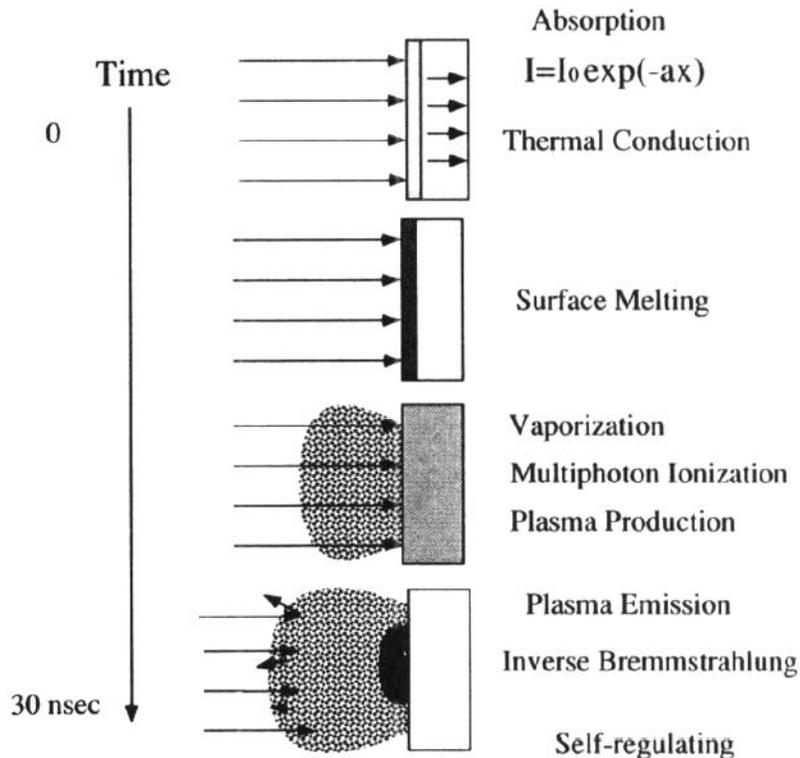


FIGURE 7 – Représentation schématique des interactions laser-cible [62]

1. Interaction Laser-Cible : Pour pouvoir éjecter un atome de la surface solide de la cible, il faut que l'énergie reçue par l'atome soit supérieure à son énergie de liaison. Lorsque l'impulsion laser arrive sur la cible, le faisceau incident pénètre la matière et provoque des oscillations des électrons optiques. Une fois excités, ces électrons transfèrent l'énergie au réseau par le biais de collisions électrons-phonons et par conduction thermique.

Le fort taux de collision couplé à une soudaine élévation de température conduisent à la fonte de la surface de la cible, à l'ionisation de la couche de Knudsen (particules confinées proches de la surface), puis à la vaporisation de la matière. L'absorption laser par la matière éjectée crée alors un plasma. La figure 7 décrit schématiquement le phénomène. [62, 63] *Chap. 1.*

2. Déplacement du plasma : L'expansion de la plume se fait selon la normale à la surface de la cible. Le plasma se déplace ensuite en direction du substrat. La densité de la plume suit une loi en  $\cos^n(\theta)$  et sa forme est dépendante de la pression. À basse pression, la plume est très étroite et extrêmement directionnelle : il n'y a presque pas de phénomènes de dispersion dû au gaz ambiant. Au contraire à haute pression, les collisions sont nombreuses et la matière ablatée est fortement diffusée lors de l'expansion de la plume, qui est donc plus large. Cette diffusion dépend de la masse atomique du gaz utilisé, et peut influencer sur la stoechiométrie du dépôt.
3. Croissance de la couche mince : Selon les conditions expérimentales (paramètres laser, température, pression, nature de la cible et du substrat...), la matière transportée dans la plume de plasma peut être déposée sur le substrat de différentes manières : on les appelle modes de croissance. Les quatre modes de croissance rencontrés en PVD sont schématisés sur la figure 8.

Pour déterminer le mode de croissance et la morphologie de la couche mince, il faut considérer les énergies libres : de la surface de la couche mince déposée  $\gamma_F$ , de la surface du substrat  $\gamma_S$ , et de l'interface entre le substrat et le dépôt  $\gamma_I$ .

Lorsque l'énergie d'interface est faible, on a la condition  $\gamma_F + \gamma_I < \gamma_S$ , et l'adhérence dépôt-substrat sera optimale. Ce mode de croissance est appelé mode de **Frank-Van der Merwe**, ou couche-par-couche (figure 8a).

Au contraire, si l'énergie d'interface est grande et que l'adhérence est moins bonne, la matière arrivant sur le substrat va se poser sur de la matière précédemment déposée afin de réduire l'énergie totale. On appelle mode de **Volmer-Weber** (figure 8b) ce mode de croissance par îlots.

Dans certains cas les deux modes précédents peuvent coexister pour former le mode de **Stranski-Krastanov** (figure 8c). On peut observer ce mode de croissance dans les dépôts de couches hétéroépitaxiales : l'énergie augmente avec le nombre de couches déposées, jusqu'à ce que la condition  $\gamma_F + \gamma_I < \gamma_S$  ne soit plus respectée.

Le mode de croissance **step-flow** (figure 8d) intervient lorsque le substrat n'est pas parfaitement plat mais présente des "marches", ou "terrasses", à sa surface. Les atomes arrivant à la surface du substrat diffusent naturellement vers le bord d'une terrasse, ce qui empêche la nucléation d'îlots. [63] Chap. 8.

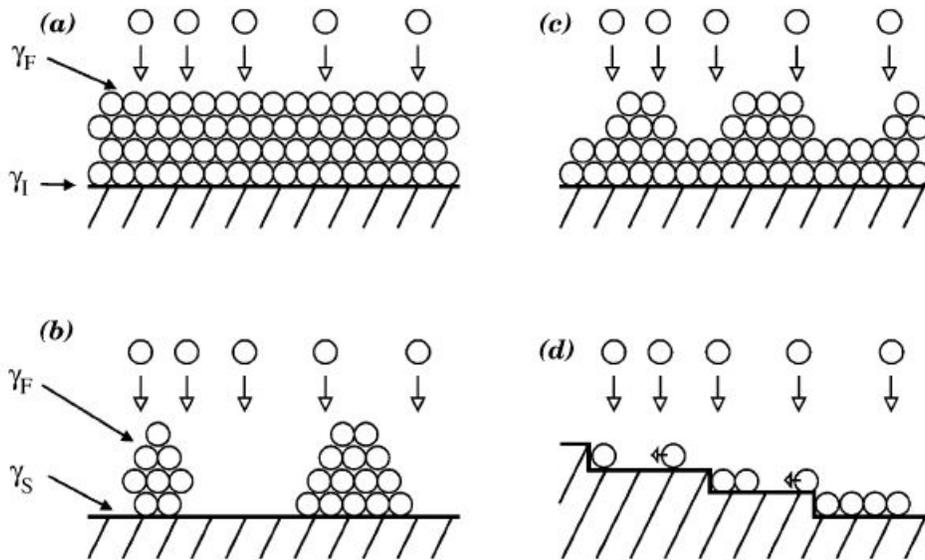


FIGURE 8 – Modes de croissance des couches minces en PLD : (a) Frank-Van der Merwe (b) Volmer-Weber (c) Stranski-Krastanov, (d) "Step flow" [63]

### 2.1.2 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique, ou *sputtering*, est comme la PLD une technique de dépôt de couches minces de type PVD. Une haute tension est appliquée entre deux électrodes, afin de créer un plasma. Les ions positifs créés dans le plasma sont ensuite attirés par la cathode (négative), qui constitue la cible. Les atomes éjectés de la cible par le bombardement des ions incidents sont ensuite déposés sur un substrat sous forme de couche mince. On emploie souvent un magnétron pour accélérer et modifier la trajectoire des électrons, ce qui augmente le nombre de collisions ionisantes qu'ils effectuent, et facilite donc la création du plasma.

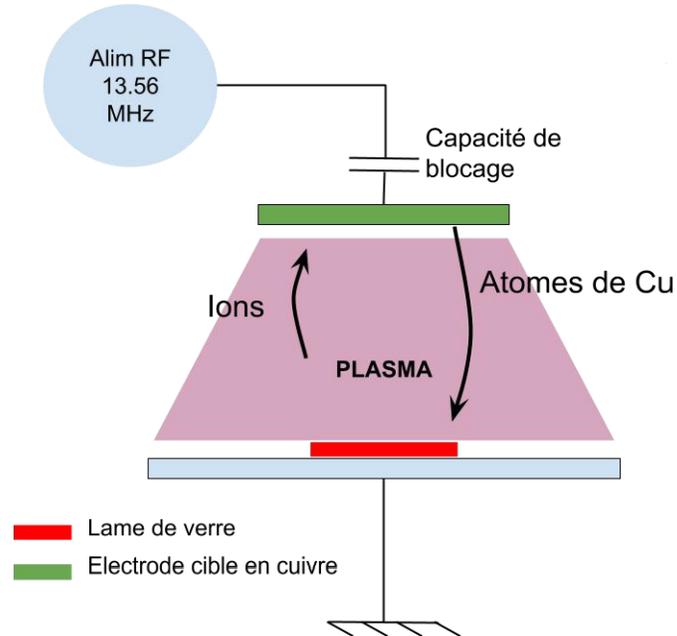


FIGURE 9 – Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique, exemple d'un dépôt de cuivre sur une lame de verre par pulvérisation RF.

Si le matériau à déposer est un isolant, l'utilisation d'une décharge DC (tension continue) charge la cible et empêche la création du plasma. Il faut donc appliquer une haute tension alternative et on parle alors de décharge RF. Dans ce dernier cas, la tension négative apparaissant à la cathode peut être induite par la géométrie du dispositif, ou imposée par une alimentation DC secondaire. La fréquence RF utilisée est généralement de 13.56 MHz, car elle se situe entre les fréquences plasmas des ions d'argon (gaz neutre le plus répandu pour les plasmas de pulvérisation cathodique) et des électrons :  $f_i < f_{RF} < f_e$ . Les électrons, légers, suivent le champ RF : ils ont une grande durée de vie entre les électrodes et peuvent contribuer à la création du plasma. Les ions, plus lourds, ne sont pas assez mobiles pour suivre le champ RF. Ils voient donc uniquement le champ moyen et sont accélérés vers la cible.

L'utilisation d'un gaz inerte comme l'argon permet de déposer des couches minces de la même composition que la cible, mais on peut également choisir d'ajouter un gaz réactif ( $O_2$ ,  $N_2$ ...) afin de déposer des composés, comme des oxydes ou des nitrures. La pression de gaz utilisée aura une influence sur la vitesse des ions bombardant la cible, et donc sur l'uniformité et le taux de dépôt. En augmentant la pression on diminue le libre parcours moyen des particules, et donc leur énergie ; on favorise également la diffusion dans le plasma. Un autre paramètre clef est la température : certains matériaux peuvent prendre des orientations cristallines différentes, et certaines phases ne peuvent être synthétisées que dans des gammes précises de températures. C'est le cas par exemple du  $TiO_2$ , qui peut cristalliser en phase anatase, rutile, brookite, ou encore être amorphe.

Certains travaux ont tenté de relier les conditions expérimentales à la morphologie des couches minces obtenues. C'est le cas par exemple du diagramme de Thornton [66], qui associe pression, température du substrat, et micro-structure de la couche :

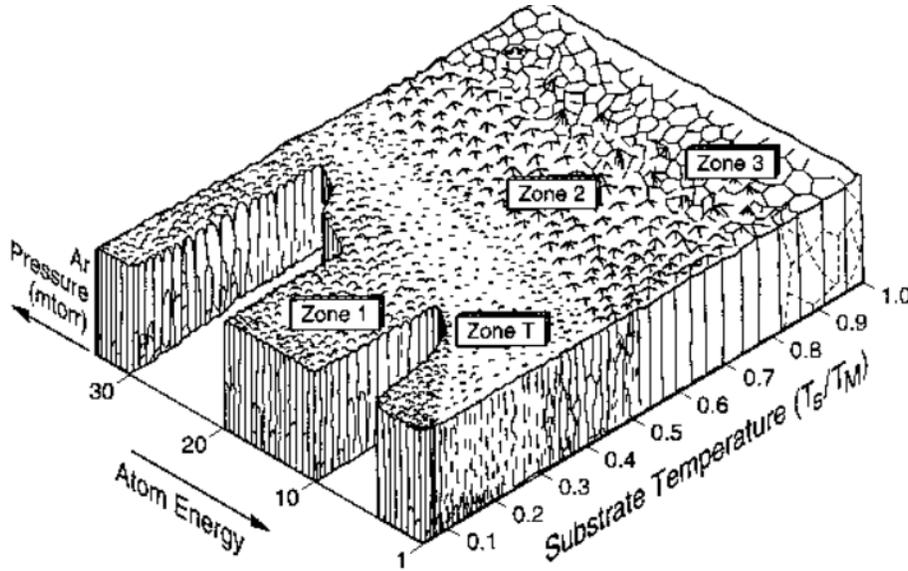


FIGURE 10 – Diagramme de Thornton. [66]

Selon la valeur des paramètres de dépôt (pression d'argon et rapport entre la température du substrat  $T_S$  et la température de fusion du matériau déposé  $T_M$ ), Thornton a identifié 4 "zones" morphologiques principales :

- Zone 1 : quand  $T_S/T_M$  est faible, la mobilité des adatoms ont une mobilité en surface très limitée. La croissance se fait donc principalement dans la direction du flux incident, et l'on observe une morphologie en colonne. Ce type de couche présente généralement des zones vides à la base des colonnes, des défauts dus aux effets d'ombrages.

- Zone T : à  $T_S/T_M$  plus élevé, on entre dans la zone transitoire, où la mobilité en surface commence à être suffisante pour compenser les effets d'ombrages et combler les défauts. Les fibres sont donc plus rapprochées, ce qui rend les couches plus denses.

- Zone 2 : lorsque le rapport  $T_S/T_M$  est encore supérieur, on observe des colonnes bien définies, avec de réels joints de grains, l'importante mobilité ayant permis une diffusion en volume et une recristallisation pendant le dépôt.

- Zone 3 : pour des valeurs maximales de  $T_S/T_M$ , la diffusion des adatoms est optimale et les couches sont composées de grains monocristallins présentant une face supérieure lisse et régulière. Contrairement aux zones précédentes, les couches sont ici beaucoup moins rugueuses.

### 2.1.3 Pulvérisation réactive assistée par plasma micro onde

#### Inconvénients de la pulvérisation magnétron

La pulvérisation cathodique (pulvérisation magnétron la plupart du temps), dont le fonctionnement est décrit au chapitre précédent, est donc une technique aujourd'hui largement connue et utilisée, que ce soit en laboratoire ou à l'échelle industrielle. Sa facilité d'emploi et le contrôle qu'elle offre sur les propriétés des couches minces en fait un procédé de choix.

Néanmoins, elle présente également de nombreux défauts, difficilement rectifiables, impliquant des surcoûts, des obstacles techniques et des limites dans son éventail de possibilités. En voici une liste, probablement non-exhaustive :

1) L'inconvénient majeur de la pulvérisation magnétron, qu'elle soit en configuration DC ou RF, réside dans l'impossibilité de découpler le flux d'ions incidents (i.e. la densité électronique du plasma), et leur énergie cinétique. En effet, appliquer une puissance électrique plus grande dans le but d'accroître la densité d'ions augmentera irrémédiablement leur énergie. Il est donc impossible d'effectuer des dépôts avec un faible flux d'ions incidents très énergétiques (par exemple).

2) Ce couplage plasma/pulvérisation oblige également à avoir un système de cache-substrat si l'on veut effectuer un nettoyage des cibles par plasma. Cela complexifie le montage et, en ajoutant une partie mécanique mobile, augmente le risque de bris ou de panne.

3) Pour la même raison, il est impossible d'effectuer un nettoyage des substrats *in situ* par plasma, car la pulvérisation serait source de contamination.

4) L'emploi de magnétrons pour la création du plasma engendre une érosion des cibles non-uniforme, beaucoup plus marquée dans la zone de production du plasma, le long des lignes de champ magnétique (voir figure 11). Ce mauvais rendement de matière peut représenter un coût économique considérable selon la nature de la cible (or, platine, alliages...). De plus, cela force à remplacer les cibles bien plus souvent, opération longue et délicate pendant laquelle l'équipement est totalement immobilisé.

5) Le dépôt d'alliages ou de couches dopées nécessite souvent l'utilisation de plusieurs cibles (on parle de co-pulvérisation). Les tensions de pulvérisation n'étant pas indépendantes en pulvérisation magnétron classique, le contrôle de la stoechiométrie est compliqué, voire impossible. La pulvérisation réactive peut également poser problème.

6) Le plasma étant généré proche des cibles et confiné par le champ magnétique, l'assistance ionique sur un substrat polarisé sera limitée.

7) Impossible d'utiliser des cibles en matériaux magnétiques, qui perturberaient les lignes de champ du magnétron et rendraient l'allumage du plasma difficile.



FIGURE 11 – Usure non uniforme d'une cible utilisée en pulvérisation magnétron. [67]

### Solution envisagée

Pour remédier aux problèmes listés plus haut, plusieurs pistes peuvent être considérées. On peut par exemple envisager de polariser le substrat afin de profiter du bombardement ionique pour contrôler la vitesse de dépôt et la densité des couches via la repulvérisation. Mais cela ne règle pas la question du couplage plasma/pulvérisation précédemment évoqué. Afin de s'en affranchir, le Centre de Recherche Plasmas-Matériaux-Nanostructures du LPSC a développé le procédé de pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire.

Dans ce type de réacteur, le plasma est généré indépendamment des cibles par des sources élémentaires comportant chacune un dipôle magnétique, et étant alimentées en puissance micro-onde (2,45 GHz). Le plasma est produit par les collisions entre les électrons et les atomes du gaz de travail dans la zone de résonance cyclotronique électronique ( $B = 0.875 \text{ T}$ ). Il suffit ensuite d'assembler plusieurs sources élémentaires pour garantir l'uniformité du plasma : on parle de plasma micro-onde multi-dipolaire.

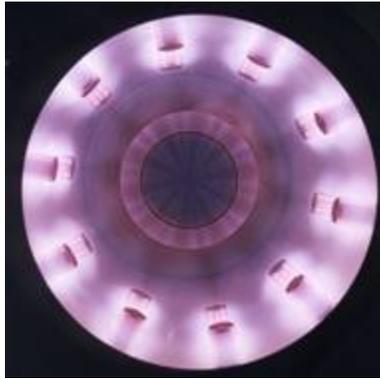


FIGURE 12 – Vu en plongée du réacteur de pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire. Le substrat est au centre, les sources élémentaires sont réparties en périphérie. [68]

Cette technologie permet donc de contrôler de manière indépendante le flux (la densité) d'ions via la puissance micro-onde appliquée aux sources, et l'énergie des ions via la tension de polarisation appliquée aux cibles. On contrôle alors le taux de pulvérisation.

Cela efface un grand nombre des obstacles cités dans la partie précédente :

- Contrôle indépendant du flux d'ions et de leur énergie
- Possibilité d'effectuer un nettoyage des substrats *in situ* en activant uniquement le plasma, pas la pulvérisation.
- Érosion des cibles uniformes.
- Co-pulvérisation facilitée grâce au contrôle du taux de pulvérisation associé à chaque cible.
- Assistance ionique efficace sur le substrat.
- Possibilité d'utiliser des cibles magnétiques.

Le procédé multi-dipolaire permet également de travailler à des pressions très basses (de l'ordre du mTorr), avec de grandes densités ioniques et vitesses de dépôt, tout en nécessitant des puissances micro-ondes relativement faible [69].

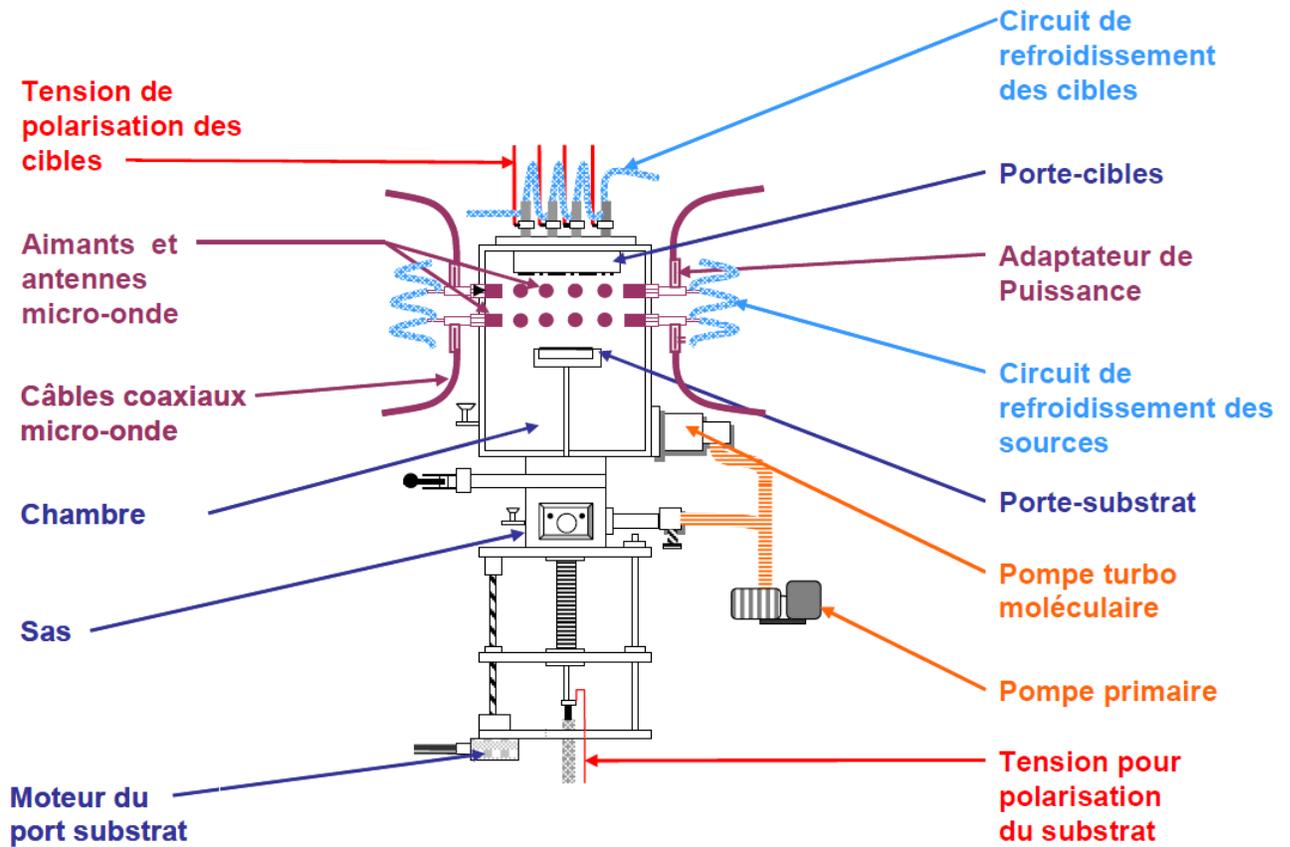


FIGURE 13 – Schéma du réacteur de pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire. [70]

La figure 13 montre le schéma de principe du réacteur de pulvérisation assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire mis en oeuvre au LPSC. Un système de pompage (pompe mécanique + pompe turbomoléculaire) permet d'atteindre un vide pré-dépôt de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar. On utilise un sas de transfert d'échantillon pour éviter des temps de pompages trop longs.

La pression de gaz dans la chambre pendant le dépôt est contrôlée par des débitmètres massiques (*mass-flow*) et une jauge de pression différentielle. Les gaz utilisés étant l'argon, l'hydrogène et l'oxygène.

Vingt sources élémentaires sont disposées tout autour de la chambre et alimentées en micro-ondes. Les cibles et le substrat ont chacun une alimentation dédiée indépendante l'une de l'autre (DC pour les cibles, RF pour le substrat).

La distance cible-substrat est réglable grâce à un moteur et un système de vis sans fin. L'ensemble du réacteur est parcouru par un circuit de refroidissement à l'eau.

### 2.1.4 Évaporation par faisceau d'électrons

L'évaporation e-beam est une autre technique PVD, dans laquelle un faisceau d'électrons est accéléré, puis dévié grâce à un champ magnétique vers un creuset contenant le matériau à déposer. La matière, évaporée ou sublimée par le bombardement d'électrons, se solidifie ensuite en couche mince sur le substrat.

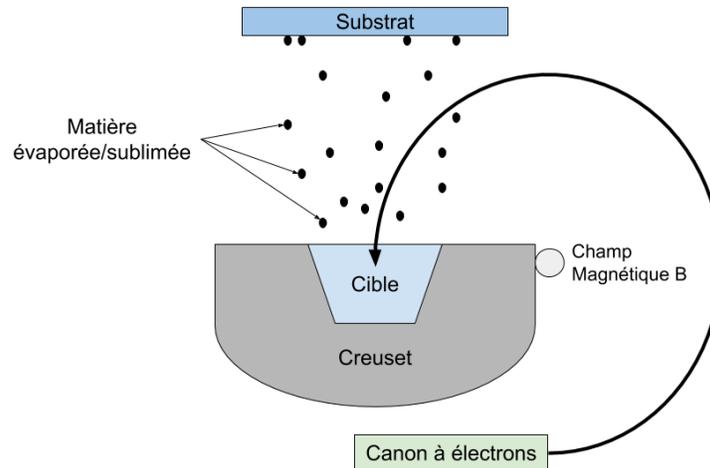


FIGURE 14 – Principe de fonctionnement de l'évaporation e-beam.

### 2.1.5 Autres

Différentes méthodes de traitements ont été mises en oeuvre lors de la synthèse des couches minces :

- Une procédure de nettoyage a été suivie avant d'amorcer la phase de dépôt. Les substrats sont plongés successivement dans des bains d'acétone et d'isopropanol, chauffés à 50°C et agités par un système d'ultrasons. Une étape supplémentaire peut être nécessaire si les substrats sont recyclés, afin d'éliminer les éventuelles traces de résidus organiques. On utilise dans ce cas un bain de Nanostrip, version commerciale et stable du mélange Piranha contenant de l'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène.
- Recuit thermique rapide (RTA - *Rapid Thermal Anneal*) : cette technique consiste à faire monter en température très rapidement un échantillon (plus de 100°C par seconde), afin de lui faire atteindre une température à laquelle la structure du matériau peut être modifiée. Le RTA permet de faire cristalliser un film amorphe, de jouer sur la densité des couches minces, d'activer des dopants implantés, de réparer des défauts cristallins, de modifier des interfaces... La vitesse du procédé fait que les phénomènes lents comme la diffusion chimique ne sont pas permis. Le système RTA de l'INRS est un Heatpulse AG610 atteignant des rampes de 150°C/s grâce à un système de chauffage par rayonnement.
- Recuit lent en fournaise : on utilise cette méthode si le matériau à recuire est sensible aux changements brusques de températures, ou si l'on souhaite modifier sa composition chimique. On peut par exemple faire diffuser des dopants dans des sites substitutionnels, ou même les déplacer d'une couche à une autre. Il est également possible grâce à un recuit en fournaise d'incorporer, entre autres, de l'oxygène ou de l'azote à un échantillon. On peut ainsi oxyder ou nitrurer un métal par exemple.

## 2.2 Techniques de caractérisation

### 2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR - *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) est une technique de caractérisation optique, permettant d'obtenir le spectre d'absorption, de transmission ou de réflexion d'un échantillon dans l'infrarouge. Elle présente l'avantage de pouvoir faire des mesures sur une large gamme de longueur d'onde.

Le principe de fonctionnement de la FTIR est basé sur l'analyse de phénomènes d'interférences, générés par un interféromètre de Michelson. Un faisceau infrarouge polychromatique est dirigé vers une lame séparatrice ou un miroir semi-réfléchissant. Une partie de la lumière est réfléchiée vers un miroir fixe, tandis que le reste est transmis vers un miroir mobile. Lorsque la lumière est recombinée et redirigée vers l'échantillon et le détecteur, le retard pris par la partie transmise crée un phénomène d'interférence.

L'intensité du signal détecté est donc dépendante de la position du miroir mobile. L'interférogramme obtenu présente un maximum à  $z = 0$  (lorsque les chemins optiques sont égaux), des intensités fortes pour  $z = n\lambda$  (interférences constructives) et des intensités faibles quand les ondes sont déphasées (interférences destructives). En appliquant la transformée de Fourier à l'interférogramme, on obtient le spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Les raies caractéristiques observées peuvent ensuite donner des informations sur la composition des échantillons, en particulier sur le type de liaisons en présence : en effet le domaine infrarouge correspond aux énergies de vibration des molécules. Les spectres de réflexion et transmission sont également utiles dans le cas d'applications optiques, où l'on cherche à connaître la proportion de lumière bloquée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Le dispositif FTIR utilisé à l'INRS est un spectromètre Nicolet 6700, couplé à un module à effet Peltier permettant d'effectuer les mesures entre  $-10$  et  $100$  °C.

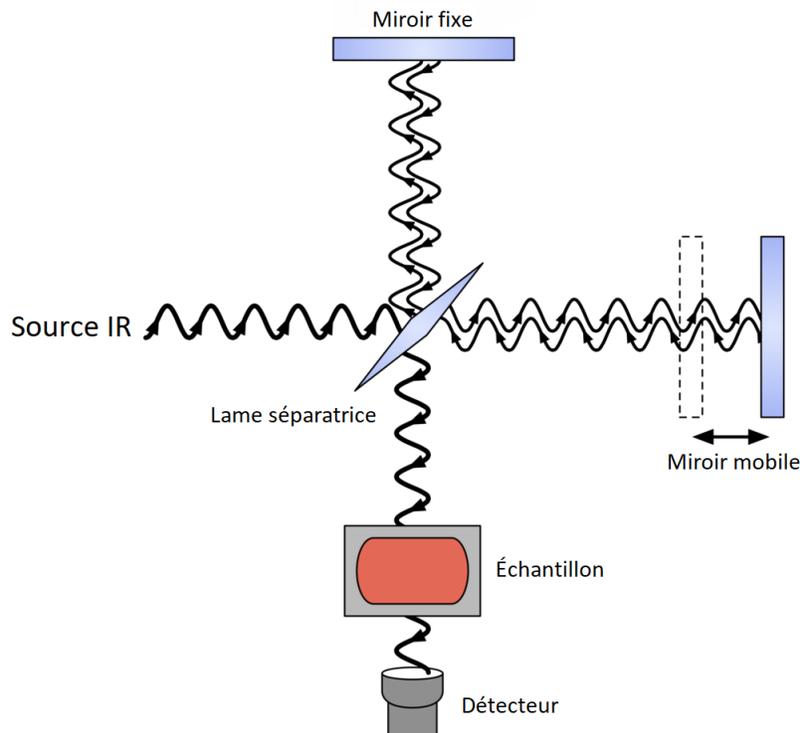


FIGURE 15 – L'interféromètre de Michelson utilisé pour une mesure FTIR, en mode transmission (illustration du domaine public).

### 2.2.2 Diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X (XRD - *X-Ray Diffraction*) est une technique de caractérisation permettant de sonder l'arrangement atomique de la matière, i.e. sa structure cristalline. Son fonctionnement est basé sur le fait que les cristaux sont organisés en plans réticulaires parallèles : en considérant que ces plans réfléchissent les rayons X de manière spéculaire (comme des miroirs), on peut étudier les phénomènes d'interférences qu'ils provoquent. Par exemple, un rayon X réfléchi sur un plan en profondeur parcourt une distance plus élevée qu'un rayon directement réfléchi par le premier plan en surface : cet écart de distance est appelé différence de marche. Cette différence de marche provoquera des interférences constructives si elle est un multiple de la longueur d'onde du faisceau X, car les deux rayons seront alors en phase. Ce principe porte le nom de condition de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

où  $n$  est un nombre entier,  $\lambda$  est la longueur d'onde,  $d_{hkl}$  est la distance entre les plans réticulaires, et  $\theta$  est l'angle d'incidence. On utilise des rayons X car leur gamme de longueurs d'onde est du même ordre de grandeur que les distances cristallographiques (quelques Å).

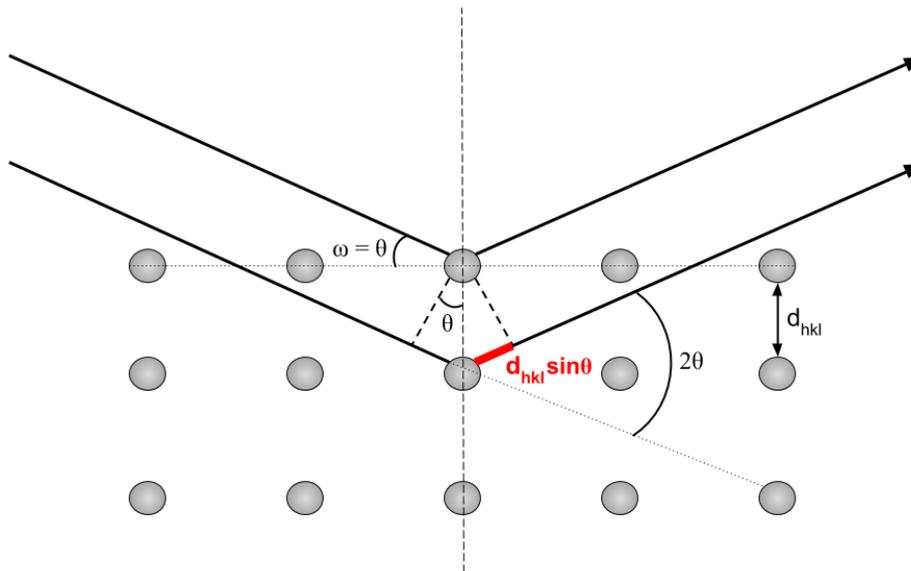


FIGURE 16 – Principe de la XRD et illustration de la condition de Bragg.

Des bases de données issues de modélisations ou de précédentes expériences permettent d'indexer les pics de diffraction obtenus et de les associer à un plan précis d'une phase cristalline précise d'un matériau précis. Il s'agit d'une des étapes de caractérisation les plus importantes lorsque l'on travaille avec des matériaux cristallins : elle permet de s'assurer de la nature cristalline du matériau.

Le diffractomètre X'Pert PRO de l'INRS permet de déplacer l'échantillon selon tous les axes de rotation/translation, afin d'effectuer les différents types de mesures XRD :

- Mode  $\theta - 2\theta$  : configuration classique, dite de "Bragg-Brentano", permet de détecter les plans cristallins en présence, une éventuelle orientation préférentielle, et la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ . La source de rayons X et le détecteur bougent de manière synchronisée.
- Mode "incidence rasante" : utilisé pour s'affranchir des pics XRD d'un substrats cristallins, ou dans le cas de couches très minces pour maximiser le signal. L'angle  $\omega$  est fixé à une valeur très faible (typiquement  $0.5^\circ$ ), et le détecteur balaye les angles indépendamment. Des diffractogrammes différents en incidence rasante et  $\theta - 2\theta$  peuvent traduire un échantillon plus ou moins texturé.
- Mode  $\Phi - scan$  : permet de déterminer la relation d'épitaxie entre le film et le substrat, c'est-à-dire déterminer si la couche mince croît selon la même orientation que le substrat.

### 2.2.3 Sonde 4 pointes

La mesure par sonde 4 pointes est une technique de caractérisation électrique, utilisée pour déterminer la résistivité d'une couche mince. Un courant est appliqué dans la couche mince par les deux pointes extérieures, et la différence de potentiel entre les deux pointes intérieures est mesurée. Le rapport tension/courant nous donne la résistance entre les pointes intérieures. Dans le cas où les pointes sont à égale distance, on calcule la résistivité avec :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} eRF$$

où  $e$  est l'épaisseur de la couche mince,  $R$  la résistance mesurée et  $F$  un facteur de correction dépendant de la géométrie de l'échantillon. Dans le cas des substrats utilisés, des carrés de quartz 1"x1", on utilise  $F = 1$ .

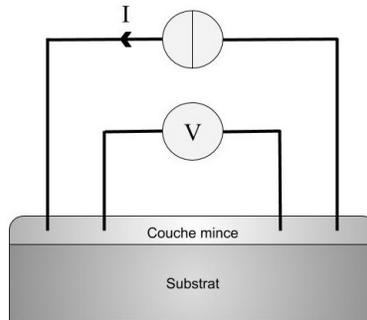


FIGURE 17 – Sonde 4 pointes.

L'avantage de cette méthode de mesure réside dans le fait que l'on s'affranchit des résistances parasites dues aux fils. On peut ainsi effectuer des mesures sur des échantillons ayant des résistivités très basses.

Les mesures de résistivité par 4 pointes sont faites à l'INRS à l'aide d'une station de micro-sonde Alessi 4500 couplée à un système de chauffage/refroidissement permettant de travailler à des températures variant de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $120^{\circ}\text{C}$ .

### 2.2.4 Spectrophotométrie UV-visible-NIR

L'objectif de la spectrophotométrie UV-visible-NIR est le même que celui de la FTIR, dans une gamme de longueur d'onde différente : on cherche à mesurer la transmittance, la réflectance ou l'absorptance d'un échantillon. Néanmoins, contrairement à la FTIR, la spectrophotométrie nécessite l'utilisation d'un faisceau monochromatique. Il faut donc effectuer un balayage en longueur d'onde pour obtenir un spectre d'absorption complet. La figure 18 présente le principe de la spectrophotométrie. Un faisceau lumineux issu d'une source polychromatique est dirigée vers un monochromateur, qui sélectionne une longueur d'onde. Pour obtenir l'absorbance de l'échantillon à cette longueur d'onde, il faut comparer l'intensité du faisceau incident à celle du faisceau transmis :  $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ .

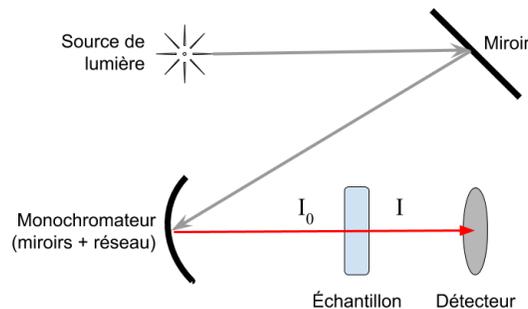


FIGURE 18 – Schéma de principe de la spectrophotométrie UV-Visible, ici utilisée transmission.

### 2.2.5 Microscopie électronique à balayage

Un Microscopie Électronique à Balayage (MEB), ou *Scanning Electron Microscope (SEM)*, permet d'obtenir des images de la topologie d'un échantillon. Un faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon placé sous vide, et effectue un balayage de sa surface. La détection d'électrons secondaires, issus de rétrodiffusions (*backscatter*) ou émis par des atomes excités par le faisceau incident, permet de reproduire une image de la surface de l'échantillon. Une image MEB peut également servir à connaître précisément l'épaisseur d'une couche mince dans le cas d'une vue en tranche (cross-section). Dans le cas d'un échantillon isolant, un fin dépôt d'or par dessus peut être nécessaire pour évacuer les charges accumulées en surface.

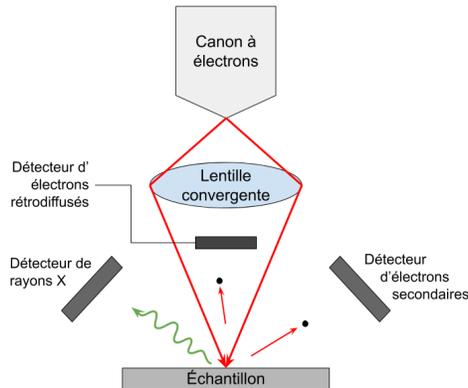


FIGURE 19 – Structure typique simplifiée d'un microscope électronique à balayage.

### 2.2.6 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique, qui consiste à mesurer les changements de polarisation d'un faisceau lumineux réfléchi sur un échantillon. Les données mesurées sont ensuite comparées à un modèle correspondant à l'échantillon, afin de déterminer l'indice de réfraction, la fonction diélectrique ou encore l'épaisseur d'une couche mince.

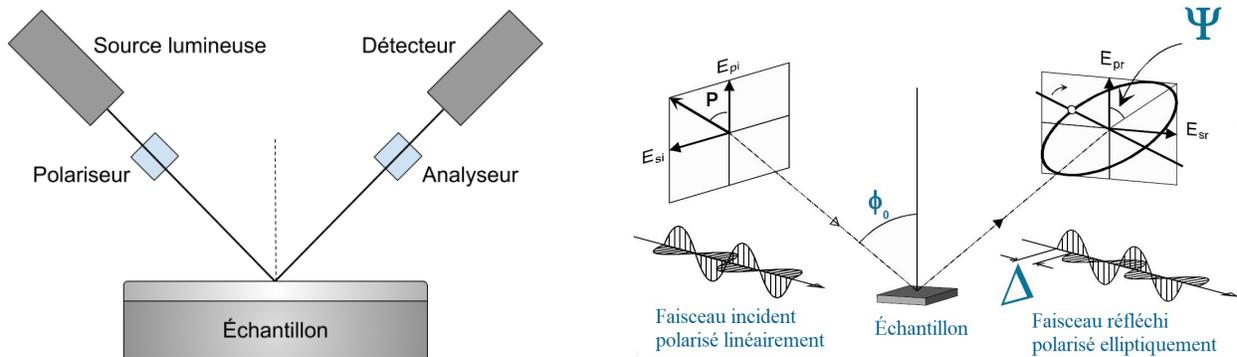


FIGURE 20 – Principe de l'ellipsométrie (illustration de droite : domaine public).

Les paramètres mesurés par un ellipsomètre sont appelés  $\Psi$  et  $\Delta$ , et correspondent respectivement au ratio d'amplitude et au déphasage entre les composantes x et y du champ électrique de l'onde lumineuse incidente. Les ellipsomètres de l'INRS sont couplés au logiciel WVASE qui contient une base de données de matériaux permettant de créer des modèles. Dans le cas où le matériau à mesurer ne fait pas partie de la base de données, on peut approcher ses indices optiques à l'aide de fonctions simples (loi de Cauchy) ou plus complexes (oscillateurs de Lorentz, de Drude, de Tauc, etc). Cet appareil permet également de créer des cartographies de l'épaisseur des couches minces, en faisant des mesures à différentes positions sur l'échantillon.

### 2.2.7 Spectroscopie optique d'émission

Le modèle quantique de l'atome montre que les électrons d'un élément peuvent être excités vers des niveaux d'énergies élevés de valeurs bien précises. Lors de la transition électronique inverse, vers le niveau d'énergie le plus bas, un photon sera émis et son énergie sera égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie impliqués. On peut donc associer l'énergie (la longueur d'onde) de rayons lumineux à des transitions particulières venant d'éléments particuliers. La spectroscopie d'émission tire parti de ce phénomène pour déterminer la nature et la quantité des éléments présents dans un échantillon.

Plusieurs méthodes d'excitation sont possibles. L'utilisation de divers types de plasmas est assez répandue, étant donné leur caractère fortement collisionnel facilitant l'excitation. La longueur d'onde d'un pic d'émission du spectre donnera une information sur la nature de l'élément en présence, tandis que son intensité relative correspondra à la quantité relative de cet élément dans l'échantillon.

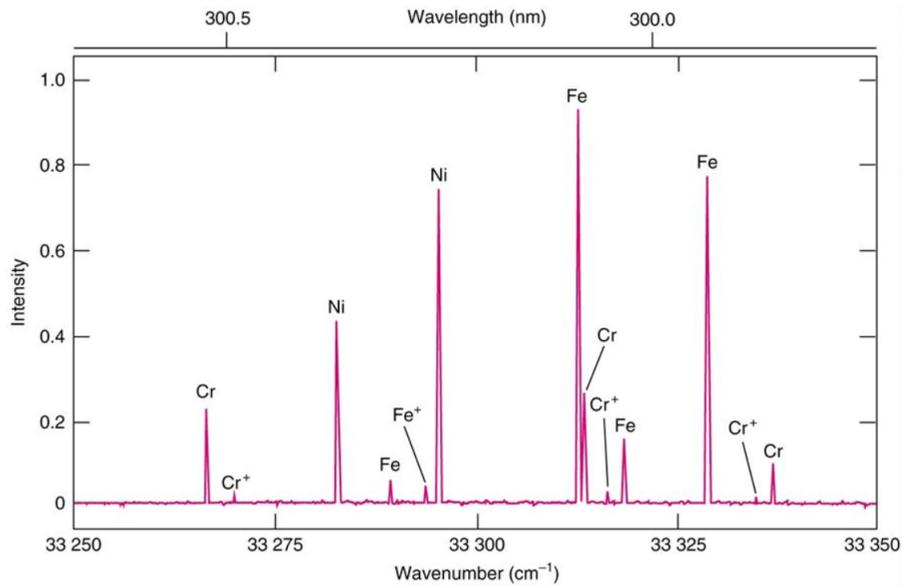


FIGURE 21 – Exemple de spectre d'émission, les pics ont été associés aux éléments en présence. [71]

## 3 Dopage à l'azote du VO<sub>2</sub> par PLD

### 3.1 Introduction et méthodes expérimentales

Comme discuté précédemment, l'utilisation de divers éléments en tant que dopant du VO<sub>2</sub> a montré que le dopage influait sur les propriétés du matériau, en particulier T<sub>IMT</sub>. Selon la nature du dopant et le type d'application visé, T<sub>IMT</sub> a été successivement augmentée [41] ou diminuée [42].

Des simulations DFT (*Density Functional Theory*) ont montré récemment que l'azote pourrait être un candidat intéressant en tant que dopant du VO<sub>2</sub> pour réduire sa température de transition [45] [72]. Deux études ont également été menées dans ce sens, l'une utilisant l'implantation ionique de N<sub>2</sub><sup>+</sup> dans du VO<sub>2</sub> épitaxié [44] et l'autre une méthode de dépôt chimique avec traitement thermique sous atmosphère de NH<sub>3</sub> [45].

Si le dopage du VO<sub>2</sub> à l'azote se révélait assez efficace pour réduire T<sub>IMT</sub> tout en conservant un bon contraste électrique et/ou optique, les couches minces de VO<sub>2</sub>:N pourraient être intégrées à des applications nécessitant une transition proche de la température ambiante, comme c'est le cas des régulateurs thermiques SRD (voir chapitres 1.2 et 4).

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de deux expériences de dopage du VO<sub>2</sub> à l'azote par PLD, menées avec mes collègues Jérémie Chaillou (doctorant), Mohamed Lemine Mohamedou (doctorant), et Sabeur Mansouri (chercheur post-doctoral).

La première série de dépôt a été réalisée par J. Chaillou avec le système PLD IPEX de l'INRS. Une cible de VN et de l'oxygène à différentes pressions (3 à 15 mTorr) ont été utilisés pour former du VO<sub>2</sub>:N sur des substrats de quartz 1"x1" chauffés à 500°C. Deux lasers différents ont servi à ablater la cible de VN : un laser nanoseconde "classique" de PLD (impulsions de 19 ns, taux de répétition 10 Hz), et un laser ultra-rapide (impulsions de 6 ps, taux de répétitions de 400 Hz). En effet, il est maintenant bien connu que la durée d'impulsion et le taux de répétition lors d'un dépôt par PLD sont des paramètres déterminants de la physique du dépôt [73].

L'objectif de cette expérience est donc double : (1) trouver dans chaque cas les valeurs de p<sub>O<sub>2</sub></sub> pour lesquelles l'oxygène est assez abondant pour former du VO<sub>2</sub>, mais pas assez pour réagir avec tout l'azote ablaté, formant ainsi du VO<sub>2</sub>:N; et (2) observer l'influence de la durée d'impulsion et du taux de répétition sur les propriétés macroscopiques du VO<sub>2</sub>:N synthétisé. Les échantillons ont été caractérisés électriquement et optiquement, par méthode 4 pointes et FTIR.

La deuxième série de dépôt a été réalisée par M. L. Mohamedou, S. Mansouri et moi-même avec le système PLD3000 de l'INRS selon le même principe que précédemment (cible de VN, atmosphère d'O<sub>2</sub>). L'expérience a été répétée afin de tester la reproductibilité des résultats, et de fournir une étude plus complète des propriétés du VO<sub>2</sub>:N. Les échantillons ont été caractérisés : électriquement par méthode 4 pointes, optiquement par FTIR et spectrophotométrie UV-Visible-NIR, structurellement par XRD et spectroscopie Raman, chimiquement par XPS, et morphologiquement par SEM.

### 3.2 Résultats et discussion

#### 3.2.1 Série 1 : IPEX

*Laser nanoseconde :*

Les figures 22 et 23 présentent respectivement les valeurs de réflectance et de résistance mesurées pour les échantillons nanosecondes en fonction de la température, ainsi que les valeurs caractéristiques de l'IMT : T<sub>IMT</sub> est la température de transition moyenne entre cycle de refroidissement et cycle de chauffage (calculée comme étant l'abscisse du point d'inflexion de chaque courbe), ΔH est la largeur de l'hystérésis, ΔT la plage de température moyenne pendant laquelle se fait la transition, et ΔA (ΔR) l'amplitude du contraste de réflectance à λ = 12 μm (de résistance). Cette valeur de 12 μm a été choisie pour illustrer les changements de propriétés optiques lors de l'IMT car la réflectance présente d'importantes variations à cette longueur d'onde.

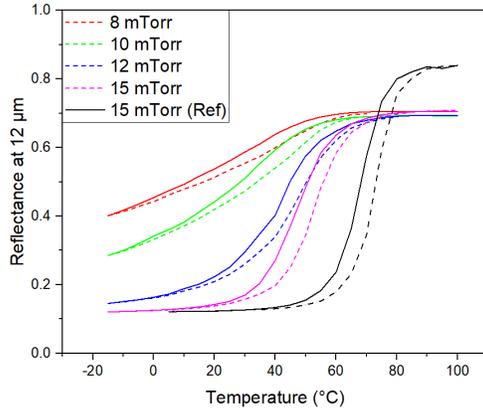


FIGURE 22 – Réflectance à  $\lambda = 12 \mu\text{m}$  en fonction de la température, pour des échantillons déposés à différentes pressions d' $\text{O}_2$ .

| $\text{pO}_2$ (mTorr) | $T_{\text{IMT}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta\text{H}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta\text{T}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta\text{A}$ |
|-----------------------|---|---|---|------------------|
| $\leq 6$              | Pas de transition observée              |   |   |                  |
| 8                     | 38                                      | 8                                       | 38                                      | 0.30             |
| 10                    | 40                                      | 14                                      | 30                                      | 0.41             |
| 12                    | 44                                      | 6                                       | 27                                      | 0.55             |
| 15                    | 50                                      | 6                                       | 21                                      | 0.59             |
| REF 15                | 66                                      | 5                                       | 15                                      | 0.72             |

TABLEAU 2 – Propriétés de l'IMT optique.

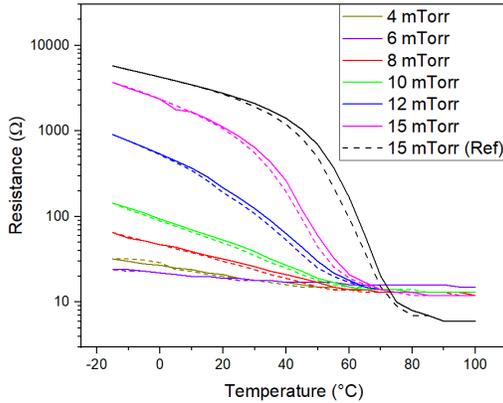


FIGURE 23 – Résistance mesurée en fonction de la température, pour des échantillons déposés à différentes pressions d' $\text{O}_2$ .

| $\text{pO}_2$ (mTorr) | $T_{\text{IMT}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta\text{H}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta\text{T}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta\text{R}$ |
|-----------------------|---|---|---|------------------|
| $\leq 10$             | Pas de transition observée              |   |   |                  |
| 12                    | 39                                      | 2                                       | 40                                      | 1.8              |
| 15                    | 44                                      | 3                                       | 28                                      | 2.5              |
| REF 15                | 63                                      | 6                                       | 25                                      | 3.0              |

TABLEAU 3 – Propriétés de l'IMT électrique.

Pour des faibles pressions d' $\text{O}_2$  lors du dépôt, une baisse de  $T_{\text{IMT}}$  est observée jusqu'à environ  $40^{\circ}\text{C}$ . Cette réduction de la température de transition s'accompagne d'une diminution du contraste  $\Delta\text{A}$ . En optique, en dessous de 6 mTorr la transition disparaît complètement, contre 10 mTorr en électrique. Les échantillons sont alors métallisés. Cet écart entre les IMT optique et électrique peut s'expliquer par la différence entre les méthodes de mesures. En effet, pour détecter la transition métal-isolant par 4 points, il faut que des chemins de conduction continus se forment entre les points de mesures. Il est donc possible qu'à basse pression d' $\text{O}_2$ , le matériau déposé soit en fait une sorte de composite constitué de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_2:\text{N}$  et VN, avec des chemins de conduction de VN toujours présents. Cela expliquerait pourquoi on n'observe pas de "belle" transition avec point d'inflexion à basse  $\text{pO}_2$ , mais ce comportement linéaire. D'un point de vue électrique, le matériau n'a pas d'IMT mais passerait plutôt d'un métal à un métal moins conducteur. Ce phénomène n'a pas lieu d'être en FTIR, car la mesure se fait cette fois grâce à un faisceau lumineux dont le diamètre est beaucoup plus grand que celui des grains de  $\text{VO}_2$ . Il suffit donc de quelques grains dans la tâche focale du faisceau pour que l'intégrale faite par le système FTIR détecte un changement. En d'autres termes, la méthode FTIR est plus "tolérante" à la détection de l'IMT que la méthode des 4 points.

La réduction observée de  $T_{\text{IMT}}$  due au dopage à l'azote n'étant pas assez grande et s'accompagnant d'une forte réduction du contraste, le  $\text{VO}_2:\text{N}$  synthétisé n'est pas un candidat idéal pour des applications à

température ambiante telles que les SRD. Néanmoins, les résultats de la figure 23 restent intéressants : on observe une variation linéaire de  $\log(R)$  en fonction de la température, avec une très faible largeur d'hystérésis. Ces propriétés sont recherchées pour les matériaux à détecteurs thermiques de type bolomètre ou thermistance.

À titre d'exemple, le coefficient thermique de résistance (CTR) de l'échantillon 10 mTorr est de  $-1.4\%/^{\circ}\text{C}$ . Cette valeur est peu élevée, mais la plage de température dans laquelle la variation est linéaire est de  $80^{\circ}\text{C}$ , ce qui est beaucoup plus large que celles de travaux similaires (environ  $20^{\circ}\text{C}$ ) [16].

#### Laser picoseconde :

Les figures 24 et 25 présentent respectivement les valeurs de réflectance à  $12\ \mu\text{m}$  et de résistance mesurées pour les échantillons picosecondes en fonction de la température, ainsi que les valeurs caractéristiques de l'IMT décrites précédemment.

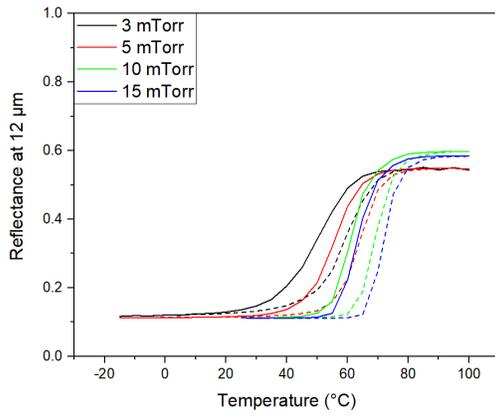


FIGURE 24 – Réflectance à  $\lambda = 12\ \mu\text{m}$  en fonction de la température, pour des échantillons déposées à différentes pressions d' $\text{O}_2$ .

| $\text{PO}_2$ (mTorr) | $T_{\text{IMT}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta H$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta A$ |
|-----------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|
| 3                     | 55                                      | 10                                | 21                                | 0.43       |
| 5                     | 60                                      | 8                                 | 16                                | 0.43       |
| 10                    | 65                                      | 8                                 | 13                                | 0.48       |
| 15                    | 68                                      | 9                                 | 13                                | 0.47       |

TABLEAU 4 – Propriétés de l'IMT optique.

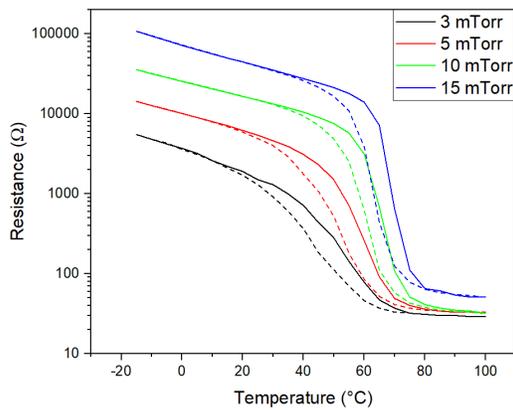


FIGURE 25 – Résistance mesurée en fonction de la température, pour des échantillons déposées à différentes pressions d' $\text{O}_2$ .

| $\text{PO}_2$ (mTorr) | $T_{\text{IMT}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta H$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta R$ |
|-----------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|
| 3                     | 47                                      | 5                                 | 30                                | 2.3        |
| 5                     | 55                                      | 4                                 | 22                                | 2.7        |
| 10                    | 63                                      | 3                                 | 14                                | 3.0        |
| 15                    | 66                                      | 3                                 | 13                                | 3.3        |

TABLEAU 5 – Propriétés de l'IMT électrique.

Contrairement à ce que l'on observait avec le laser nanoseconde, la transition isolant-métal est cette fois-ci conservée même pour des valeurs très basses de  $\text{pO}_2$ . De plus la température de transition diminue légèrement, quasiment sans perte de contraste optique (bien que la valeur soit plutôt faible), et en conservant un

contraste électrique intéressant. Le dépôt de  $\text{VO}_2$  :N par laser pulsé picoseconde permet donc d'obtenir des couches minces ayant une température de transition autour de  $50^\circ\text{C}$ , tout en gardant des valeurs de  $\Delta R$  et  $\Delta A$  relativement élevée.

Cette différence avec les résultats obtenu avec le laser nanoseconde peut s'expliquer par l'homogénéité des dépôts. En effet, un défaut connu en PLD est la formation de gouttelettes pendant le dépôt. Lorsque la PLD est employée de manière classique, avec un laser à faible taux de répétition et des impulsions nanosecondes, on observe parfois un trop grand volume de matière ablatée à chaque impulsion. La plume de plasma s'étend comme une vapeur super-saturée, il y a donc une condensation en gouttelettes trop tôt dans le processus d'expansion. Ces gouttelette sont ensuite directement déposées sur le substrat, ce qui conduit à des dépôts de mauvaise qualité. L'utilisation de lasers ultra-rapides (on parle d'UFPLD - *Ultra Fast Pulsed Laser Deposition*) permet de limiter la quantité de matière ablatée à chaque impulsion pour empêcher la formation de gouttelettes. Dans notre cas, des gouttelettes de VN ont pu être formées lors de l'expérience nanoseconde, diminuant ainsi les contrastes  $\Delta R$  et  $\Delta A$ . L'utilisation du laser picoseconde a corrigé ce problème, ce qui expliquerait également les valeurs de résistivité plus élevées obtenues (environ un ordre de grandeur de part et d'autre de la transition).

### 3.2.2 Série 2 : PLD3000

L'appareil PLD3000 a été choisi pour tester la reproductibilité des précédentes expériences, ainsi que pour sa facilité d'utilisation et la meilleure uniformité des couches minces déposées, obtenue grâce à un système de rotation de la cible et du substrat.

Les échantillons ont d'abord été caractérisés par XRD (figure 26) en incidence rasante ( $\omega = 0.5^\circ$ ) et spectroscopie Raman (figure 27), afin de vérifier la qualité cristalline des échantillons. Les diffractogrammes obtenus montrent la phase monoclinique du  $\text{VO}_2$ , avec une orientation préférentielle selon le plan (011). Aucune phase parasite comme le  $\text{V}_2\text{O}_5$  n'a été détectée. Les échantillons déposés à  $p_{\text{O}_2} < 3$  mTorr ne montraient pas de pics de diffraction, traduisant un état amorphe.

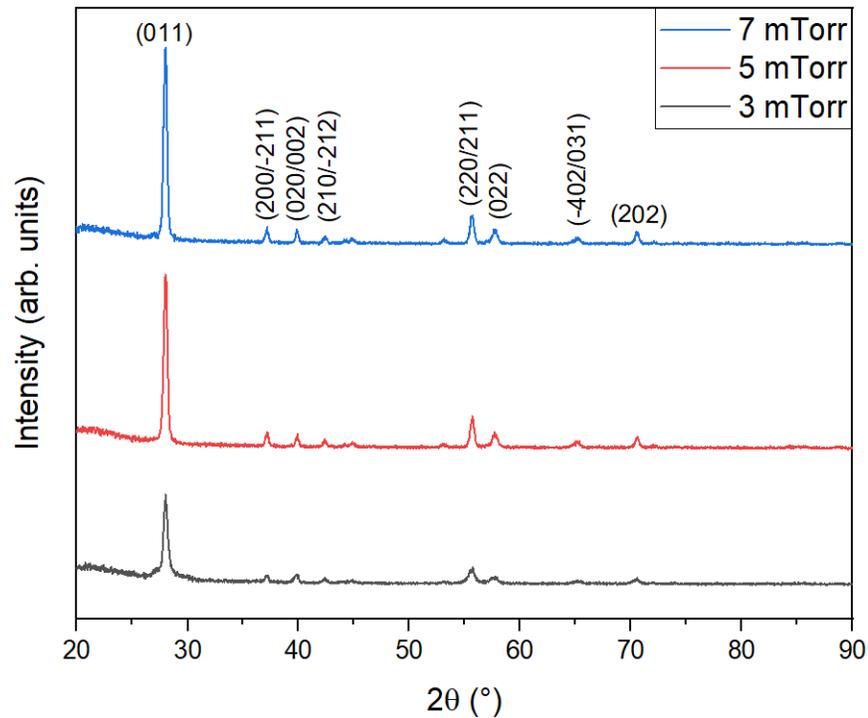


FIGURE 26 – Diffractogrammes en incidence rasante des échantillons de  $\text{VO}_2$  :N. Les plans de la phase (M) ont été indexés.

Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie Raman : les spectres montrent une signature Raman typique du  $\text{VO}_2$ , sans phase parasite. Cette signature est totalement absente pour les échantillons déposés à  $p_{\text{O}_2} < 3$  mTorr, ce qui est cohérent avec les résultats XRD. Un léger décalage Raman (1 à 2  $\text{cm}^{-1}$ ) est présent pour les échantillons déposés à  $p_{\text{O}_2} > 3$  mTorr.

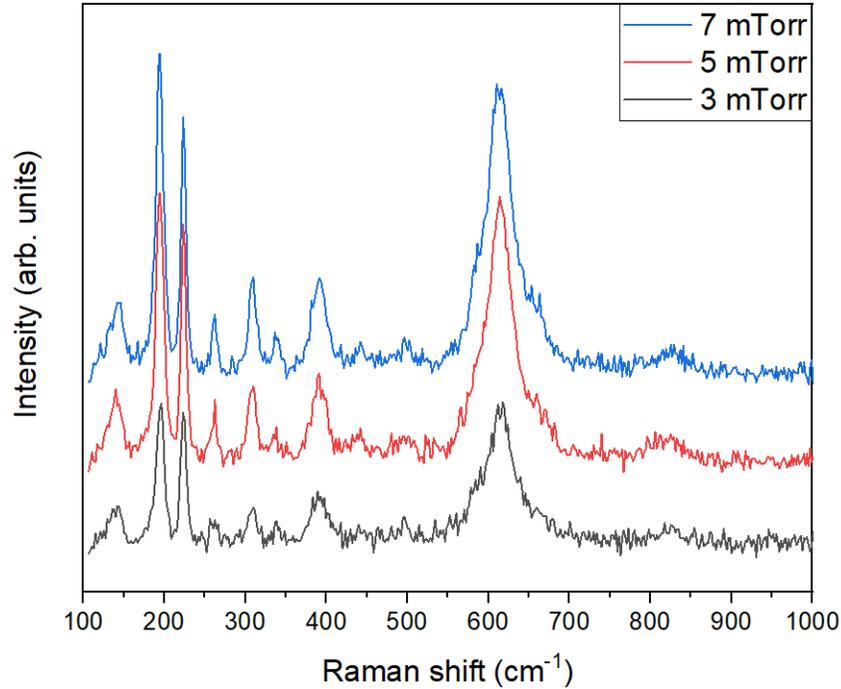


FIGURE 27 – Spectres Raman des échantillons de  $\text{VO}_2$  :N. Mesures réalisées par S. Mansouri.

La caractérisation morphologique réalisée au SEM (figure 28) montre une croissance granulaire, et une taille de grains diminuant avec la pression. La disparité de taille entre les grains est néanmoins plus élevée à haute pression. L'échantillon de VN ne montre aucune structure granulaire, mais une surface typiquement lisse de métal déposé par PLD. On observe cependant des gouttelettes en surface, ce qui rejoint le problème évoqué à la partie 3.2.1.

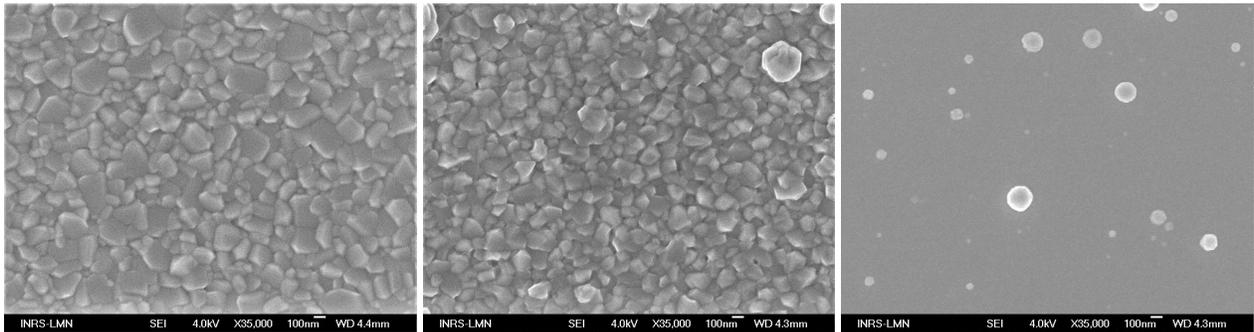


FIGURE 28 – Micrographies SEM des échantillons déposés à 7, 3 et 0 mTorr (de gauche à droite). Images réalisées par J. Chaillou.

Les propriétés macroscopiques des échantillons de  $\text{VO}_2:\text{N}$  ont été mesurées par 4 pointes et FTIR, et sont en accord avec les résultats obtenus avec l'IPEX. Que ce soit électriquement (figure 29) ou optiquement (figure 30), on observe une réduction de  $T_{\text{IMT}}$  jusqu'à environ  $50^\circ\text{C}$ , avec un dégradation du contraste. L'augmentation générale de la résistivité avec la pression coïncide bien avec la micro-structure observée au SEM : des grains plus gros créent une barrière de potentiel plus haute aux joints de grains et augmentent la résistivité.

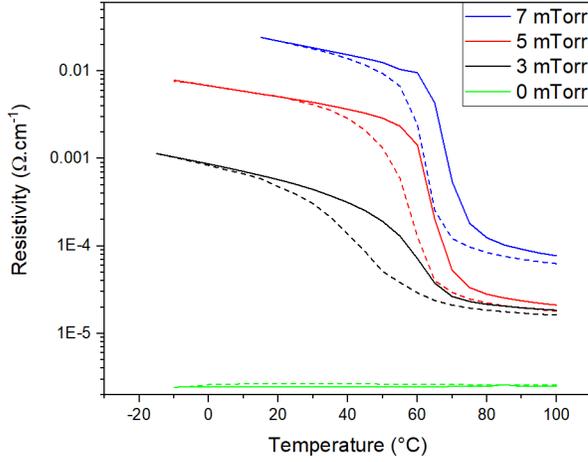


FIGURE 29 – Variations de la résistivité des échantillons de  $\text{VO}_2:\text{N}$  déposés à différentes pressions.

| $p_{\text{O}_2}$ (mTorr) | $T_{\text{IMT}}$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $\Delta H$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $\Delta A$ |
|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------|
| 0                        | Pas de transition observée            |                                 |            |
| 3                        | 50                                    | 17                              | 1.5        |
| 5                        | 61                                    | 6                               | 2.5        |
| 7                        | 65                                    | 6                               | 2.5        |

TABLEAU 6 – Propriétés de l'IMT électrique.

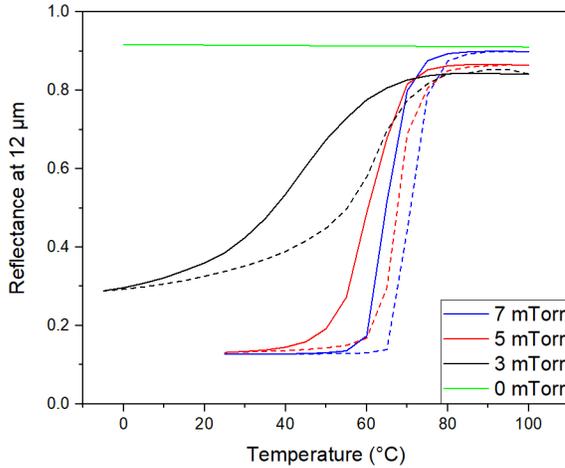


FIGURE 30 – Variations de la réflectance à  $12\ \mu\text{m}$  des échantillons de  $\text{VO}_2:\text{N}$  déposés à différentes pressions.

| $p_{\text{O}_2}$ (mTorr) | $T_{\text{IMT}}$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $\Delta H$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $\Delta A$ |
|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------|
| 0                        | Pas de transition observée            |                                 |            |
| 3                        | 52                                    | 19                              | 0.55       |
| 5                        | 64                                    | 7                               | 0.73       |
| 7                        | 68                                    | 6                               | 0.76       |

TABLEAU 7 – Propriétés de l'IMT optique.

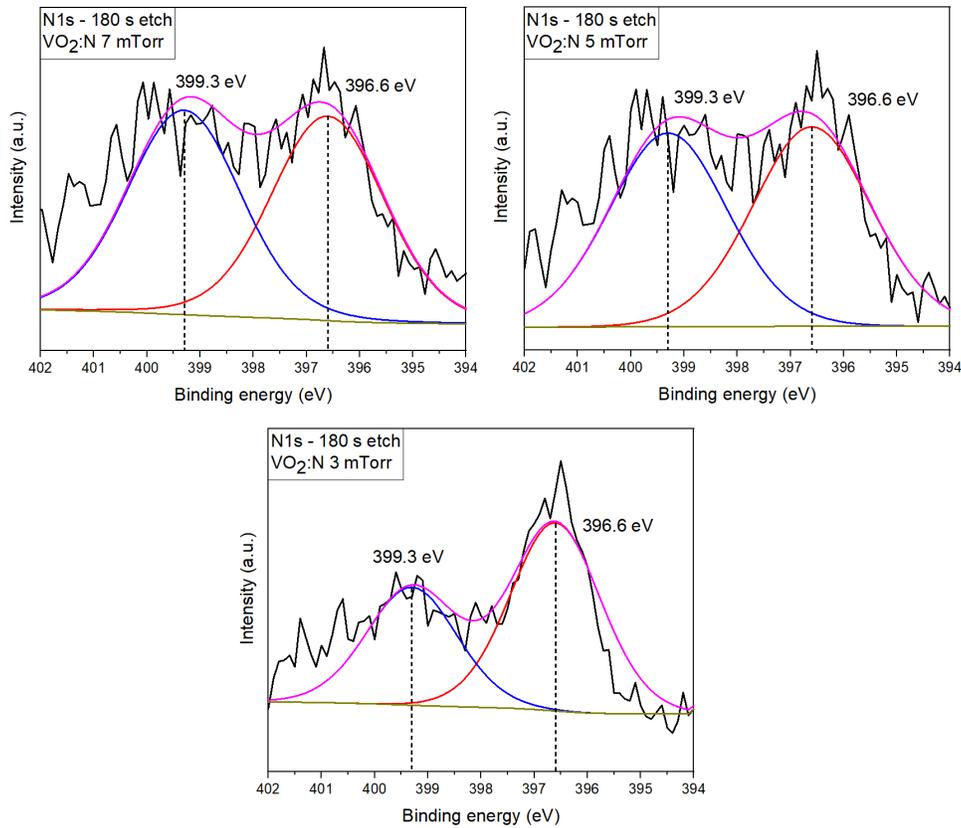


FIGURE 31 – Spectres XPS des échantillons de VO<sub>2</sub> :N pour l’orbitale N1s. Mesures réalisées par M. L. Mohamedou.

Afin d’obtenir la stoechiométrie des couches et ainsi le taux de dopage à l’azote, des analyses XPS ont été réalisées (figure 31). Le signal obtenu pour l’orbitale N1s a été déconvolué en 3 pics : (1) 401.0 eV, qui correspond à l’azote organique ou adsorbé N<sub>2</sub>, (2) 399.3 eV, qui correspond à la liaison vanadium oxynitride V-N-O ou V-O-N, et (3) 396.6 eV qui correspond à la liaison vanadium nitride V-N.

Un décapage de 180 secondes a été effectué avant chaque analyse, jusqu’à disparition complète des pics N<sub>2</sub> et C1s (uniquement C1s pour l’échantillon de VN) sur le spectre. La composition chimique des échantillons (tableau 8), et la répartition du contenu d’azote (tableau 9) ont ensuite été extraites.

| pO <sub>2</sub> (mTorr) | N1s (%at) | O1s (%at) | V2p (%at) |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 0                       | 39.7      | 15.1      | 45.1      |
| 3                       | 1.2       | 66.9      | 31.8      |
| 5                       | 0.6       | 68.2      | 31.0      |
| 7                       | 0.6       | 68.3      | 31.0      |

TABLEAU 8 – Composition chimique des éléments principaux.

| pO <sub>2</sub> (mTorr) | N <sub>2</sub> (%at) | V-O-N / V-N-O (%at) | V-N (%at) |
|-------------------------|----------------------|---------------------|-----------|
| 0                       | 1.6                  | 5.9                 | 32.4      |
| 3                       | 0                    | 0.6                 | 0.5       |
| 5                       | 0                    | 0.3                 | 0.3       |
| 7                       | 0                    | 0.3                 | 0.2       |

TABLEAU 9 – Proportions du contenu en azote.

On voit d'après ces résultats que l'azote a bien été intégré au  $\text{VO}_2$ , en très faible proportion (les valeurs sont proches du seuil de détection de l'XPS). L'échantillon déposé à  $p_{\text{O}_2} = 3$  mTorr contient 1.2 %at d'azote, et possède une température de transition de  $50^\circ\text{C}$ . On peut donc estimer une rampe de réduction de  $T_{\text{IMT}}$  d'environ  $-15^\circ\text{C}/\%at$  pour le dopage à l'azote. Cependant cette valeur n'est pas extrapolable, car son calcul ne se base que sur cet unique échantillon.

La valeur de 15% d'oxygène obtenue pour l'échantillon de VN est surprenante : cette contamination est peut-être due à de l'oxygène résiduel dans la chambre, issu de précédents dépôts. Un flux d'azote pendant le dépôt pourrait être nécessaire afin d'obtenir une couche mince de VN parfaitement stoechiométrique.

Une diminution observée de  $T_{\text{IMT}}$  suite à un dopage peut-être due à la modification de la structure de bandes du  $\text{VO}_2$ , comme illustré sur la figure 3. En effet, un bandgap réduit représente une énergie plus faible à surmonter pour déclencher la transition métal-isolant. Il a été rapporté que le dopage du  $\text{VO}_2$  par l'azote affectait son bandgap dans ce sens [44, 45, 72].

Un outil communément utilisé pour déterminer le bandgap optique d'un matériau est le diagramme de Tauc, qui consiste à tracer en fonction de l'énergie  $h\nu$  la courbe d'équation :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence,  $A$  un coefficient constant,  $E_g$  l'énergie du bandgap, et  $n$  une constante ( $n = \frac{1}{2}$  dans le cas d'un gap indirect / transition autorisée). La valeur du bandgap se trouve donc en théorie à l'interception entre l'axe des abscisses et la courbe de Tauc. En pratique, seules certaines parties du diagramme de Tauc issu de mesures réelles présentent une tendance linéaire, qu'il faudra extrapoler. La grandeur  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du matériau, sa valeur est extraite des mesures spectrophotométriques. En négligeant la réflexion de la face arrière du substrat et celle de l'interface dépôt/substrat, le coefficient d'absorption est calculé par :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left( \frac{1 - R}{T} \right)$$

où  $e$  est l'épaisseur de la couche mince,  $R$  sa réflectance et  $T$  sa transmittance.

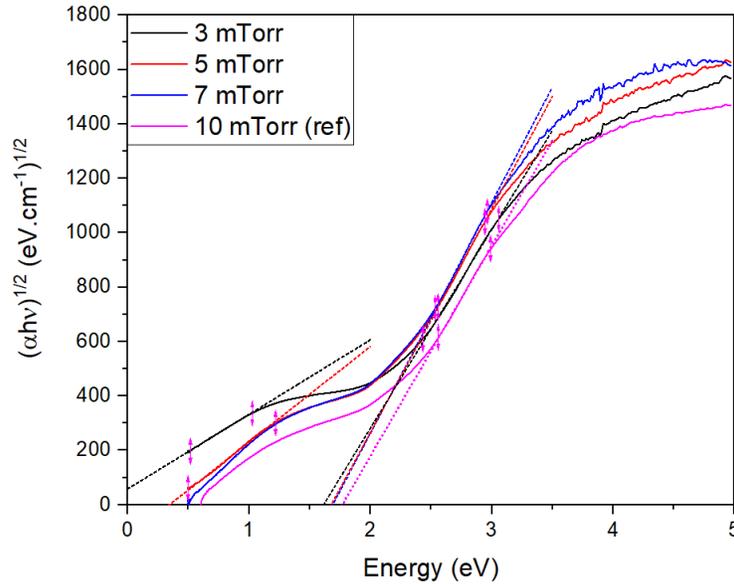
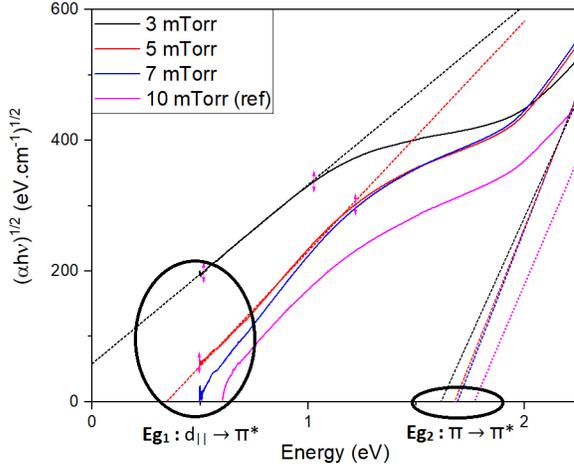


FIGURE 32 – Diagrammes de Tauc des échantillons de  $\text{VO}_2$  :N.

On remarque que les diagrammes de Tauc de échantillons de  $\text{VO}_2 : \text{N}$ , tracés selon les formules précédentes à partir de mesures de spectrophotométrie en transmission et en réflexion, présentent deux parties linéaires. Elles correspondent à deux bandgaps du  $\text{VO}_2$  : le premier, que l'on appellera  $E_{g1}$ , correspond au gap entre les bandes  $d_{||}$  et  $\pi^*$ . Le deuxième, que l'on appellera  $E_{g2}$ , correspond au gap entre les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  [45]. Les intersections des courbes de tendance linéaires avec l'axe des abscisses donneront les valeurs de  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ . Le diagramme de Tauc de l'échantillon "0 mTorr" n'apparaît pas sur la figure : en effet, le VN étant un métal, il est absurde de vouloir lui attribuer une valeur de bandgap. La courbe n'aurait pas de sens physique.



| $p_{\text{O}_2}$ (mTorr) | N (%at) | $E_{g1}$ (eV) | $E_{g2}$ (eV) |
|--------------------------|---------|---------------|---------------|
| 3                        | 1.2     | /             | 1.62          |
| 5                        | 0.6     | 0.35          | 1.68          |
| 7                        | 0.6     | 0.50          | 1.69          |
| 10 ( $\text{VO}_2$ pur)  | 0       | 0.60          | 1.77          |

TABLEAU 10 – Valeurs des bandgaps tabulées.

FIGURE 33 – Détermination des bandgaps des échantillons de  $\text{VO}_2 : \text{N}$  à l'aide du diagramme de Tauc, agrandissement.

La figure 33 présente un agrandissement de la zone d'intersection. On observe une réduction des valeurs des bandgaps pour les basses  $p_{\text{O}_2}$ , c'est-à-dire pour les concentrations d'azote plus élevées. Cela pourrait s'expliquer par un dopage substitutionnel de l'azote, qui prendrait la place d'un oxygène dans la structure du  $\text{VO}_2$ . Les lacunes d'oxygène ainsi créées causeraient alors l'élévation de la bande  $d_{||}$  et la réduction du bandgap, comme décrit dans [44], ce qui conduirait à la baisse observée de  $T_{\text{IMT}}$ . De plus, l'apparition d'un courant de trous dû aux lacunes d'oxygène est également cohérent avec la baisse générale de résistivité observée sur la figure 29.

Par ailleurs, on constate la disparition du gap  $E_{g1}$  pour l'échantillon 3 mTorr. Ceci pourrait rejoindre le phénomène décrit dans la partie 3.2.1 : à basse température, le  $\text{VO}_2 : \text{N}$  synthétisé ne serait plus totalement un isolant mais une sorte de semi-conducteur à faible gap, voire un semi-métal.

Des couches minces de  $\text{VO}_2 : \text{N}$  ont donc été synthétisées par PLD, à partir d'une cible de VN. La température de transition a été abaissée à environ  $40^\circ\text{C}$  au plus bas, avec des contrastes de résistivité et de réflectance atténués mais toujours présents. Un taux de dopage de 1.2% a été atteint, accompagné d'un rétrécissement des bandgaps du  $\text{VO}_2$ .

Ce travail présente deux améliorations principales par rapport aux précédentes études, et notamment celle de [45] : (1) la méthode employée est "propre" : seule la contribution de N est étudiée, pas celle d'un mélange de N et H (non détectable par XPS) dû au  $\text{NH}_3$  ; (2) les échantillons synthétisés présentent des hystérésis beaucoup plus étroites (6 à  $16^\circ\text{C}$  contre 28 à  $41^\circ\text{C}$  pour [45]), traduisant des films d'une meilleure qualité cristalline.

Les résultats obtenus ci-dessus font l'objet d'une rédaction sous forme d'article, en vue d'une publication dans une revue scientifique. La version actuelle de cet article, non encore soumise au journal, est disponible en annexe.

## 4 SRD

### 4.1 Introduction

Le projet SRD fait l’objet d’une collaboration entre l’INRS, plus particulièrement le Laboratoire de Micro- et Nano-fabrication (LMN), et son partenaire industriel MPB Communications Inc. Les exigences actuelles de l’Agence Spatiale Européenne (ESA) incluses dans le contrat avec MPB concernant les SRD sont les suivantes : (1) Transition proche de la température ambiante :  $T_{\text{IMT}} \approx 25^\circ\text{C}$ , (2) Variabilité de l’émissivité la plus grande possible :  $\Delta\epsilon > 0.5$ , (3) Grande émissivité à haute température :  $\epsilon_H > 0.7$ , et (4) Absorptance solaire la plus faible possible :  $\alpha < 0.2$  [59].

Le groupe MPB commande régulièrement au LMN des lots de SRD complètement opérationnels. Durant ma période de formation au laboratoire au début de ma maîtrise, j’ai participé à l’une de ces sessions de fabrication de SRD. En effet, la préparation de ces dispositifs suit une série d’étapes variées et bien déterminées : polissage et nettoyage du substrat d’aluminium, dépôt de la couche quart d’onde de  $\text{SiO}_2$ , dépôt de la couche thermochrome de  $\text{VO}_2$ , mesure des émissivités à haute et basse température, mesure de l’absorptance solaire. Cela m’a permis de me familiariser avec plusieurs outils du laboratoire et plus généralement avec le fonctionnement des SRD.

Les SRD présentement réalisés au LMN sont le résultat d’une série d’optimisation des différentes étapes de fabrication. Le modèle actuel a donc atteint, ou quasiment atteint, son palier de performance : c’est pourquoi il est nécessaire d’en changer certains aspects pour améliorer son efficacité. Le dioxyde d’hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) est un matériau présentant des propriétés intéressantes dans le cadre des SRD : il est transparent sur une large gamme de longueurs d’onde dans le visible et l’infrarouge [74], très stable chimiquement [75] et thermiquement [76], et possède un fort indice de réfraction [77] (ce qui permet d’augmenter l’efficacité du phénomène d’interférences des SRD). De plus, les couches minces de  $\text{VO}_2$  et  $\text{HfO}_2$  empilées ne présentent pas d’incompatibilité [78]. Le  $\text{HfO}_2$  est donc un candidat à fort potentiel pour remplacer le  $\text{SiO}_2$  en tant que lame quart d’onde dans les SRD.

|   | $\text{SiO}_2$ | $\text{CaF}_2$                 | $\text{HfO}_2$          |
|---|----------------|--------------------------------|-------------------------|
| Gamme de transmission ( $\mu\text{m}$ ) | 0.25 - 3.5     | 0.15 - 9 $\mu\text{m}$         | 0.25 - 12 $\mu\text{m}$ |
| Indice de réfraction                    | $\approx 1.45$ | $\approx 1.43$                 | $\approx 1.9$           |
| Compatibilité avec le $\text{VO}_2$     | Oui            | Non : couche tampon nécessaire | Oui                     |

TABLEAU 11 – Comparaison des propriétés de différents matériaux transparents envisagés en tant que lame quart d’onde pour SRD.

Le  $\text{HfO}_2$  est également un matériau d’avenir de la micro-électronique, car il fait partie des matériaux appelés *high- $\kappa$* , envisagés pour remplacer le  $\text{SiO}_2$  dans les transistors MOSFET [79–81]. L’optimisation d’un procédé  $\text{HfO}_2$  au sein du Laboratoire de Micro- et Nano-fabrication ne peut donc être que bénéfique, et pas seulement concernant l’application SRD.

### 4.2 Méthodes expérimentales

#### 4.2.1 SRD opérationnels au $\text{SiO}_2$

Le matériau réflecteur adapté aux satellites est l’aluminium. Une plaque d’aluminium de 4x4 cm nettoyée et polie fait office de substrat. Dans le cas de SRD destinés à l’expérimentation, une couche mince d’or déposée par pulvérisation cathodique sur un substrat de quartz peut servir de réflecteur afin de s’affranchir de l’étape du polissage de l’aluminium, longue et coûteuse.

La couche de  $\text{SiO}_2$  est déposée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Le taux de dépôt et l’épaisseur déposée par PECVD sont vérifiés par ellipsométrie grâce à un échantillon témoin de silicium. Les paramètres de dépôt sont alors ajustés pour obtenir une couche de  $\text{SiO}_2$  de l’épaisseur souhaitée. Afin de vérifier l’uniformité du dépôt de  $\text{SiO}_2$ , une cartographie de l’épaisseur est réalisée par ellipsométrie sur toute la surface du SRD.

La couche thermochromique finale est déposée par PLD, à l’aide d’une cible de vanadium dopée à 2.5 at%

au tungstène et d'une atmosphère d'oxygène de 15 mTorr. Le substrat est chauffé par rayonnement à 500 °C lors du dépôt. Une mesure de l'épaisseur de W-VO<sub>2</sub> sur un échantillon témoin de silicium par microscopie électronique à balayage permet de déterminer précisément le taux de dépôt.

Une fois le W-VO<sub>2</sub> déposé, la réflectance du SRD est mesurée par FTIR entre 2.5 et 25 μm. L'émissivité totale est ensuite calculée selon la formule :

$$\epsilon = \frac{\int_{2.5 \mu m}^{25 \mu m} \epsilon_{\lambda}(T) P(\lambda, T) d\lambda}{\int_{2.5 \mu m}^{25 \mu m} P(\lambda, T) d\lambda} = \frac{\int_{2.5 \mu m}^{25 \mu m} (1 - R_{\lambda}(T)) P(\lambda, T) d\lambda}{\int_{2.5 \mu m}^{25 \mu m} P(\lambda, T) d\lambda}$$

où  $P(\lambda, T)$  est le rayonnement émis par un corps noir à la température  $T$ , d'après la fonction de Planck. On reconnaît le résultat issu de la loi de Kirchhoff dans les formules de l'émissivité données ci-dessus :  $\epsilon_{\lambda} = 1 - R_{\lambda}$ . Cette loi est applicable dans le cas des SRD car le substrat d'aluminium est un miroir opaque : on considère que tout ce qui n'est pas réfléchi est absorbé.

L'absorptance solaire du SRD est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible-NIR entre 250 nm et 2500 nm, ce qui englobe 97% du spectre solaire. Le principe du calcul est le même que pour l'émissivité, sauf que l'on ne compare plus l'énergie rayonnée à celle d'un corps noir mais à celle du spectre solaire tel qu'il est reçu par un satellite à l'extérieur de l'atmosphère terrestre (AM0) :

$$\alpha = \frac{\int_{250nm}^{2500nm} (1 - R_{\lambda}) AM0(\lambda) d\lambda}{\int_{250nm}^{2500nm} AM0(\lambda) d\lambda}$$

#### 4.2.2 Procédé de dépôt de HfO<sub>2</sub>

Étant donné qu'il n'existait aucune procédure de dépôt de HfO<sub>2</sub> au LMN, une optimisation préalable du matériau était nécessaire avant de passer à la fabrication des SRD en eux-mêmes. Le dépôt de la couche quart d'onde de HfO<sub>2</sub> par PLD a été écarté, par contrainte de temps : des dépôts d'épaisseurs de cet ordre (autour de 1 μm) seraient trop longs. Deux autres techniques de synthèse ont été envisagées puis évaluées.

La première était l'évaporation par faisceau d'électrons. Les dépôts ont été réalisés à partir de pellets de HfO<sub>2</sub>, à faible pression d'oxygène. Des recuits en fournaise et par RTA ont été effectués à différentes températures.

La pulvérisation cathodique a ensuite été adoptée pour synthétiser les couches minces de HfO<sub>2</sub>. Une cible d'hafnium a été exposée à des plasmas d'oxygène et d'argon de pressions et de proportions d'oxygène variables, puis les échantillons ont été recuits en fournaise dans une atmosphère d'oxygène.

Dans les deux cas, les substrats utilisés étaient des carrés de silicium poli (100). Les dépôts ont ensuite été caractérisés en XRD en incidence rasante ( $\omega = 0.5^\circ$ ) pour déterminer leur cristallinité, et au SEM pour mesurer leur épaisseur.

Une fois le processus de dépôt de HfO<sub>2</sub> optimisé, les indices optiques ont été mesurés par ellipsométrie sur une grande gamme de longueur d'onde. Les résultats obtenus ont permis de simuler les performances de SRD au HfO<sub>2</sub> grâce au logiciel *OpenFilters*, capable de modéliser les propriétés optiques de filtres interférentiels à partir des indices de réfraction des matériaux employés.

Enfin, deux séries de SRD expérimentaux au HfO<sub>2</sub> ont été déposées afin de déterminer les épaisseurs optimales des couches de HfO<sub>2</sub> et de W-VO<sub>2</sub>, donnant les meilleures performances de variation d'émissivité. Les couches successives sur chaque substrat de quartz étaient donc : Cr (15 nm)\*, Au (200 nm), HfO<sub>2</sub> (épaisseur variable), W-VO<sub>2</sub> (épaisseur variable).

\*Cette couche de chrome est appelée couche d'adhérence, il s'agit de quelques nanomètres seulement, pour permettre à l'or de mieux adhérer au quartz. En effet, l'or étant un métal noble, il est difficile de faire croître directement de l'or sur un oxyde.

## 4.3 Résultats et discussion

### 4.3.1 Fabrication de SRD industrialisables dans le cadre du partenariat avec MPB

Des résultats typiquement obtenus lors de la fabrication des SRD commandés par MPB sont présentés ci-dessous.

#### *Cartographie de l'épaisseur de $\text{SiO}_2$ :*

La figure 34 montre l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  obtenue après un dépôt PECVD, sur toute la surface du SRD. Au total, 49 mesures ellipsométriques ont été prises suivant une séquence de positions prédéfinies, et un simple modèle de  $\text{SiO}_2$  pré-existant. On peut voir que le dépôt est très uniforme (1.6%) malgré certains effets de bords.

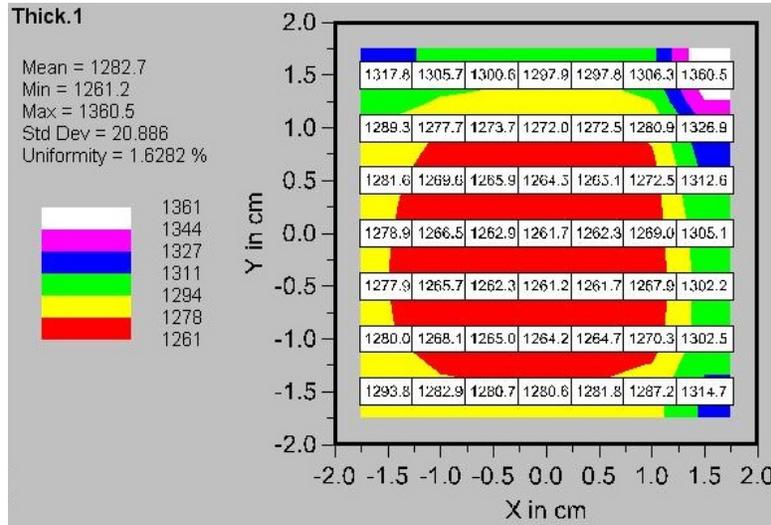


FIGURE 34 – Cartographie ellipsométrique de l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  déposée sur un substrat d'aluminium poli.

#### *Caractérisation de l'émissivité par FTIR :*

La figure 35 présente les spectres de réflectance infrarouge typiques obtenus par FTIR pour des SRD complets. On retrouve bien une réflectance spectrale élevée à basse température, et faible à haute température. Des SRD fabriqués avec différentes épaisseurs de  $\text{SiO}_2$  ont également été caractérisés (figure 36). On observe qu'une valeur intermédiaire autour de 1300 nm est optimale, afin de ne pas réduire trop  $\epsilon_H$  et  $\Delta\epsilon$ . En effet, si l'épaisseur est trop grande, l'absorption due au  $\text{SiO}_2$  augmente et  $\Delta\epsilon$  sera réduit ; mais si l'épaisseur est trop faible, l'effet quart d'onde sera limité et c'est  $\epsilon_H$  qui sera réduit. Le compromis se trouve autour de 1300 nm.

#### *Caractérisation de l'absorptance solaire par spectrophotométrie :*

L'allure observée sur le spectre de réflexion de la figure 37 est caractéristique d'un filtre interférentiel. Les franges observées sont dues au même phénomène que l'effet quart d'onde, mais pour des diviseurs différents de  $\lambda$  : effet demi-onde, quart d'onde, et ainsi de suite. On voit par ailleurs que la valeur de  $\alpha = 0.36$  est trop élevée par rapport à ce qui est demandé par l'ESA. Ce défaut peut-être corrigé en ajoutant un "filtre solaire" au SRD, composé de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), qui fonctionne sur le même principe de lame quart d'onde mais pour des longueurs d'onde plus courtes, plus proches du maximum d'émission du spectre solaire. Le filtre solaire ne sera pas discuté en détail ici.

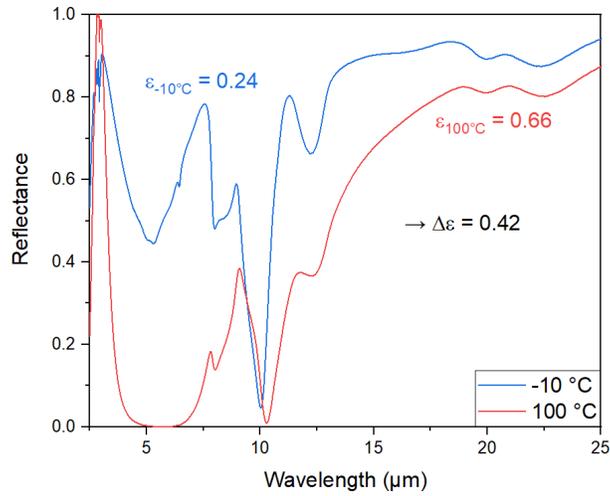


FIGURE 35 – Mesures FTIR de la réflectance des SRD dans l’infrarouge, à -10 et 100 °C.

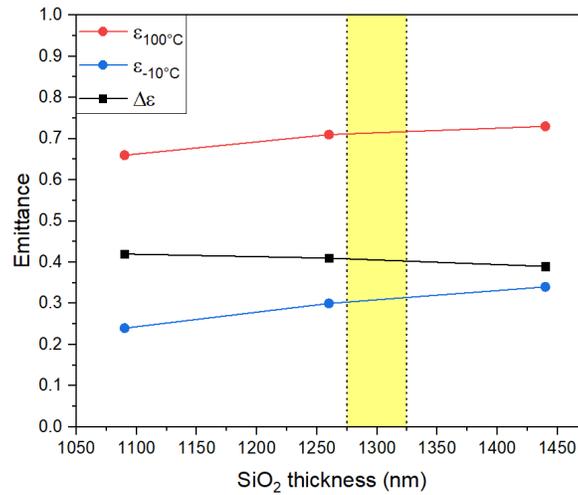


FIGURE 36 – Variation de l’émissivité des SRD en fonction de l’épaisseur de la lame quart d’onde de SiO<sub>2</sub>. Les valeurs optimales d’épaisseur de SiO<sub>2</sub> se trouvent dans la bande jaune.

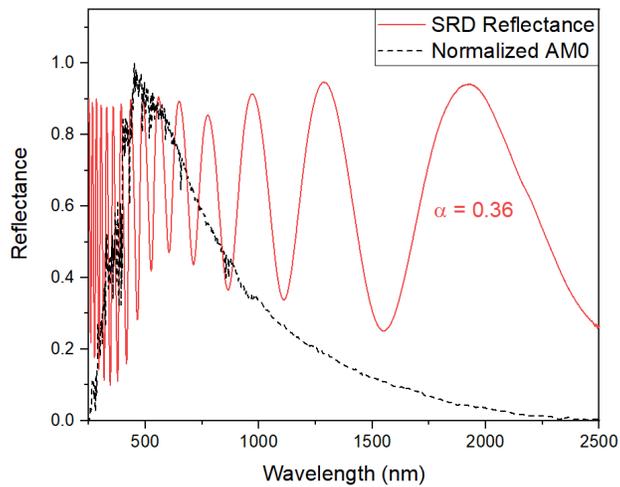


FIGURE 37 – Spectre de réflexion d’un SRD dans le domaine UV-Visible-NIR.

### 4.3.2 Développement du $\text{HfO}_2$ en tant que lame quart d'onde de SRD

#### Évaporation e-beam :

Comme indiqué plus haut, la première technique mise en oeuvre pour tenter de synthétiser des couches minces de  $\text{HfO}_2$  était l'évaporation e-beam. Seuls les dépôts effectués à  $p_{\text{O}_2} = 1$  mTorr et recuits sous atmosphère d'oxygène ont permis d'obtenir la phase monoclinique du  $\text{HfO}_2$  pour des températures supérieures à  $700^\circ\text{C}$ . Cette structure est la plus commune et la plus stable du dioxyde d'hafnium.

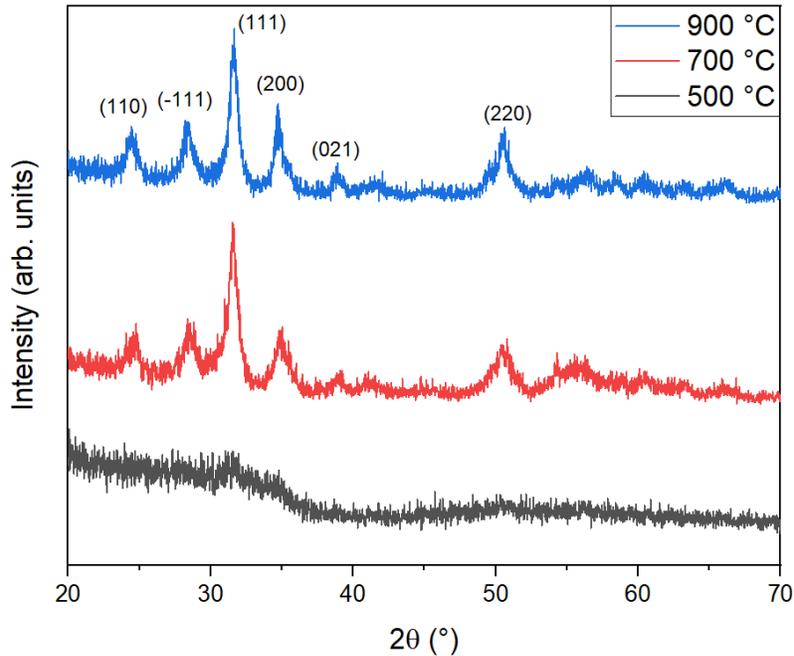


FIGURE 38 – Diffractogrammes en incidence rasant des films de  $\text{HfO}_2$  déposés par évaporation e-beam et recuits en fournaise à différentes températures. Les plans cristallins du  $\text{HfO}_2$  monoclinique sont indexés.

Cependant, plusieurs désavantages d'ordre techniques liés à l'évaporation sont apparus :

1. En évaporation e-beam, la matière à déposer est placée dans un creuset ayant une température d'évaporation très élevée. La contenance des creusets étant limitée, déposer de grandes épaisseurs comme dans le cadre des SRD ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) nécessite de pouvoir recharger le creuset, et donc de casser le vide et changer les conditions expérimentales.
2. Si l'on dispose de plusieurs creusets, interchangeables sans affecter les conditions de pressions, (ce qui est le cas de l'évaporateur du LMN) il reste le problème du taux de dépôt. Les échantillons ayant donné les diffractogrammes de la figure 38 sont issus d'un dépôt de 34 minutes pour une épaisseur d'environ  $75 \text{ nm}$ . Cela équivaldrait à plus de 8 heures de dépôt pour une lame quart d'onde de  $1 \mu\text{m}$  !
3. Enfin, la faille majeure réside dans la valeur de température à atteindre pour faire cristalliser le  $\text{HfO}_2$  dans sa phase monoclinique :  $700^\circ\text{C}$  minimum. La température de fusion de l'aluminium étant de  $660^\circ\text{C}$ , il sera strictement impossible d'utiliser cette recette dans la fabrication des SRD.

Pour les trois raisons listées ci-dessus, le dépôt par évaporation e-beam a été abandonné au profit de la pulvérisation cathodique, qui ne présentait pas ces défauts.

## Pulvérisation cathodique :

Avant d'obtenir des films de  $\text{HfO}_2$  de bonne qualité par pulvérisation cathodique, une phase d'optimisation du procédé de dépôt a été mise en oeuvre. L'influence des principaux paramètres expérimentaux était nécessaire : pression totale dans la chambre, proportion de gaz  $\text{O}_2/\text{Ar}$ , température du substrat pendant le dépôt, température du recuit. On cherche à obtenir un  $\text{HfO}_2$  cristallisé en phase monoclinique, ayant été exposé à des températures inférieures ou égales à  $500^\circ\text{C}$  afin de protéger le substrat d'aluminium poli.

Tous les échantillons synthétisés ayant des épaisseurs comparables ( $\approx 150$  nm) et une orientation préférentielle plus ou moins marquée selon le plan (-111), la qualité cristalline des couches a été associée à la hauteur du pic XRD correspondant (situé autour de  $28^\circ$ ).

### Influence de la température du recuit :

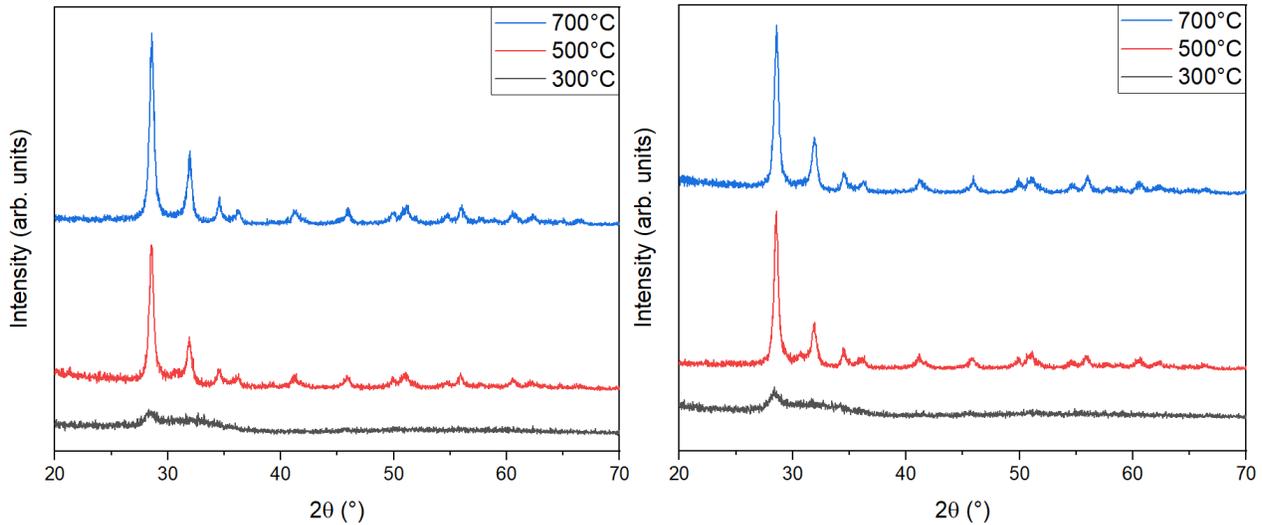


FIGURE 39 – Diffractogrammes montrant l'influence de la température du recuit. Dépôts effectués à 4 mTorr avec 10% d'oxygène. À gauche : substrat chauffé à  $300^\circ\text{C}$  pendant le dépôt, à droite :  $500^\circ\text{C}$ .

Comme on peut le voir sur la figure 39, aucune cristallisation du  $\text{HfO}_2$  n'a été possible pour une température de recuit inférieure à  $500^\circ\text{C}$ . Les échantillons recuits à  $300^\circ\text{C}$  présentaient tous un amorphisme soit une phase  $\text{HfO}_x$  sous-oxydée. D'autre part, les diffractogrammes obtenus à des températures de dépôt différentes sont très proches, ce qui laisse penser que c'est la température lors du recuit qui a le plus d'influence sur la cristallisation des couches de  $\text{HfO}_2$ .

Ces résultats conviennent bien à la fabrication de SRD, qui ne doivent pas être exposés à des températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$ . D'autant plus qu'une température "consigne" de  $500^\circ\text{C}$  correspond à une température "réelle" plus basse, c'est donc une sécurité de plus pour l'intégrité du substrat d'aluminium.

### Influence de la température du substrat pendant le dépôt :

La figure 40 montre que la température du substrat pendant le dépôt a peu d'influence sur la structure cristalline finale du  $\text{HfO}_2$ . Son effet est en tout cas négligeable face à celui de la température du recuit, qui semble gouverner la cristallisation du  $\text{HfO}_2$ . On observe en effet une unique phase pour chaque température de recuit ( amorphe à  $300^\circ\text{C}$ , monoclinique à  $500^\circ\text{C}$  et plus), indépendamment de la température du substrat pendant le dépôt. Cela est également cohérent avec les résultats de la figure 39.

Néanmoins, si la température du recuit semble déterminer la nature cristalline des couches (c'est-à-dire la phase détectée), la température du substrat pendant le dépôt a l'air d'avoir une influence sur leur qualité cristalline (c'est-à-dire, la hauteur des pics). Le pic à  $28^\circ$  pour les dépôts effectués à  $500^\circ\text{C}$  ont une amplitude plus forte, traduisant une meilleure cristallisation.

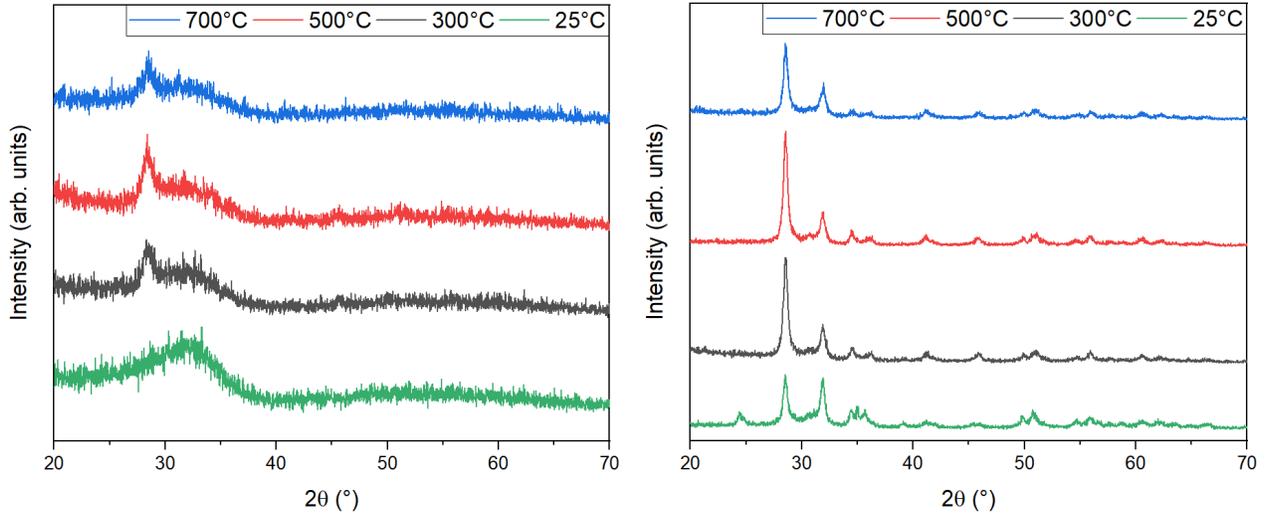


FIGURE 40 – Diffractogrammes montrant l'influence de la température du substrat pendant le dépôt. Dépôts effectués à 4 mTorr avec 10% d'oxygène. À gauche : recuit à 300°C, à droite : recuit à 500°C.

Influence de la proportion d'oxygène :

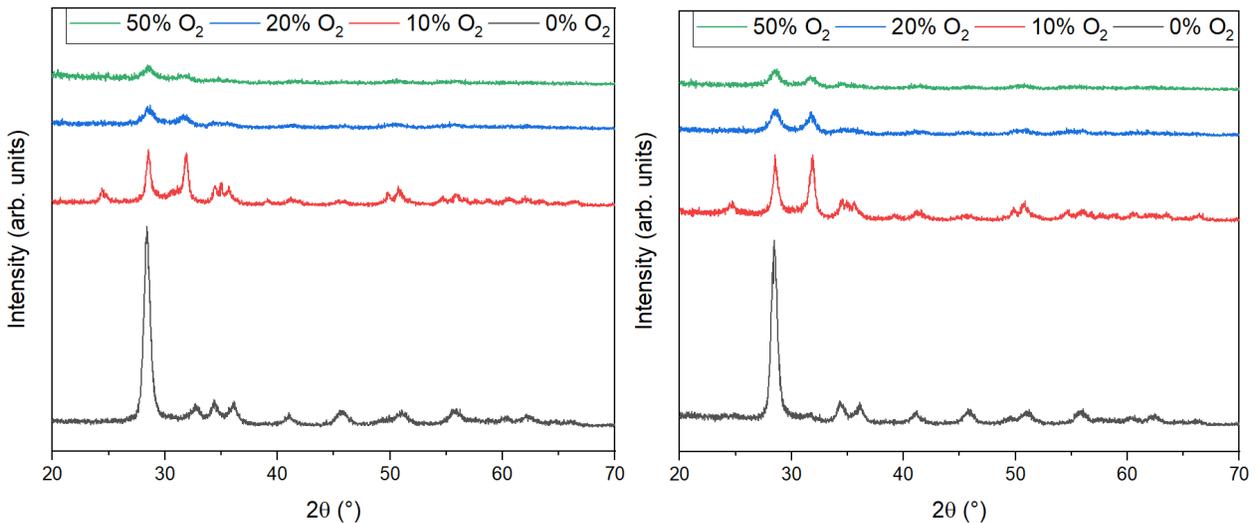


FIGURE 41 – Diffractogrammes montrant l'influence de la proportion d'oxygène (débit) dans le réacteur de pulvérisation. Dépôts effectués à température ambiante et à 4 mTorr. À gauche : recuit à 500°C, à droite : recuit à 700°C.

Les résultats de la figure 41 montrent qu'un faible ratio  $O_2/(Ar+O_2)$  donne une meilleure cristallisation du  $HfO_2$  dans sa phase monoclinique. Cela suggère que l'oxydation et la cristallisation en  $HfO_2$  monoclinique se font principalement lors du recuit. Toutefois, le paramètre "proportion d'oxygène" est fortement corrélé à la pression totale de gaz dans la chambre. Il serait peut-être plus judicieux de fixer une pression totale de travail, et d'étudier le paramètre "pression partielle d'oxygène".

De plus, il est difficile de stabiliser contrôler précisément la quantité d'oxygène lors d'un dépôt par pulvérisation. L'oxygène réagit avec les parois du réacteur, avec les cibles, etc. Particulièrement, l'empoisonnement (oxydation) des cibles pourra varier avec le temps : entre deux dépôts si les cibles ne sont pas correctement nettoyées, pendant un dépôt en cas de dépôt long.

Influence de la pression totale :

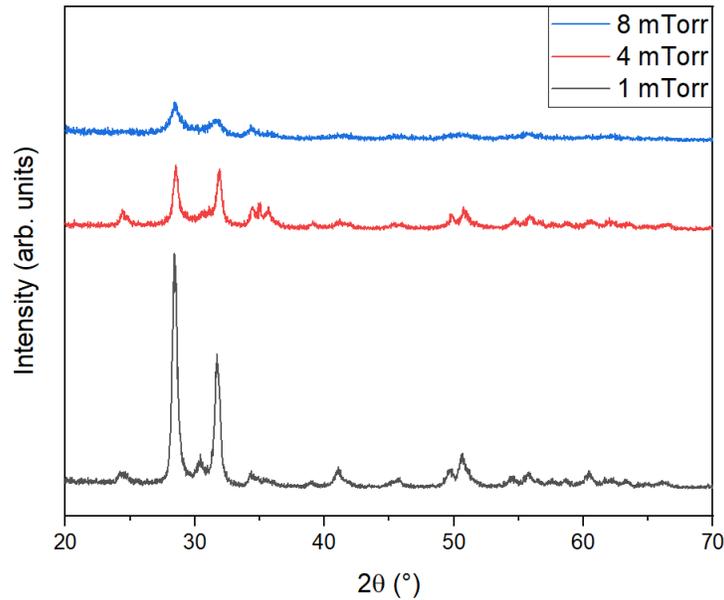


FIGURE 42 – Diffractogramme montrant l’influence de la pression totale O<sub>2</sub> + Ar dans le réacteur de pulvérisation. Dépôts effectués à température ambiante, avec 10% d’oxygène. Recuits effectués à 500°C.

Sur la figure 42, on voit qu’une basse pression lors du dépôt a permis d’obtenir une meilleure cristallisation du HfO<sub>2</sub>. Cela est probablement dû à une densité plus forte de la couche de Hf/HfO<sub>x</sub> déposée, qui faciliterait l’oxydation pendant le recuit. Cependant, il faut garder à l’esprit qu’à basse pression, il est techniquement difficile de maintenir un plasma allumé et stable pour des temps de dépôts long, ce qui sera le cas lors de la fabrication de SRD. Il est donc nécessaire de s’assurer que le système de pulvérisation utilisé en est capable.

Bilan :

Quatre variables principales ont été étudiées afin de déterminer les conditions optimales de synthèse de HfO<sub>2</sub>. Il semble que la cristallisation et l’oxydation des couches minces déposées soient gouvernées en priorité par le recuit. Aucune couche n’a été correctement cristallisée avant recuit, quelles que soient les conditions utilisées.

Des dépôts à basses pressions et faible proportion d’oxygène ont donné des couches minces bien cristallisées dans la phase monoclinique du HfO<sub>2</sub>. Pour des applications nécessitant des grandes épaisseurs et donc des dépôts longs, il faut cependant s’assurer d’être capable de maintenir le plasma allumé tout le long du dépôt, ce qui peut être difficile à basse pression.

Les quatre variables étant difficilement décorrélables, une seconde série de dépôt a été effectuée afin d'affiner le réglage des conditions expérimentales permettant d'obtenir du  $\text{HfO}_2$  monoclinique. Les paramètres de dépôt finaux optimisés sont : pression totale de 4 mTorr, avec 10% d'oxygène (proportion en débit de gaz), substrat chauffé à  $500^\circ\text{C}$  pendant le dépôt (température de consigne), puis recuit en fournaise à  $500^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'oxygène pendant 1 heure. La figure 43 présente l'analyse XRD d'un échantillon issu de ces derniers paramètres.

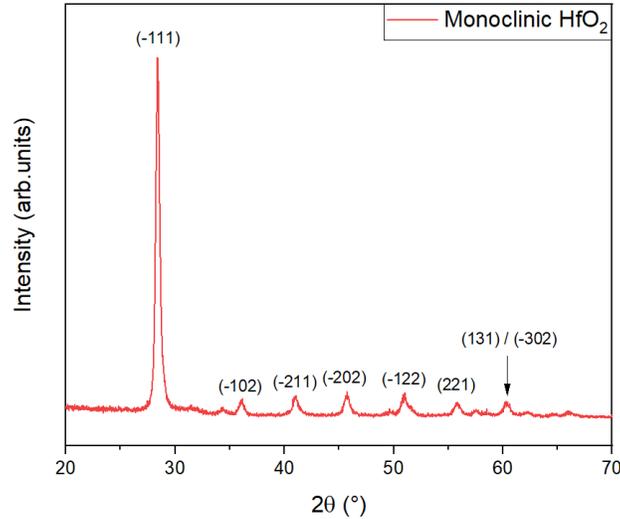


FIGURE 43 – Diffractogramme en incidence rasante d'un échantillon de  $\text{HfO}_2$  déposé par pulvérisation cathodique et recuit en fournaise à  $500^\circ\text{C}$ . Les plans du  $\text{HfO}_2$  monoclinique sont indexés.

On remarque que la cristallisation est bien meilleure ici que dans le cas du  $\text{HfO}_2$  évaporé : le signal est beaucoup moins bruité. L'orientation préférentielle selon le plan (-111) est également présente, elle pourrait être causée ou accentuée par le substrat de silicium mono-cristallin.

Les micrographies SEM en coupe (*cross-section*, figure 44) montrent une excellente uniformité de l'épaisseur. Ceci est un point important dans le contexte des SRD, car la couche finale de  $\text{VO}_2$  sera déposée directement par-dessus le  $\text{HfO}_2$  : une épaisseur uniforme garantit les mêmes phénomènes d'interférences sur toute la surface du SRD.

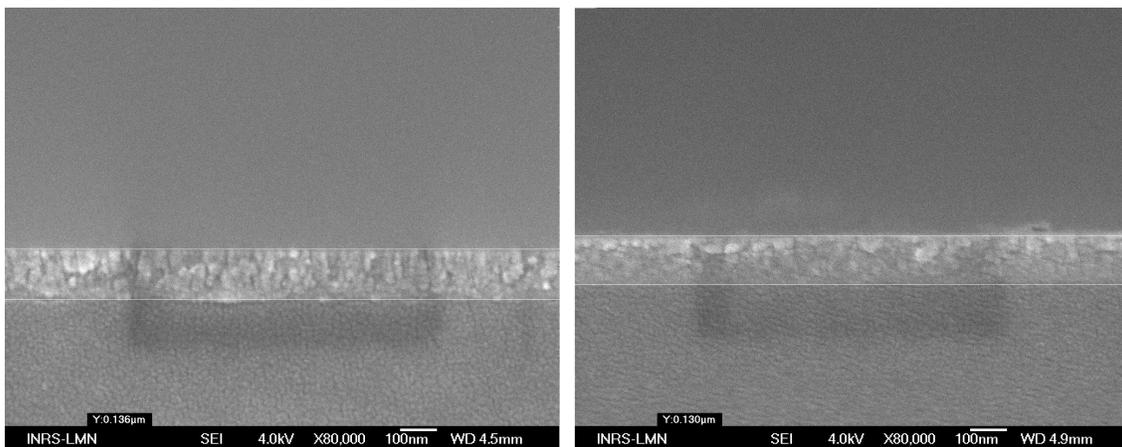


FIGURE 44 – Micrographies SEM typiques obtenues pour des échantillons de  $\text{HfO}_2$  présentant une phase monoclinique, déposés par pulvérisation cathodique sur silicium. La partie assombrie au centre des images est due à la charge du matériau par les électrons du SEM.

Connaissant précisément l'épaisseur grâce aux images SEM, les indices optiques ont pu être déterminés par ellipsométrie. Le substrat de silicium étant lui-même transparent dans une partie de l'infrarouge, les valeurs de l'indice de réfraction réel  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  n'ont pas pu être extraites des mesures ellipsométriques pour  $\lambda > 15 \mu\text{m}$ , à cause d'un bruit trop élevé. On s'intéresse particulièrement à la valeur de  $n$  autour de  $7.77 \mu\text{m}$ , ainsi qu'à la longueur d'onde à partir de laquelle  $k$  devient non nul (c'est-à-dire quand le matériau devient absorbant).

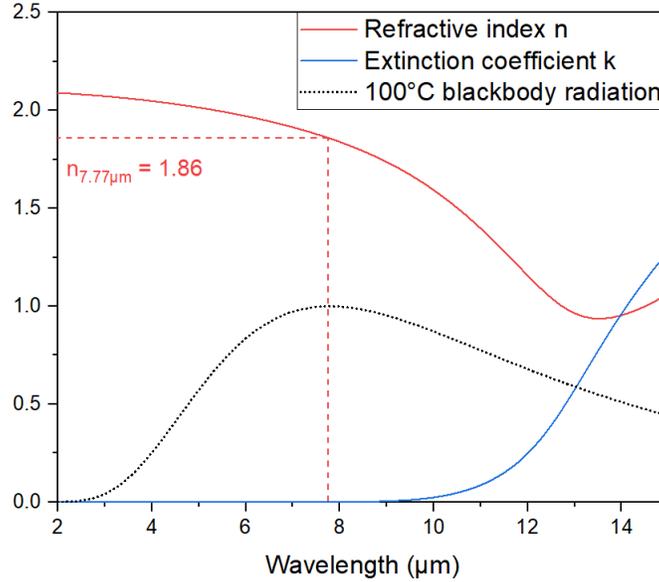


FIGURE 45 – Parties réelle  $n$  et imaginaire  $k$  de l'indice de réfraction complexe du  $\text{HfO}_2$  synthétisé par pulvérisation cathodique.

La longueur d'onde  $7.77 \mu\text{m}$  correspond au maximum d'émission d'un corps noir à  $100^\circ\text{C}$ , d'après la loi du déplacement de Wien :

$$\lambda_{max} = \frac{2.89777291 \times 10^{-3}}{T} = \frac{2.89777291 \times 10^{-3}}{373.15} = 7.77 \mu\text{m}$$

Connaître précisément l'indice de réfraction du  $\text{HfO}_2$  à cette longueur d'onde permet de choisir l'épaisseur de la lame quart d'onde de façon à maximiser le phénomène d'interférences à  $100^\circ\text{C}$ , température que l'on estime atteinte à l'intérieur du satellite à cause du rayonnement infrarouge. Une simple couche de  $\frac{7.77}{4} = 1.94 \mu\text{m}$  ne sera pas la plus efficace, car il faut prendre en compte l'indice de réfraction. C'est la notion de chemin optique, il faut que :

$$n \times e = \frac{\lambda_{max}}{4} \iff e = \frac{\lambda_{max}}{4 \times n} = \frac{7.77}{4 \times 1.86} = 1044 \text{ nm}$$

où  $e$  est l'épaisseur de la couche de  $\text{HfO}_2$ . Sa valeur optimale se situe donc autour de  $1044 \text{ nm}$ .

### Simulation de SRD au $\text{HfO}_2$ avec *OpenFilters* :

Une fois les indices optiques déterminés avec précision, une série de simulations des performances des SRD au  $\text{HfO}_2$  a été réalisée grâce au logiciel *OpenFilters*. Le modèle considérait un substrat d'or parfaitement réflecteur, une couche de  $\text{HfO}_2$  dont les indices optiques précédemment mesurés ont été tabulés, et une couche de  $\text{VO}_2$  thermochromique dont les indices optiques sont tirés de [82]. Les valeurs obtenues par ces simulations ne sont pas à prendre comme absolues, mais sont utiles à titre de comparaison les unes avec les autres.

La première simulation a permis de confirmer la valeur de  $e_{\text{HfO}_2} \approx 1044$  nm précédemment déterminée. Les performances de 8 SRD d'épaisseur de  $\text{HfO}_2$  variable ( $e_{\text{VO}_2}$  arbitrairement fixée à 30 nm) ont été calculées. Le pic obtenu pour les valeurs de  $\Delta\epsilon$  a été modélisé par une Gaussienne pour connaître son maximum. On retrouve une valeur proche de celle calculée avec le chemin optique :  $e_{\text{HfO}_2} = 1052$  nm.

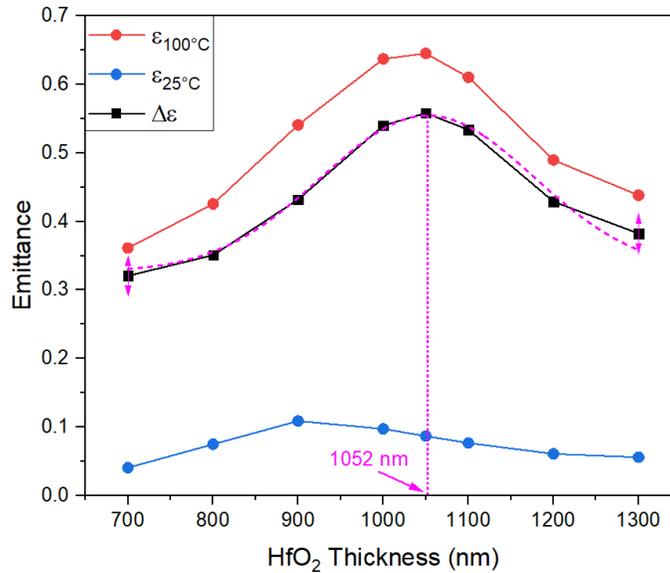


FIGURE 46 – Simulation de SRD avec *OpenFilters* afin de confirmer l'épaisseur optimale de  $\text{HfO}_2$ . La courbe bleue pointillée correspond à la modélisation Gaussienne de la courbe  $\Delta\epsilon$ .

La deuxième simulation avait pour but de déterminer l'épaisseur idéale de  $\text{VO}_2$ . Avec  $e_{\text{HfO}_2}$  fixée à 1050 nm, 7 SRD d'épaisseur de  $\text{VO}_2$  variable ont été simulés. Un SRD au  $\text{SiO}_2$  optimisé a également été modélisé à titre de comparaison.

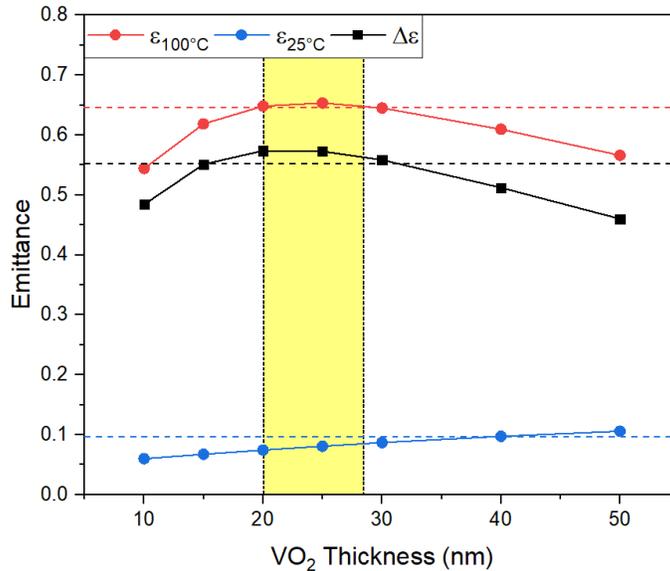


FIGURE 47 – Simulation de SRD avec *OpenFilters* afin de déterminer l'épaisseur optimale de  $\text{VO}_2$ . Les lignes pointillées correspondent aux meilleures valeurs obtenues par simulation pour un SRD au  $\text{SiO}_2$ .

D'après ces résultats, on observe une légère amélioration des performances des SRD en remplaçant le  $\text{SiO}_2$  par du  $\text{HfO}_2$ . L'épaisseur optimale de  $\text{VO}_2$  semble se situer autour de 25 nm.

### Réalisation et caractérisation des SRD au $\text{HfO}_2$ :

Deux séries de SRD ont ensuite été fabriquées à partir de substrats de quartz 1"x1" avec les couches successives Cr/Au/ $\text{HfO}_2$ /W- $\text{VO}_2$ . Suivant les résultats des simulations précédentes, l'épaisseur de la couche de  $\text{HfO}_2$  variait entre 800 et 1200 nm, et celle de W- $\text{VO}_2$  entre 15 et 35 nm.

Un problème d'ordre expérimental est apparu à cette étape. L'épaisseur observée au SEM ne correspondait pas à l'épaisseur visée (le taux de dépôt avait été déterminé précédemment grâce à un dépôt de  $\text{HfO}_2$  sur Si). De plus, contrairement à ce que l'on pouvait voir sur la figure 44, l'uniformité du dépôt était très mauvaise. Il y a donc vraisemblablement un problème d'adhérence qui empêche la couche de  $\text{HfO}_2$  de croître correctement. Il pourrait être nécessaire de déposer une couche d'adhérence intermédiaire.

L'or étant un métal noble, il est très résistant à l'oxydation. Former les liaisons Au-O lors de la croissance des premiers nanomètres de  $\text{HfO}_2$  est donc difficile, ce qui pourrait expliquer la morphologie observée sur la figure 48. Cependant ce problème n'apparaissait pas pour les SRD au  $\text{SiO}_2$ , qui est pourtant également un oxyde et implique donc un mécanisme de croissance similaire.

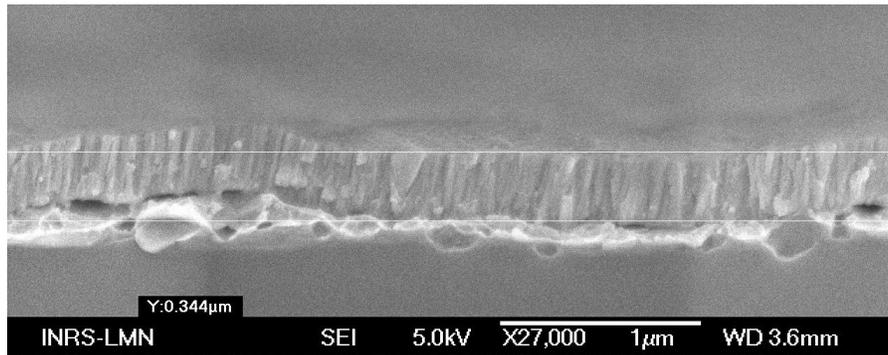


FIGURE 48 – La mauvaise adhérence du  $\text{HfO}_2$  sur l'or affecte l'épaisseur et l'uniformité des dépôts.

Cette différence pourrait être expliquée par la technique de dépôt employée dans chaque cas. En effet, le  $\text{HfO}_2$  est déposé par pulvérisation immédiatement après le dépôt d'or, sans modifier la position des échantillons ni les sortir de la chambre. Les échantillons étant tenus en l'air par un porte-échantillon, le dépôt ne se fait pas sur les bordures du substrat. La surface sur laquelle on dépose le  $\text{HfO}_2$  est donc exactement la même que celle où l'on a déposé l'or, où l'adhérence est mauvaise.

Dans le cas du  $\text{SiO}_2$ , le dépôt est fait par PECVD. Les échantillons sont dans ce cas posés tels quels dans la chambre de réaction, et aucune pièce mécanique ne vient masquer leurs bordures. Le  $\text{SiO}_2$  est donc déposé sur toute la surface, y compris les bords où l'or n'a pas pu être pulvérisé (voir figure 49). Les fortes liaisons en bordures pourrait donc aider à l'adhérence générale de la couche supérieure de  $\text{SiO}_2$ .

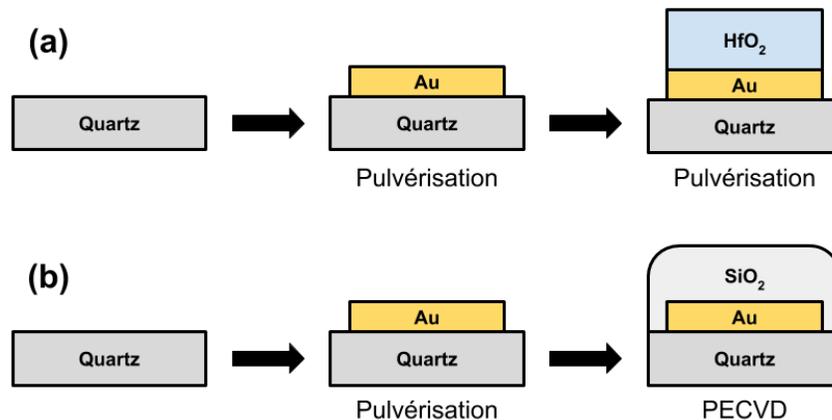


FIGURE 49 – Couches successives lors de la fabrication de SRD à base de (a)  $\text{HfO}_2$ , et (b)  $\text{SiO}_2$ .

Deux solutions rapides sont envisageables pour remédier à ce problème. D'une part, on pourrait travailler directement sur des substrats d'aluminium poli, le problème d'adhérence ne devrait plus se poser. D'autre part, si l'on souhaite continuer avec de l'or et des substrats de quartz, on peut prévoir de déposer une fine "pré-couche" d'hafnium seul (autour de 50 nm) pour faciliter la croissance du  $\text{HfO}_2$ , et de n'introduire de l'oxygène dans la chambre qu'après quelques minutes de dépôt. Cette couche d'adhérence sera ensuite oxydée en  $\text{HfO}_2$  lors du recuit.

Une autre stratégie consisterait à s'éloigner légèrement des conditions expérimentales optimisées, en n'introduisant pas d'oxygène pendant le dépôt (plasma d'argon uniquement). Des échantillons de ce type ont été synthétisés pendant la phase d'optimisation et présentaient une structure similaire aux échantillons optimisés. Adopter cette stratégie permettrait de s'affranchir de deux variables peu maîtrisables. Premièrement, le problème d'adhérence évoqué plus haut devrait disparaître en l'absence d'oxygène pendant le dépôt, car l'oxydation se fera uniquement pendant le recuit. On apporte donc un contrôle sur l'épaisseur. Deuxièmement, il est difficile de connaître avec précision la quantité d'oxygène utile pendant le dépôt, car il a tendance à réagir également avec les parois du réacteur, avec les cibles, etc. En tant que gaz noble, l'argon ne posera pas ce problème. On apporte donc un contrôle sur la répétabilité.

Malgré l'apparition de ce problème, cette expérience a permis de confirmer le potentiel du  $\text{HfO}_2$  dans le cadre des SRD. En effet les mesures FTIR (figure 50) effectuées à basse température sur les SRD préparés montrent une réflectance très élevée, ce qui indique une grande transparence du  $\text{HfO}_2$  dans l'infrarouge. En comparant avec le SRD au  $\text{SiO}_2$  de la figure 35, on remarque notamment la disparition de la large bande d'absorption autour de 10  $\mu\text{m}$ , qui empêchait  $\epsilon_{-10^\circ\text{C}}$  de prendre des valeurs très basses.

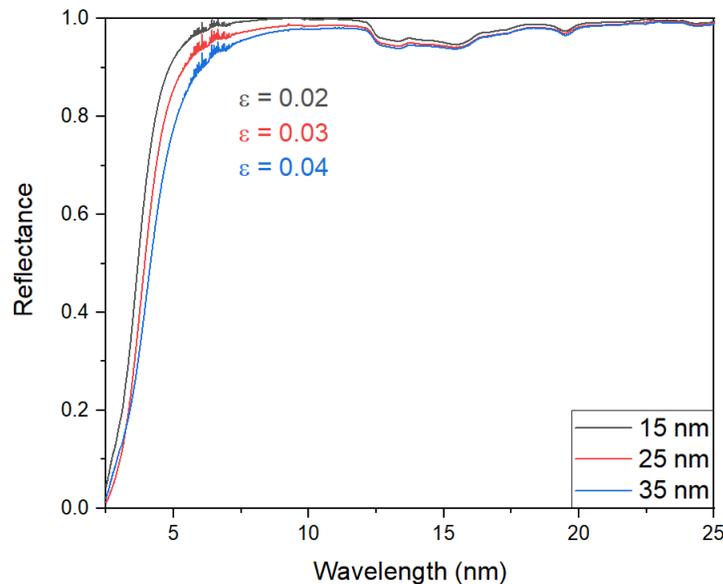


FIGURE 50 – Spectres de réflectance des SRD au  $\text{HfO}_2$  à  $T = -10^\circ\text{C}$ , pour différentes épaisseurs de  $\text{W-VO}_2$ .

Les valeurs d'émissivité à basse température calculées pour les SRD au  $\text{HfO}_2$  à partir des spectres de réflectance ci-dessus sont extrêmement basses ( $\epsilon < 0.05$ ). Elles sont bien plus faibles que celles obtenues avec le  $\text{SiO}_2$  (entre 0.25 et 0.30 en moyenne), ce qui montre que les SRD au  $\text{HfO}_2$  rempliront parfaitement leur rôle de réflecteur à basse température. La fabrication d'un SRD opérationnel ayant la bonne épaisseur de  $\text{HfO}_2$  sera nécessaire pour déterminer de manière pertinente l'émissivité à haute température.

Pour conclure cette partie, le  $\text{HfO}_2$  se présente comme un matériau prometteur pour une utilisation dans le cadre des SRD, mais également de manière plus générale en micro-électronique. Un procédé de dépôt de couches minces de  $\text{HfO}_2$  par pulvérisation cathodique a donc été développé lors de cette maîtrise. Les simulations réalisées ainsi que les premières mesures ellipsométriques et infrarouge prévoient une amélioration importante des performances des SRD grâce à l'intégration du  $\text{HfO}_2$  dans leur structure.

## 5 Dépôt de VO<sub>2</sub> à basse température

### 5.1 Introduction

Le dépôt de couches minces est de nos jours une étape de fabrication fondamentale et inévitable dans de nombreuses applications. Il est par exemple omniprésent dans les domaines du photo-voltaïque et plus généralement de la micro-électronique. La recherche dans ce secteur a accompli des avancées considérables, notamment en termes de miniaturisation. Le chiffre d'affaires total de l'industrie des semi-conducteurs s'élevait à plus de 480 milliards de dollars en 2018 [83]. En considérant les habituels 15% de dépenses budgétaires en R&D des entreprises du domaine, il est raisonnable d'espérer des progrès supplémentaires dans les années à venir [84].

Un des procédés de synthèse de couches minces les plus répandus aujourd'hui dans l'industrie est la pulvérisation cathodique. En plus des inconvénients technologiques évoqués au chapitre 2.1.2, La plupart des matériaux déposés par pulvérisation nécessitent un chauffage du substrat pour obtenir des couches minces de bonne qualité. Chaque matériau a une température de dépôt optimale spécifique, et une certaine tolérance aux variations de température une fois déposé. Cela peut poser problème si l'on souhaite déposer un empilement de couches, qui nécessite d'exposer les premières couches aux conditions de dépôt des couches suivantes. De plus, à l'échelle industrielle, le chauffage des substrats à plusieurs centaines de degrés représente un coût extrêmement important.

Le développement d'un procédé de dépôt de couches minces à "basse température" (idéalement à température ambiante), signifierait donc une réduction substantielle des dépenses liées au chauffage. D'autre part, cela permettrait d'étendre le dépôt de couches minces de haute qualité à des substrats peu adaptés aux procédés à haute température. Récemment, les recherches autour de "l'électronique flexible" sont nombreuses, elles se basent sur des substrats polymères de grande qualité, comme le désormais célèbre Kapton polyimide.

Les circuits imprimés flexibles présentent des avantages certains par rapport aux classiques circuits rigides à base de silicium. Par exemple, ils sont utilisables dans des produits électroniques compacts, qui nécessitent des connexions en 3 dimensions ou une torsion mécanique des circuits. Leur faible poids est également un atout majeur, notamment dans l'industrie aéronautique et spatiale où la masse embarquée est au coeur des préoccupations. On peut aussi imaginer des écrans pliables, des panneaux solaires pliables, etc. De plus, le dépôt sur substrat flexible peut être réalisé grâce à des procédés à rouleau d'impression sur bande (*roll-to-roll processing*) ayant une rentabilité très élevée.

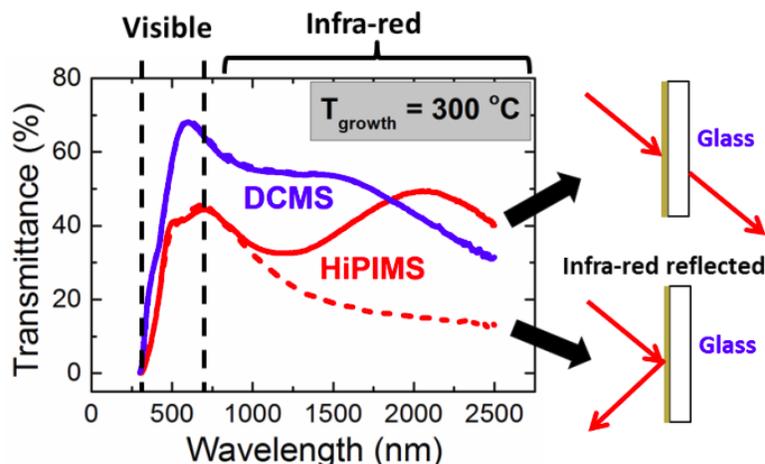


FIGURE 51 – Le VO<sub>2</sub> synthétisé à 300°C par pulvérisation classique (en bleu) ne montre pas de propriétés thermo-chromiques, contrairement à celui obtenu par HiPIMS à la même température.

Plusieurs pistes sont explorées actuellement pour réduire la température de dépôt nécessaire à la synthèse de couches minces. Quelques études spécifiques à la synthèse de VO<sub>2</sub> à basse température ont déjà été publiées [85,86]. Parmi elles, la méthode la plus proche des systèmes de pulvérisation actuels est le HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*, voir figure ci-dessus).

Néanmoins, la qualité des couches minces obtenues dans ces études reste largement améliorable. De plus, un autre paramètre important pour l'industrialisation est l'extension d'échelle. L'objectif est de pouvoir déposer des couches minces à basse température sur des substrats de grandes surfaces.

La stratégie adoptée par le LPSC, qui fait l'objet de ce stage, repose sur l'utilisation de la pulvérisation réactive assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire. Cette technique, en plus de tous les points positifs évoqué au chapitre 2.1.3, présente l'avantage d'être technologiquement proche des réacteurs conventionnels de pulvérisation. D'un point de vue industriel, la transition serait donc relativement aisée.

## 5.2 Méthodes expérimentales

Les couches minces de  $\text{VO}_2$  ont donc été déposées par pulvérisation réactive assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire (abrégé en PAPMM dans la suite de ce chapitre). Trois cibles de vanadium pur ont été utilisées, dans un mélange de gaz argon/oxygène comportant 7.2% d'oxygène pour une pression totale de 2 mTorr. Lors des dépôts la puissance micro-onde totale envoyée aux sources élémentaires est de 4 kW, et le substrat est maintenu à un potentiel de 0 V grâce à une alimentation RF. Ainsi, un léger bombardement ionique du substrat induit un chauffage local permettant de travailler à des températures plus basses. Une tension pulsée négative de -600 V (signal carré de rapport cyclique variable) est appliquée aux cibles de vanadium. Un spectromètre optique permet de visualiser en temps réel la quantité de vanadium et d'oxygène présente en volume dans le plasma.

Le mécanisme de formation du  $\text{VO}_2$  en PAPMM est assez complexe. L'oxydation de la couche se fait progressivement tout le long du dépôt. La figure 52 présente l'allure typique des données spectroscopiques lors d'un dépôt de  $\text{VO}_2$ . On peut identifier deux phases principales de durée approximativement équivalentes.

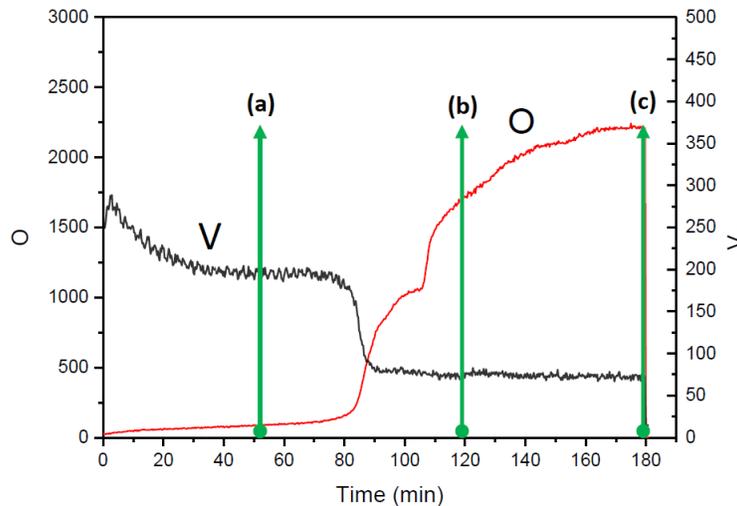


FIGURE 52 – Évolution typique des quantités de vanadium (en noir) et d'oxygène (en rouge) lors d'un dépôt de  $\text{VO}_2$  par PAPMM. [87]

La première phase est riche en vanadium et pauvre en oxygène : à cet étape l'oxygène réagit principalement avec les parois du réacteur et avec les cibles (on appelle ce phénomène "empoisonnement"). L'apport de matière est donc principalement métallique lors de cette première phase, la couche est sous-oxydée ( $\text{VO}_x$  avec  $x < 2$ ), et l'empoisonnement des cibles est progressif. On appellera cette phase "régime métallique". Si l'on arrête le dépôt pendant le régime métallique, la couche sera sous-oxydée ( $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_3\text{O}_5$ ...) et présentera des petits grains très anguleux comme on peut le voir sur la figure 53(a).

La deuxième phase est pauvre en vanadium et riche en oxygène : elle correspond au moment où l'oxygène a empoisonné les cibles et est donc présent en volume. Ici l'apport de matière est très limité, il s'agit surtout d'une phase d'oxydation de la couche. On appellera cette phase "régime empoisonné". La gestion du temps de dépôt est cruciale ici car si l'on arrête le procédé trop tard la couche sera sur-oxydée ( $\text{VO}_x$  avec  $x > 2$ ), comme on peut le voir sur la figure 53(c), qui présente une morphologie en canyons typique du  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Il existe donc un "régime critique" où l'oxydation est optimale ( $\text{VO}_x$  avec  $x = 2$ ). On le voit sur la figure

53(b), qui montre des grains de  $\text{VO}_2$  bien formés. Les nombreux dépôts de  $\text{VO}_2$  précédemment effectués au LPSC ont permis de dégager une loi empirique : l'oxydation en  $\text{VO}_2$  est faite à  $P + 7$  minutes,  $P$  étant le point d'inflexion que l'on peut voir sur la courbe de l'oxygène de la figure 52. Cette règle a servi de point de départ pour les dépôts à basse température.

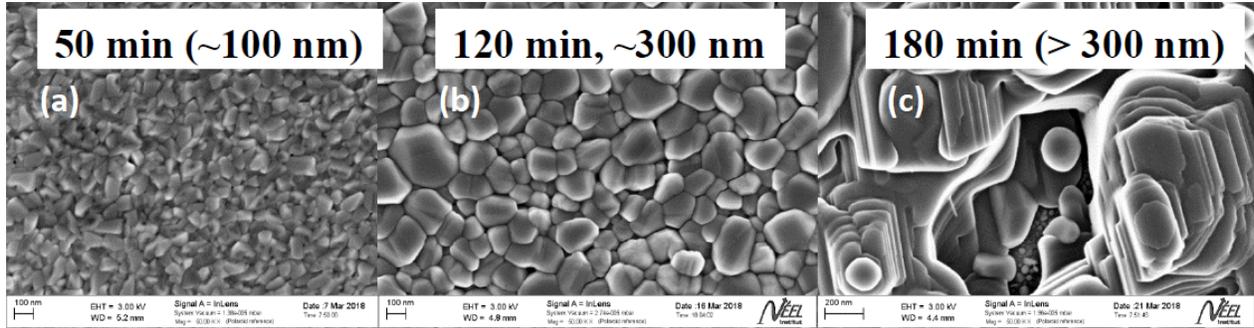


FIGURE 53 – Micrographies de surface d'échantillons à différentes étapes du procédé PAPMM. [87]

## 5.3 Résultats et discussion

### 5.3.1 Échantillon de référence

Une rapide étude paramétrique préliminaire sur le rapport cyclique de la tension de polarisation des cibles a été réalisée afin d'obtenir un échantillon de référence "haute température" de qualité. Un rapport cyclique de 35% s'avère être un bon compromis : pour des valeurs supérieures, l'empoisonnement (qui se fait surtout pendant le temps OFF du signal carré, quand il n'y a pas de pulvérisation) est trop lent et le régime empoisonné n'est jamais atteint ; pour des valeurs inférieures, l'empoisonnement est trop rapide et l'épaisseur de la couche est trop faible, ce qui rend la caractérisation difficile.

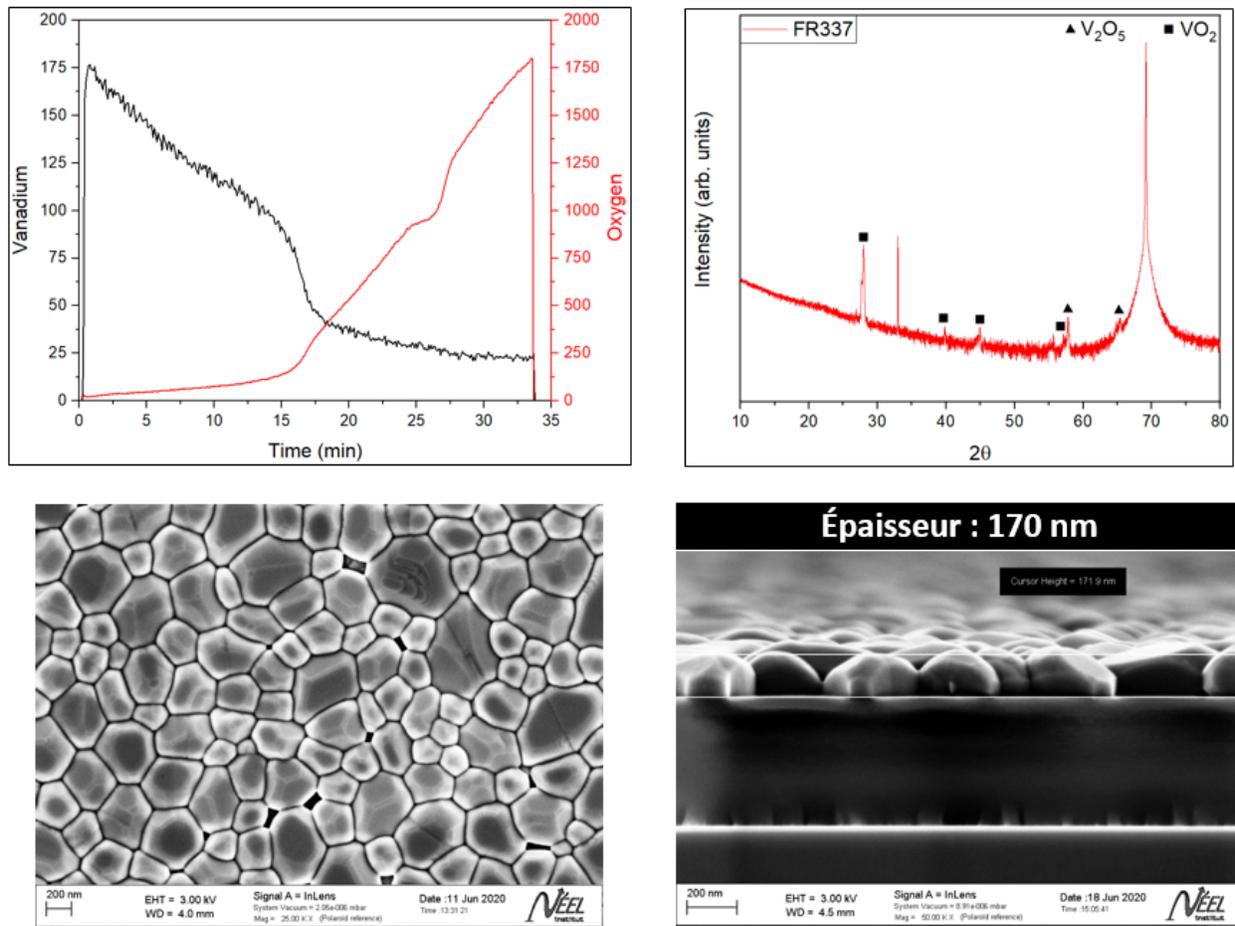


FIGURE 54 – Caractérisation l'échantillon de référence "haute température" FR337 ( $T_S \approx 460^\circ\text{C}$ ). De gauche à droite et de haut en bas : spectroscopie, DRX, MEB (surface), MEB (tranche).

On retrouve ici (figure 54) la règle P+7, avec des grains de  $\text{VO}_2$  bien formés et une oxydation faite sur toute l'épaisseur de la couche. Le pic principal à  $28^\circ$  est bien présent sur le diffractogramme X, il correspond au plan (011) du  $\text{VO}_2$  monoclinique. On note une très légère sur-oxydation avec des pics parasites de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , visible sur un grain en haut à droite de l'image de surface.

Cet échantillon n'a malheureusement pas pu être caractérisé entièrement en résistivité : le système de mesure automatique utilisé à l'institut Néel ne permettant pas de changer le calibre (*i.e.* le courant) du multimètre en cours de mesure, il est difficile d'obtenir un résultat sur toute la gamme de température pour les échantillons trop peu résistifs présentant de grande variations de résistivité. Sans connaître les valeurs exactes, on peut tout de même s'attendre à une variation d'au moins 3 décades d'après les mesures effectuées.

Un premier problème peut par ailleurs être soulevé ici : étant donné que la durée du dépôt est déterminée par la règle du P+7, les couches déposées dans ces conditions expérimentales précises seront toutes de même épaisseur (à quelques nanomètres près). Si l'on souhaite des couches plus épaisses ou plus fines, il faudra ajuster à chaque fois les conditions expérimentales, qui sont toutes étroitement liées. Une solution pour contrôler l'épaisseur des couches serait de désactiver complètement la pulvérisation à un temps donné (donc à une épaisseur donnée) afin de provoquer manuellement le passage en régime empoisonné. Cette solution, nommée "empoisonnement provoqué" par la suite, est explorée en 3.3.3.

D'autre part, la règle du P+7 n'est plus valable pour des températures de substrat plus basses. Comme on peut le voir sur la figure 55, l'échantillon déposé à basse température ( $T_S \approx 400^\circ\text{C}$ , température maximale supporté par le Kapton) est largement sur-oxydé. Une partie du dépôt est déjà fortement transformée, et la mesure de DRX confirme que la couche est un mélange  $\text{VO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

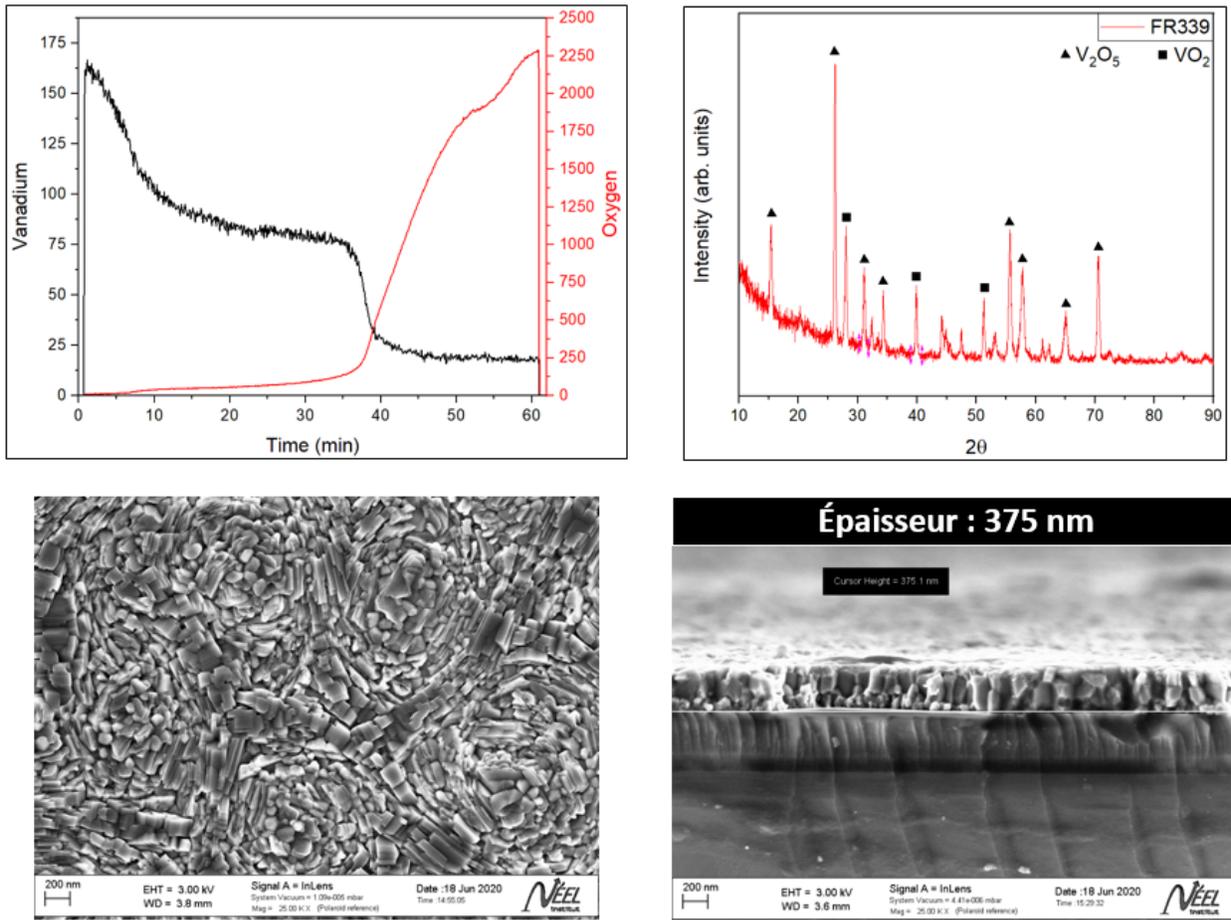


FIGURE 55 – Caractérisation l'échantillon de référence "basse température" FR339 ( $T_S \approx 400^\circ\text{C}$ ). De gauche à droite et de haut en bas : spectroscopie, DRX, MEB (surface), MEB (tranche).

Ceci est dû au fait que la désorption d'oxygène est de moins en moins efficace plus la température est basse. Le régime métallique est donc plus long, car l'oxygène habituellement désorbé est maintenu dans la couche et ne participe plus à l'empoisonnement. Ensuite, respecter la règle du P+7 n'a plus de sens en régime empoisonné, car la couche est déjà en partie oxydée. Le même temps en régime empoisonné correspond donc à une oxydation plus forte à basse température, comme le prouvent les caractérisations de la figure 55. Il faut donc déterminer une nouvelle règle empirique valable à basse température, ce qui sera l'objet de la partie 3.3.2.

Cependant, on peut déjà remarquer que l'échantillon basse température présente d'excellentes propriétés électriques (figure 56), avec 3.6 ordres de grandeur de différence entre les phases métallique et isolante. On peut donc raisonnablement espérer obtenir une couche de  $\text{VO}_2$  de haute qualité en éliminant totalement les traces de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

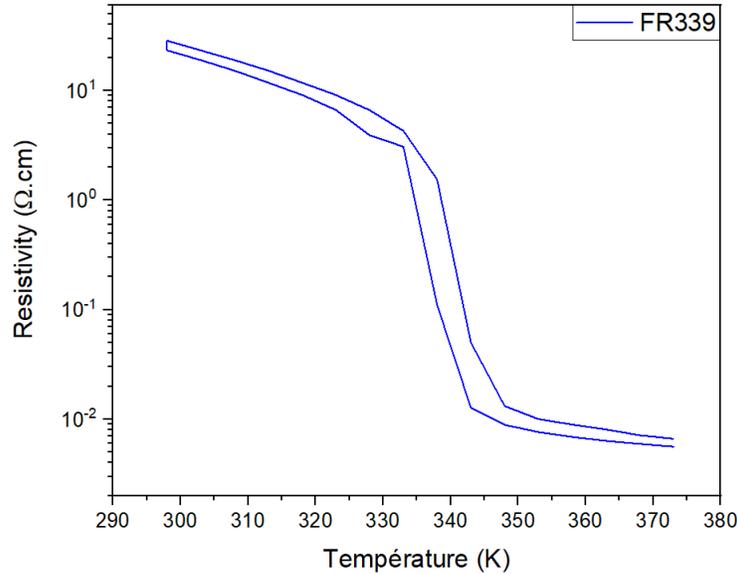


FIGURE 56 – Hystérésis de résistivité de l'échantillon FR339, déposé à basse température. Un bon contraste  $\Delta R$  est observé malgré la présence de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans la couche.

### 5.3.2 Procédé basse température

Pour le procédé "basse température", une température de substrat de  $400^\circ\text{C}$  a donc été choisie, car elle correspond à la température maximale supportée par le Kapton. La règle des P+7 n'étant plus valable, de nouveaux dépôts ont été effectués afin d'établir à quel instant la couche est correctement oxydée. Plutôt que de se fier à l'apparition du fameux point d'inflexion, difficilement évaluable sur le moment, ces dépôts ont été arrêtés à des valeurs fixes d'intensité d'oxygène détectées par le spectromètre.

On peut voir la transformation progressive de la couche sur la figure 57. À  $I_{\text{O}} = 1000$ , la couche est clairement sous-oxydée et présente des grains minuscules. Les trois autres échantillons semblent être des composites de  $\text{VO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$ , tendant de plus en plus vers le  $\text{V}_2\text{O}_5$  avec l'intensité d'oxygène.

Cela est confirmé par les données XRD (figure 58), qui montrent l'apparition des pics de  $\text{V}_2\text{O}_5$  à partir de 1750 counts. Le large double pic autour des  $45^\circ$  n'a pas pu être identifié précisément mais a été attribué à une phase sous-oxydée, car son intensité décroît avec le temps de procédé (ceci est plus clairement visible avec les résultats de la partie 3.3.3).

À noter que les trois échantillons de  $\text{VO}_2$ , même parasités par une transformation plus ou moins avancée en  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ont une transition électrique de plus de trois ordres de grandeurs (figure 59). Cela est à nouveau encourageant quant à la qualité potentielle des couches de  $\text{VO}_2$  déposées à basse température par PAPMM.

Ces résultats suggèrent que, de même qu'à haute température, la couche ne reste pas longtemps sous forme de  $\text{VO}_2$  une fois l'empoisonnement amorcé. "Viser juste" est assez délicat, c'est pourquoi il faut essayer d'établir un repère : une intensité d'oxygène vue sur le spectromètre correspondant au  $\text{VO}_2$ . D'après les caractérisations ci-dessus, cette intensité critique semble se trouver entre 1000 et 1500 counts. D'autre part, les couches déposées présentent les intéressantes propriétés électriques du  $\text{VO}_2$  malgré la présence parasite de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . On peut donc s'attendre à une qualité de  $\text{VO}_2$  comparable aux procédés haute température.

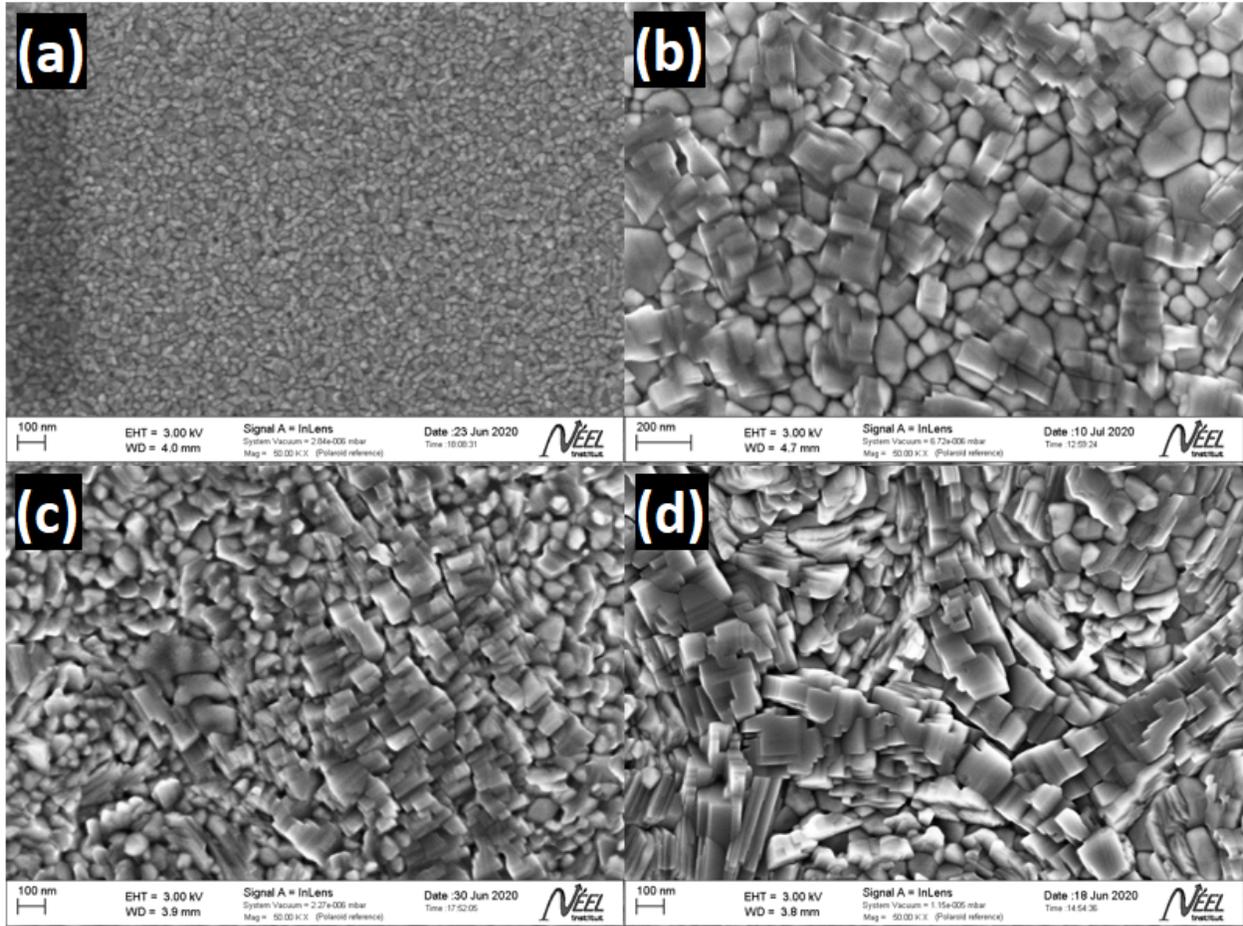


FIGURE 57 – Micrographies de surface des dépôts à basse température arrêtés à des valeurs seuils d'intensité d'oxygène : (a) 1000 counts, (b) 1500 counts, (c) 1750 counts, (d) 2250 counts.

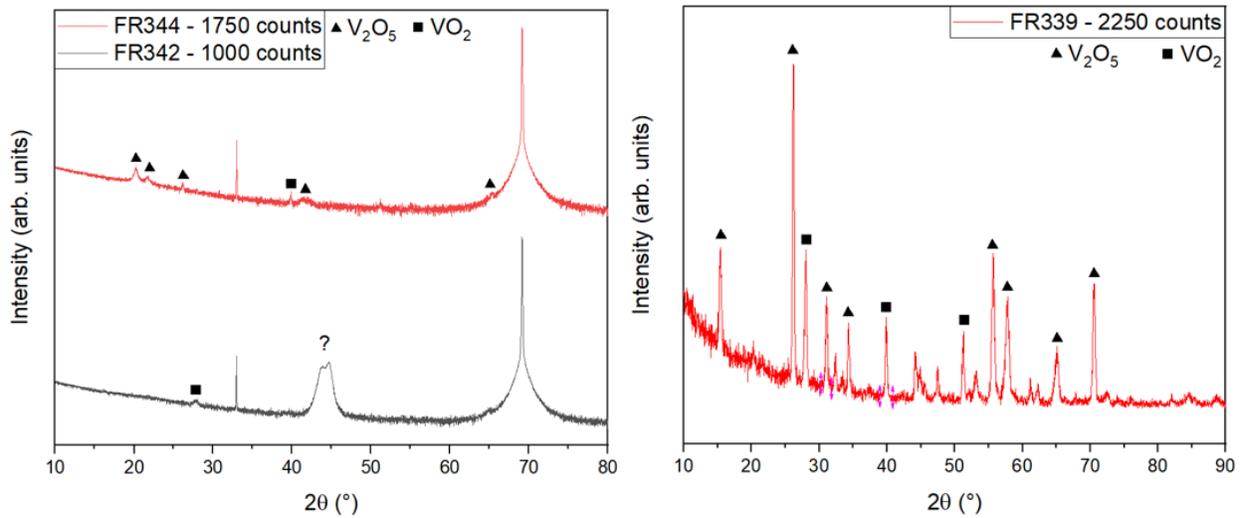


FIGURE 58 – Diffractogrammes des dépôts à basse température arrêtés à des valeurs seuils d'intensité d'oxygène : 1000 counts et 1750 counts. Le scan de droite a été mis à part car mesuré en incidence rasante ( $\theta/2\theta$  pour les autres). Les pics de diffraction caractéristiques du  $\text{VO}_2$  et du  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont identifiés.

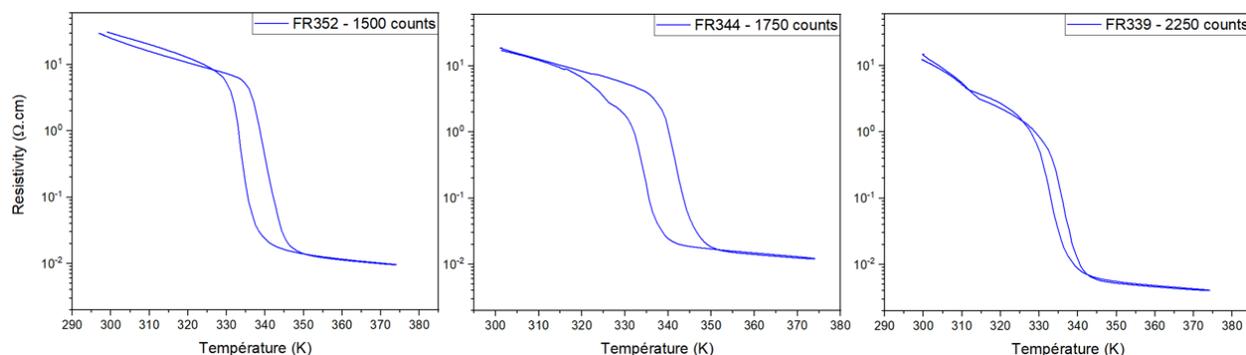


FIGURE 59 – Hystérésis de résistivité dépôts à basse température arrêtés à des valeurs seuils d'intensité d'oxygène. Un bon contraste  $\Delta R$  est observé malgré la présence de  $V_2O_5$  dans les couches.

### 5.3.3 Empoisonnement provoqué - contrôle de l'épaisseur

Afin de maîtriser l'épaisseur des couches dans le procédé PAPMM, le fonctionnement en mode "empoisonnement provoqué" a été expérimenté. Dans ce mode de dépôt, on peut voir la phase de régime empoisonné comme une sorte de recuit sous plasma : le substrat est toujours exposé aux espèces réactives du plasma et à la température de chauffage, mais il n'y a plus de dépôt par pulvérisation. Sachant que l'apport de matière (= d'épaisseur) se fait majoritairement pendant le régime métallique, l'épaisseur des couches devrait être proportionnelle à la durée de ce dernier. De plus, provoquer manuellement l'empoisonnement permet d'étudier l'influence du ratio des durées des deux régimes sur les propriétés finales des couches.

Les résultats MEB (figure 60) sont assez similaires à ce que l'on pouvait avoir avec le procédé classique : couper le dépôt trop tôt dans l'empoisonnement donne des morphologies commençant à peine à former des grains très petits. Vient ensuite une phase critique d'oxydation optimale (figure 60c), au-delà de laquelle les grains de  $VO_2$  bien formés commence à se changer en "canyons" du  $V_2O_5$ . On peut voir un début de transformation sur le plus gros grain en bas de la figure 60c. Cette image est à rapprocher de la micrographie de surface de l'échantillon de référence, voir figure 53.

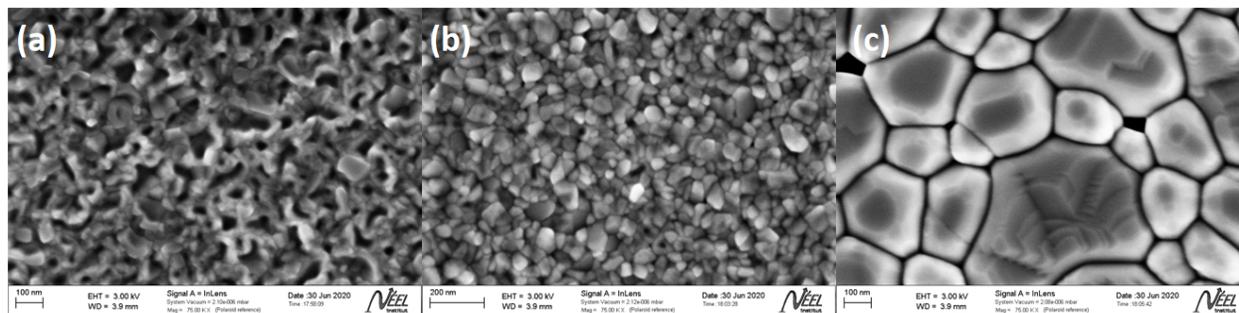


FIGURE 60 – Micrographies de surface des dépôts à empoisonnement provoqué. La durée du régime métallique est toujours de 20 minutes, la durée du régime empoisonné est de (a) 5 minutes, (b) 10 minutes, (c) 15 minutes.

Cet échantillon est d'autant plus similaire à l'échantillon de référence que sa résistivité présente également de grandes variations, qui n'ont pas pu être mesurées précisément pour les mêmes raisons. D'après les différentes mesures effectuées, on peut de nouveau estimer que la valeur de  $\Delta R$  est supérieure à 3 ordres de grandeur.

Les analyses XRD sont également cohérentes avec l'aspect visuel des surfaces des couches observées au MEB. On voit de nouveau une signature caractéristique du VO<sub>2</sub> pour l'échantillon FR347 (20 min + 15 min), le pic principal à 28° étant le plus intense (plan (011) du VO<sub>2</sub> monoclinique). Quelques pics du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont également visibles, trahissant le début de transformation de la couche.

Les pics détectés pour les deux autres couches n'ont pas pu être identifiés car les fiches de données des phases correspondantes n'étaient pas disponibles. On peut néanmoins attribuer le large pic autour de 45° à une phase très peu oxydée, étant donné que son intensité baisse avec la durée du régime empoisonné. Selon le même raisonnement, les pics apparaissant vers 50° et 55° doivent correspondre à un sous-oxyde légèrement supérieur, mais toujours inférieur au VO<sub>2</sub>.

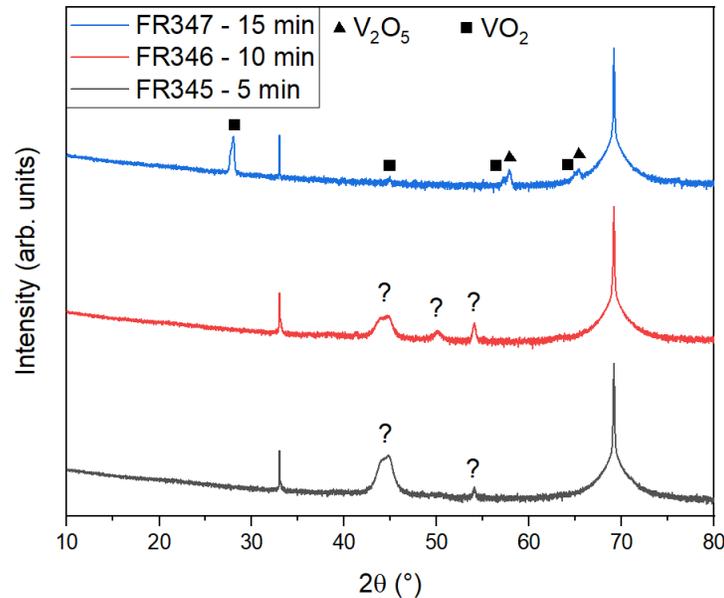


FIGURE 61 – Diffractogrammes des dépôts à empoisonnement provoqué. La durée du régime métallique est toujours de 20 minutes, la durée du régime empoisonné est indiquée en légende. Les pics de diffraction caractéristiques du VO<sub>2</sub> et du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont identifiés.

Concernant le contrôle de l'épaisseur, on peut comparer les vues en coupe des échantillons précédents avec un dépôt dont le régime métallique a duré 30 minutes (figure 61). En restant assez approximatif (la mesure d'épaisseur au MEB dépend de l'estimation que l'opérateur fait de la limite haute des grains), on peut déduire de ces mesures un taux de dépôt en régime métallique d'environ 10 nm/min. Le léger surplus de matière pour le dépôt de 30 minutes peut être expliqué par un effet "d'éponge" lors de l'absorption d'oxygène dans la couche, qui serait donc d'autant plus fort que le régime empoisonné est long.

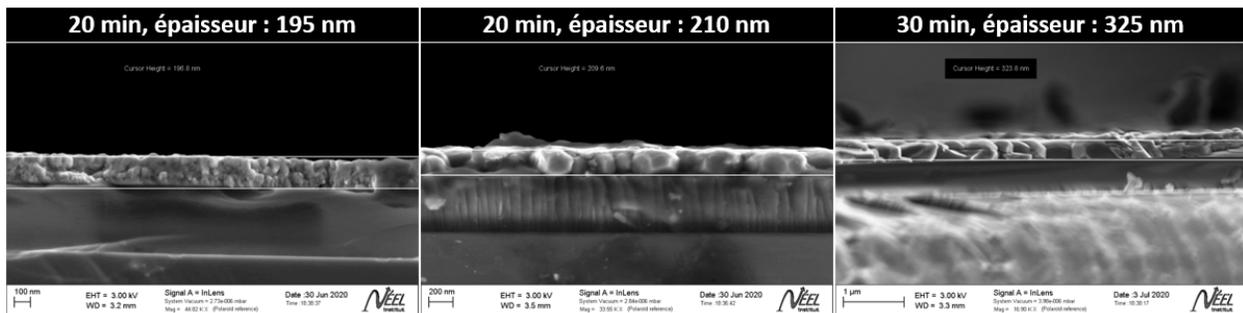


FIGURE 62 – Images en coupe d'échantillons déposés pour des durées de régime métalliques de 20 et 30 minutes.

Par contre, ce que l'on remarque avec l'image de la surface de l'échantillon de 30 minutes et son scan DRX (figure 63), c'est que la couche est largement sur-oxydée. Pourtant la durée du régime empoisonné avait été choisie proportionnellement à celle de l'échantillon FR347, qui avait cristallisé en  $\text{VO}_2$  (figure 60c).

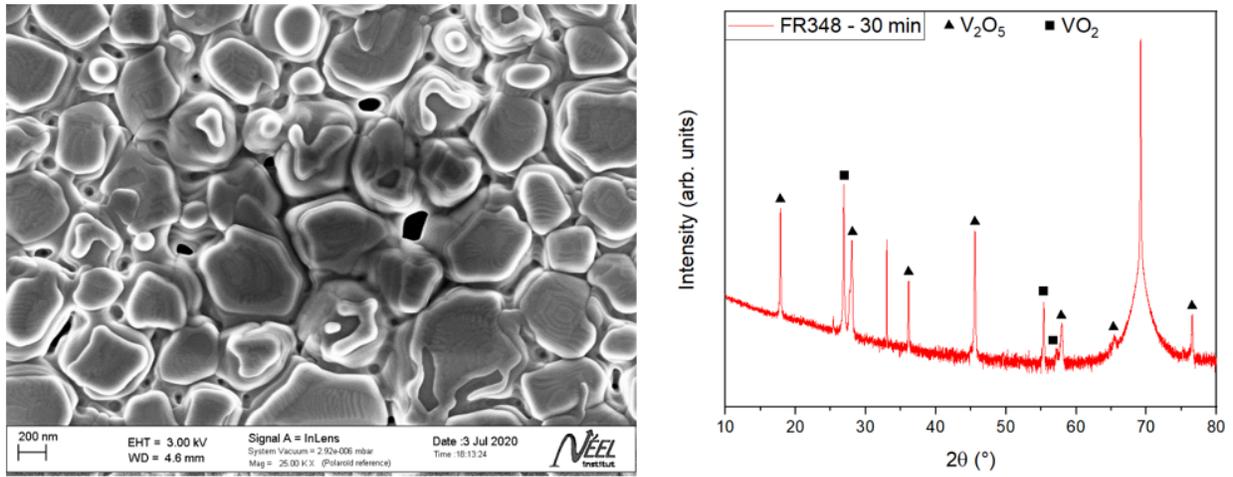


FIGURE 63 – Micrographie de surface et analyse DRX de l'échantillon au régime métallique de 30 minutes.

Ce n'est donc pas le rapport  $\frac{t_{emp}}{t_{total}}$  qui définit le niveau d'oxydation de la couche. Une piste à explorer serait là aussi le niveau d'oxygène détecté par le spectromètre.

## 6 Conclusion

Des couches minces de  $\text{VO}_2$  :N ont été synthétisées par PLD grâce à une méthode innovante basée sur une cible de VN. Leurs structures, morphologies, propriétés électriques, propriétés optiques et compositions chimiques ont été caractérisées, révélant une diminution de la température de transition du  $\text{VO}_2$  jusqu'à  $50^\circ\text{C}$  pour un taux de dopage d'environ 1 %at. Les résultats obtenus sont particulièrement intéressants car ils constituent une amélioration par rapport aux précédents travaux, concernant la qualité du dopage et la largeur de l'hystérésis électrique et optique des couches dopées. Le  $\text{VO}_2$  :N déposé par le système IPEX montre également des potentielles applications pour les matériaux à détecteurs.

Il serait intéressant de prolonger l'étude du dopage à l'azote du  $\text{VO}_2$  par deux autres méthodes expérimentales. L'une consisterait à obtenir du  $\text{VO}_2$  :N à partir de recuits *in situ* à basse pression d'oxygène de couches de VN. L'autre serait basé sur le traitement par plasma d'azote DBD de couche minces de vanadium de faible épaisseur.

Un procédé de synthèse de couches minces de  $\text{HfO}_2$  par pulvérisation cathodique a été développé, dans le but d'améliorer les performances des SRD. Le matériau a été caractérisé par XRD et SEM, et ses indices optiques ont été déterminés. Les valeurs de  $n$  et  $k$  obtenues ont été intégrées à des simulations afin de prévoir les épaisseurs optimales des couches de  $\text{HfO}_2$  et  $\text{VO}_2$ . Les résultats des simulations sont encourageant car ils montrent une amélioration de la variabilité du  $\Delta\epsilon$  pour les SRD à base de  $\text{HfO}_2$ . Le temps n'a malheureusement pas permis de fabriquer de SRD totalement opérationnel lors de cette maîtrise, mais les premières mesures d'émissivité à basse température sont prometteuses.

Pour l'avenir, des pistes ont été proposées pour solutionner le problème d'adhérence du  $\text{HfO}_2$  à l'or. De plus, une étude approfondie du filtre solaire sera nécessaire, car les SRD gardent une absorptance solaire élevée par rapport aux exigences de l'ESA. Le  $\text{HfO}_2$  est également un matériau envisageable en tant que filtre solaire, car il présente une transmission élevée dans l'UV et le visible. De plus son indice de réfraction élevé permettrait de réduire l'épaisseur du filtre solaire, ce qui limiterait la dégradation des performances infrarouge du SRD.

Enfin, les travaux menés au LPSC ont permis de dégager deux pistes principales pour la synthèse de couches minces de  $\text{VO}_2$  à des températures adaptées à l'utilisation de substrats flexibles, grâce au réacteur de pulvérisation réactive assistée par plasma micro-onde multi-dipolaire. D'une part, le procédé à empoisonnement "naturel" des cibles a permis de synthétiser des couches minces présentant les propriétés de transition électrique du  $\text{VO}_2$ . D'autre part, le développement du mode empoisonnement "provoqué" a permis de déterminer une valeur du taux de dépôt en régime métallique de 10 nm/min. Des couches minces de  $\text{VO}_2$  de bonne qualité semblent également être atteignable par ce mode de fonctionnement. Il serait donc intéressant à l'avenir de réaliser une étude similaire à une température de dépôt plus basse.

## Références

- [1] F. J. Morin. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Néel temperature. *Physical Review Letters*, 1959.
- [2] Masashige Onoda. Phase Transitions of  $Ti_3O_5$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 1998.
- [3] Z. Shao, X. Cao, H. Luo, and P. Jin. Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide materials. *NPG Asia Materials*, 2018.
- [4] C. N. Berglund and H. J. Guggenheim. Electronic Properties of  $VO_2$ , near the Semiconductor-Metal Transition. *Physical Review*, 1969.
- [5] M. E. A. Warwick and R. Binions. Advances in thermochromic vanadium dioxide films. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014.
- [6] J. P. Pouget, H. Launois, T. Vi. Rice, P. Dernier, A. Gossard, G. Villeneuve, and P. Hagenmuller. Dimerization of a linear Heisenberg chain in the insulating phases of  $V_{1-x}Cr_xO_2$ . *Physical Review B*, 1974.
- [7] B.-G. Chae, H.-T. Kim, D.-H. Youn, and K.-Y. Kang. Abrupt metal-insulator transition observed in  $VO_2$  thin films induced by a switching voltage pulse. *Physica B*, 2005.
- [8] D. Ruzmetov, G. Gopalakrishnan, J. Deng, V. Narayanamurti, and S. Ramanathan. Electrical triggering of metal-insulator transition in nanoscale vanadium oxide junctions. *Journal of Applied Physics*, 2009.
- [9] M. F. Becker, A. B. Buckman, and R. M. Walser. Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in  $VO_2$ . *Applied Physics Letters*, 1994.
- [10] A. Cavalleri, C. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, and J. C. Kieffer. Femtosecond Structural Dynamics in  $VO_2$  during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition. *Physical Review Letters*, 2001.
- [11] J. Cao, Y. Gu, W. Fan, L. Q. Chen, D. F. Ogletree, K. Chen, N. Tamura, M. Kunz, C. Barrett, J. Seidel, and J. Wu. Extended Mapping and Exploration of the Vanadium Dioxide Stress-Temperature Phase Diagram. *Nano Letters*, 2010.
- [12] E. Arcangeletti, L. Baldassarre, D. Di Castro, S. Lupi, L. Malavasi, C. Marini, A. Perucchi, and P. Postorino. Evidence of a Pressure-Induced Metallization Process in Monoclinic  $VO_2$ . *Physical Review Letters*, 2007.
- [13] Z. Chen, Y. Gao, L. Kang, J. Du, Z. Zhang, H. Luo, H. Miao, and G. Tan.  $VO_2$ -based double-layered films for smart windows : Optical design, all-solution preparation and improved properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011.
- [14] C. Wang, L. Zhao, Z. Liang, B. Dong, L. Wan, and S. Wang. New intelligent multifunctional  $SiO_2/VO_2$  composite films with enhanced infrared light regulation performance, solar modulation capability, and superhydrophobicity. *Physical Review B*, 2017.
- [15] C. Batista, R. M. Ribeiro, and V. Teixeira. Synthesis and characterization of  $VO_2$ -based thermochromic thin films for energy-efficient windows. *Physical Review B*, 2011.
- [16] N. Émond, A. Hendaoui, and M. Chaker. Low resistivity  $W_xV_{1-x}O_2$ -based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications. *Applied Physics Letters*, 2015.
- [17] M. Soltani and M. Chaker. Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 2004.
- [18] M. Benkahoul, M. Chaker, J. Margot, E. Haddad, R. Kruzelecky, B. Wongc, W. Jamroz, and P. Poinas. Thermochromic  $VO_2$  film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011.
- [19] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, and E. Haddad.  $VO_2$ -based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013.
- [20] E. Strelcov, Y. Lilach, and A. Kolmakov. Gas Sensor Based on Metal-Insulator Transition in  $VO_2$  Nanowire Thermistor. *Nano Letters*, 2009.

- [21] T. Driscoll, H.-T. Kim, B.-G. Chae, B.-J. Kim, Y.-W. Lee, N. Marie Jokerst, S. Palit, D. R. Smith, M. Di Ventra, and D. N. Basov. Memory Metamaterials. *Science*, 2009.
- [22] J.-Y. Luo, W.-J. Cui, P. He, and Y.-Y. Xia. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. *Nature Chemistry*, 2010.
- [23] D. Merces, A. Didelot, F. Capon, J.-F. Pierson, B. Hafner, A. Pazidis, S. Föste, and R. Reineke-Koch. Innovative Smart Selective Coating to Avoid Overheating in Highly Efficient Thermal Solar Collectors. *Energy Procedia*, 2016.
- [24] F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Catherinot, A. Crunteanu, and P. Blondy. RF-microwave switches based on reversible semiconductor-metal transition of thin films synthesized by pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters*, 2007.
- [25] R. Lopez, L. C. Feldman, and R. F. Haglund Jr. Size-Dependent Optical Properties of VO<sub>2</sub> Nanoparticle Arrays. *Physical Review Letters*, 2004.
- [26] B. S. Guiton, Q. Gu, A. L. Prieto, M. S. Gudiksen, and H. Park. Single-Crystalline Vanadium Dioxide Nanowires with Rectangular Cross Sections. *Journal of the American Chemical Society*, 2005.
- [27] S. Ji, Y. Zhao, F. Zhang, and P. Jin. Direct formation of single crystal VO<sub>2</sub>(R) nanorods by one-step hydrothermal treatment. *Journal of Crystal Growth*, 2009.
- [28] E. Strelcov, A. V. Davydov, U. Lanke, C. Watts, and A. Kolmakov. In Situ Monitoring of the Growth, Intermediate Phase Transformations and Templating of Single Crystal VO<sub>2</sub> Nanowires and Nanoplatelets. *ACS Nano*, 2011.
- [29] D. H. Kim and H. S. Kwok. Pulsed laser deposition of VO<sub>2</sub> thin films. *Applied Physics Letters*, 1994.
- [30] E. N. Fuls, D. H. Hensler, and A. R. Ross. Reactively sputtered vanadium dioxide thin films. *Applied Physics Letters*, 1967.
- [31] S. M. Babulanam, T. S. Eriksson, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist. Thermo-chromic VO<sub>2</sub> films for energy-efficient windows. *Solar Energy Materials*, 2005.
- [32] T. Maruyama and Y. Ikuta. Vanadium dioxide thin films prepared by chemical vapour deposition from vanadium(III) acetylacetonate. *Journal of Materials Science*, 1993.
- [33] B.-G. Chae, H.-T. Kim, S.-J. Yun, B.-J. Kim, Y.-W. Lee, D.-H. Youn, and K.-Y. Kang. Highly Oriented VO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Deposition. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006.
- [34] G. Rempelberg, D. Deduytsche, B. De Schutter, P. A. Premkumar, M. Toeller, M. Schaekers, K. Martens, I. Radu, and C. Detavernier. Crystallization and semiconductor-metal switching behavior of thin VO<sub>2</sub> layers grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 2014.
- [35] N. Bahlawane and D. Lenoble. Vanadium Oxide Compounds : Structure, Properties, and Growth from the Gas Phase. *Chemical Vapor Deposition*, 2014.
- [36] Nicolas Émond. *Synthèse et caractérisation de couches minces de VO<sub>2</sub> et W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> pour des applications dans les domaines infrarouges et térahertz*. PhD thesis, INRS, 2016.
- [37] J. B. Goodenough. The Two Components of the Crystallographic Transition in VO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 1971.
- [38] V. Eyert. The metal-insulator transitions of VO<sub>2</sub> : A band theoretical approach. *Annalen der Physik*, 2002.
- [39] M. Li, S. Magdassi, Y. Gao, and Y. Long. Hydrothermal Synthesis of VO<sub>2</sub> Polymorphs : Advantages, Challenges and Prospects for the Application of Energy Efficient Smart Windows. *Small*, 2017.
- [40] A. Zylbersztein and N. F. Mott. Metal-insulator transition in vanadium dioxide. *Physical Review B*, 1975.
- [41] M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, and P. D. Dernier. Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 1972.
- [42] F. Bêteille and J. Livage. Optical Switching in VO<sub>2</sub> Thin Films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998.
- [43] K. A. Khan and C. G. Granqvist. Thermo-chromic sputter-deposited vanadium-oxyluoride coatings with low luminous absorptance. *Applied Physics Letters*, 1989.

- [44] W. Zhang, K. Wang, L. Fan, L. Liu, P. Guo, C. Zou, J. Wang, H. Qian, K. Ibrahim, W. Yan, F. Xu, and Z. Wu. Hole Carriers Doping Effect on the Metal–Insulator Transition of N-Incorporated Vanadium Dioxide Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014.
- [45] M. Wan, M. Xiong, N. Li, B. Liu, S. Wang, W.-Y. Ching, and X. Zhao. Observation of reduced phase transition temperature in N-doped thermochromic film of monoclinic VO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 2017.
- [46] J. Wei, H. Ji, and W. Guo. Hydrogen stabilization of metallic vanadium dioxide in single-crystal nanobeams. *Nature Nanotechnology*, 2012.
- [47] J. J. Zhang, H. Y. He, Y. Xie, and B. C. Pan. Boron-tuning transition temperature of vanadium dioxide from rutile to monoclinic phase. *The Journal of Chemical Physics*, 2014.
- [48] J. Shi, S. Zhou, B. You, and L. Wu. Preparation and thermochromic property of tungsten-doped vanadium dioxide particles. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014.
- [49] P. Jin, S. Nakao, and S. Tanemura. Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing. *Thin Solid Films*, 1998.
- [50] Y. Wu, L. Fan, W. Huang, S. Chen, S. Chen, F. Chen, C. Zou, and Z. Wu. Depressed transition temperature of W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: mechanistic insights from the X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014.
- [51] Xi. He, Y. Zeng, X. Xu, C. Gu, F. Chen, B. Wu, C. Wang, H. Xing, X. Chen, and J. Chu. Orbital change manipulation metal–insulator transition temperature in W-doped VO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015.
- [52] M. M. Finckenor and K. K. de Groh. *A Researcher’s Guide to : Space Environmental Effects*. NASA ISS Program Science Office, 2017.
- [53] E. Buchen and D. DePasquale. 2014 Nano / Microsatellite Market Assessment, 2014.
- [54] P. Chandrasekhar, B. J. Zay, D. Lawrence, E. Caldwell, R. Sheth, R. Stephan, and J. Cornwell. Variable-Emittance Infrared Electrochromic Skins Combining Unique Conducting Polymers, Ionic Liquid Electrolytes, Microporous Polymer Membranes, and Semiconductor/Polymer Coatings, for Spacecraft Thermal Control. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014.
- [55] R. Osiander, S. L. Firebaugh, J. L. Champion, D. Farrar, and M. A. Garrison Darrin. Microelectromechanical Devices for Satellite Thermal Control. *IEEE Sensors Journal*, 2004.
- [56] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, and E. Haddad. Enhancement of the positive emittance-switching performance of thermochromic VO<sub>2</sub> films deposited on Al substrate for an efficient passive thermal control of spacecrafts. *Current Applied Physics*, 2013.
- [57] A. Hendaoui, N. Émond, M. Chaker, and E. Haddad. Highly tunable-emittance radiator based on semiconductor-metal transition of VO<sub>2</sub> thin films. *Applied Physics Letters*, 2013.
- [58] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, and R. Kruzelecky. Thermochromic vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) smart coatings for switching applications. *Applied Physics in the 21<sup>st</sup> Century*, 2008.
- [59] Ali Hendaoui. VO<sub>2</sub>-based SRD Final report. Technical report, INRS, 2015.
- [60] H. M. Smith and A. F. Turner. Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser. *Applied Optics*, 1965.
- [61] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T<sub>C</sub> bulk material. *Applied Physics Letters*, 1987.
- [62] J. Cheung and J. Horwitz. Pulsed Laser Deposition History and Laser-Target Interactions. *MRS Bulletin*, 1992.
- [63] Robert Eason. *Pulsed Laser Deposition of thin films*. Wiley, 2007.
- [64] I. Ohkubo, Y. Matsumoto, M. Ohtani, T. Hasegawa, K. Ueno, K. Itaka, A. Parhat, T. Chikyow, M. Kawasaki, and H. Koinuma. High Throughput Optimization of Y-Type Magnetoplumbite Epitaxial thin Film Growth by Combinatorial Pulsed Laser Deposition Technique. *MRS Symposium Proceedings*, 2001.

- [65] Y. Tsuboi, M. Goto, and A. Itaya. Pulsed laser deposition of silk protein : Effect of photosensitized-ablation on the secondary structure in thin deposited films. *Journal of Applied Physics*, 2001.
- [66] J. A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1974.
- [67] Tan Vinh Tran. *Caractérisation et modélisation des plasmas micro-onde multi-dipolaires, application à la pulvérisation assistée par plasma multi-dipolaire*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2006.
- [68] Huy Le Quoc. *Matériaux thermoélectriques du type  $Mg_2Si-Mg_2Sn$  élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011.
- [69] A. Lacoste, T. Lagarde, S. Béchu, Y. Arnal, and J. Pelletier. Multi-dipolar plasmas for uniform processing : physics, design and performance. *Plasma Sources Science and Technology*, 2002.
- [70] Nicolas Médard. Réalisation de dépôts d’alliages Er-Ni par PAPVD, 2007.
- [71] Zarina Zakaria. Atomic Absorption Spectrometry.
- [72] J. Wan, Q. Ren, N. Wua, and Y. Gao. Density functional theory study of M-doped (M = B, C, N, Mg, Al)  $VO_2$  nanoparticles for thermochromic energy-saving foils. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016.
- [73] E. G. Gamaly, A. V. Rode, and B. Luther-Davies. Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part I : Theoretical considerations. *Journal of Applied Physics*, 1999.
- [74] M. Fadel, O. A. Azim M, O. A. Omer, and R.R. Basil. A study of some optical properties of hafnium dioxide ( $HfO_2$ ) thin films and their applications. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 1998.
- [75] John Robertson. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on Progress in Physics*, 2006.
- [76] C. E. Curtis, L. M. Doney, and J. R. Johnson. Some Properties of Hafnium Oxide, Hafnium Silicate, Calcium Hafnate, and Hafnium Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1954.
- [77] T. J. Bright, J. I. Watjen, Z. M. Zhang, C. Muratore, and A. A. Voevodin. Optical properties of  $HfO_2$  thin films deposited by magnetron sputtering : From the visible to the far-infrared. *Thin Solid Films*, 2012.
- [78] X. Wang, Y. Cao, Y. Zhang, L. Yan, and Y. Li. Fabrication of  $VO_2$ -based multilayer structure with variable emittance. *Applied Surface Science*, 2015.
- [79] A. Taube, R. Mroczynski, K. Korwin-Mikkea, S. Gierałtowskac, J. Szmidt, and A. Piotrowskaa. Effect of the post-deposition annealing on electrical characteristics of MIS structures with  $HfO_2/SiO_2$  gate dielectric stacks. *Materials Science and Engineering B*, 2011.
- [80] G. He, L. D. Zhang, G. W. Meng, G. H. Li, G. T. Fei, X. J. Wang, J. P. Zhang, M. Liu, Q. Fang, and Ian W. Boyd. Composition dependence of electronic structure and optical properties of  $Hf_{1-x}Si_xO_y$  gate dielectrics. *Journal of Applied Physics*, 2008.
- [81] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony. High- $\kappa$  gate dielectrics : Current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, 2001.
- [82] C. Wan, Z. Zhang, D. Woolf, C. M. Hessel, J. Rensberg, J. M. Hensley, Y. Xiao, A. Shahsafi, J. Salman, S. Richter, Y. Sun, M. M. Qazilbash, R. Schmidt-Grund, C. Ronning, S. Ramanathan, and M. A. Kats. On the Optical Properties of Thin-Film Vanadium Dioxide from the Visible to the Far Infrared. *Annalen der Physik*, 2019.
- [83] Deloitte China. Semiconductors – the next wave.
- [84] J. Schmitz. Low temperature thinfilms for next-generation microelectronics. *Surface & Coatings Technology*, 2018.
- [85] B. Guo, L. Chen, S. Shi, A. Ishaq, D. Wan, Z. Chen, L. Zhang, H. Luo, and Y. Gao. Low temperature fabrication of thermochromic  $VO_2$  thin films by low-pressure chemical vapor deposition. *RSC Advances*, 2017.
- [86] A. Aijaz, Y.-X. Ji, J. Montero, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and T. Kubart. Low-temperature synthesis of thermochromic vanadium dioxide thin films by reactive high power impulse magnetron sputtering. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2016.
- [87] A. Bès, A. Lacoste, and R. Yang. Pulvérisation réactive assistée par plasma micro onde pour la synthèse de  $VO_2$  en film mince sur grande surface et à basse température. 2019.

## 7 Annexe

**Reactive pulsed laser deposition of nitrogen-doped VO<sub>2</sub> thin films from a VN target in an O<sub>2</sub> ambient** (titre provisoire)

S. Chouteau, J. Chaillou, M. L. Ould Ne, S. Mansouri (ordre provisoire)

Article en rédaction

## 0 – Abstract

This work reports the effect of nitrogen doping on the electrical and optical properties of VO<sub>2</sub> thin films. An innovative reactive pulsed laser deposition method based on a VN target and an O<sub>2</sub> ambient was used to synthesize VO<sub>2</sub>:N films on quartz substrates. The doping rate was determined by x-ray photoelectron spectroscopy, and the temperature-dependent electrical resistivity and infrared reflectance were measured to investigate the effect of N-doping on the metal-to-insulator transition of VO<sub>2</sub>. A doping rate of 1.2 %at was achieved, inducing a decrease of the transition temperature  $T_{IMT}$  to 50°C, with slightly reduced electrical contrast  $\Delta R$  and optical contrast  $\Delta A$ .

## 1 – Introduction

Transition metal oxides have been widely studied since Morin observed a phase transition for multiple vanadium and titanium oxides [1]. Among them, VO<sub>2</sub> is a material of particular interest as it undergoes a near-room temperature insulator-to-metal transition, occurring at  $T_{IMT} \approx 68^\circ\text{C}$ . This IMT is characterized by a structural transition from an insulating monoclinic phase at low temperature to a metallic tetragonal phase at high temperature, and is associated with an abrupt change in electrical resistivity and infrared transmission [2]. Furthermore, the IMT of VO<sub>2</sub> can be triggered thermally [3], electrically [4], or optically [5]. These properties make VO<sub>2</sub> a great candidate for switching applications, such as smart windows [6], bolometers [7], smart radiator devices for spacecrafts [8], or gas sensors [9].

However,  $T_{IMT}$  is still relatively high for room-temperature applications. A great amount of research has been carried out in attempt to shift  $T_{IMT}$  to lower values, mainly by using dopants. Doping VO<sub>2</sub> with high-valent cations such as W<sup>6+</sup>, Mo<sup>6+</sup> and Nb<sup>5+</sup> is known to reduce the value of  $T_{IMT}$  [10] [11] [12]. In this case, dopants occupy V sites and donate extra electrons, resulting in an n-type doping favoring the transition. Non-metal elements such as H, F and N have also been used to achieve a lower  $T_{IMT}$ , by substitution of an O in the lattice [13] [14] [15] [16]. Although the mechanism of the IMT is still a matter of debate, several experiments lead to believe that the higher carrier density triggers the transition at lower  $T_{IMT}$  [17] [18] [14]. In addition, Yuan et al. [19] suggested in a theoretical study that a hole doping would be more efficient than an electron doping in reducing  $T_{IMT}$ , due to a hole/lattice coupling elongating and weakening the V-V bonds in the monoclinic phase. Furthermore, excess electrons from metal cations tend to lower the overall resistivity and IR transmittance of monoclinic VO<sub>2</sub>, as well as the contrast (ratio) of these properties across the transition. Hole doping from light anions could be a way to preserve this contrast, much needed for switching devices conception.

Nitrogen being of a similar size to oxygen, it is one of the promising elements for a p-type doping of VO<sub>2</sub>. Wan et al. [20] showed with DFT calculations that substitutional doping of VO<sub>2</sub> with N would result in a narrowed bandgap favoring an earlier IMT. In addition, nitrogen doping have been reported to cause a band gap reduction in other metal oxides like TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> [20] [21] [22]. Previous publications exist on VO<sub>2</sub> N-doping: Zhang et al. [14] prepared N-incorporated VO<sub>2</sub> samples by means of N<sub>2</sub><sup>+</sup> ion sputtering, and Wan et al. [15] used heat treatment in NH<sub>3</sub> atmosphere to create N-doped VO<sub>2</sub> thin films. Both works resulted in a  $T_{IMT}$  reduction of 18°C. However, ion implantation is an expensive and complex doping operation, as it needs two extra steps to synthesize and anneal the films. As for NH<sub>3</sub> annealing, let alone the health issues, the very broad hysteresis obtained give away the low quality of the films. Moreover,

chances are that hydrogen is present in the final films but stays undetected by XPS. Therefore, there is a need for a simple, safe and reliable deposition method of high quality N-doped VO<sub>2</sub> films to investigate the outcome of nitrogen doping exclusively.

Pulsed laser deposition has proven to be an excellent process for applicative vanadium oxide thin films [23] [24]. In this work, we used RPLD to synthesize VO<sub>2</sub>:N films using an innovative method based on the use of a VN target. We examined the effect of nitrogen doping on the IMT properties such as the transition temperature  $T_{IMT}$ , the hysteresis width  $\Delta H$ , the infrared amplitude contrast  $\Delta A$  and the resistivity contrast  $\Delta R$ .

## 2 – Experimental details

### 2.1 – Samples preparation

Pure VO<sub>2</sub> and nitrogen-doped VO<sub>2</sub> thin films were deposited on fused silica substrates by reactive pulsed-laser deposition (RPLD) from a vanadium nitride target (99.95% KJ Lesker), using a KrF excimer laser ( $\lambda = 248$  nm, fluence = 2 J/cm<sup>2</sup>, repetition rate = 10 Hz) and an O<sub>2</sub> ambient. The PLD chamber was first pumped down to a base pressure of about 10<sup>-6</sup> Torr, before VO<sub>2</sub>:N deposition was performed under various O<sub>2</sub> pressures (7, 5 and 3 mTorr) with a constant flow of 5 sccm. N and O are highly reactive with each other. Consequently, most of the nitrogen is consumed by the oxygen during deposition. By reducing  $p_{O_2}$ , a small amount of N was allowed to travel from the VN target to the substrate to enter the VO<sub>2</sub> film as a dopant. For  $p_{O_2} < 3$  mTorr, oxygen quantity was insufficient to form stoichiometric and crystallized VO<sub>2</sub>.

Target-to-substrate distance was set to 65 mm. Substrates were heated and kept at 500°C during deposition, and cooled down under vacuum with a controlled 30°C/min ramp. No further annealing was performed. Each deposition lasted for an hour (36000 pulses), resulting in an average thickness of 140 nm, which was determined by cross-sectional scanning electron microscopy. Thickness uniformity was ensured by the rotation of the target and substrate.

### 2.2 – Characterization

Crystalline structure of the films was analyzed at room temperature by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD,  $\omega = 0.5^\circ$ ) in a Panalytical X-Pert PRO MRD X-Ray Diffractometer. Raman spectroscopy was performed at room temperature to support XRD results as well as to get information on the vibrational modes. The unpolarized Raman spectroscopy measurements were performed with a Renishaw inVia Reflex confocal equipped with a  $\lambda = 514$  nm excitation laser, an objective lens of x50 magnification with a numerical aperture of 0.5, a 1800 lines/mm grating and a 1 cm<sup>-1</sup> spectral resolution. The laser power was limited to 100  $\mu$ W to avoid any local heating of the films. The samples surface morphology was examined using a Jeol JSM7401F scanning electron microscope (SEM). The thermochromic properties of the films were studied from -10°C to 100°C by determining their temperature-dependent electrical resistivity and near-normal infrared reflectance. For this purpose, four-point probe measurements with an Alessi 4500 Probe Station and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) with a Nicolet FTIR 6700 spectrometer were used correspondingly. The dopant concentration was extracted from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements made using a VG Escalab 220I-XL system with Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) radiation. Argon ion etching was performed for 3 min before measurements in order to remove fully the over-oxidized surface layer as well as possible contaminants. The etching time was established by

monitoring the decrease in the C1s photoemission line intensity. Finally, UV-Vis-NIR spectrophotometry measurements were carried out in a Perkin-Elmer Lambda 1050 spectrophotometer to investigate the change in optical band gap induced by nitrogen content in the films.

### 3 – Results and discussion

#### 3.1 – Structural and morphological analysis

Fig. 1 shows the obtained GIXRD patterns for VO<sub>2</sub>:N thin films deposited at three different p<sub>O<sub>2</sub></sub>. The main peaks have been indexed according to the JCPDS Card No. 043-1051. The monoclinic phase of VO<sub>2</sub> can be identified on all three films, with a preferred orientation along the (011)<sub>M1</sub> plane. No parasite peaks from other vanadium oxides were detected.

Raman spectra of the films corroborate the XRD results, as shown in Fig. 2. A typical Raman signature of VO<sub>2</sub>(M1) is present, with vibration modes at 195, 224 and 614 cm<sup>-1</sup> [25] [26]. Both lower wave number phonon modes (195 and 224 cm<sup>-1</sup>) have been assigned to V-V vibrations, while the 614 cm<sup>-1</sup> peak corresponds to the stretching mode of V-O bonds [27].

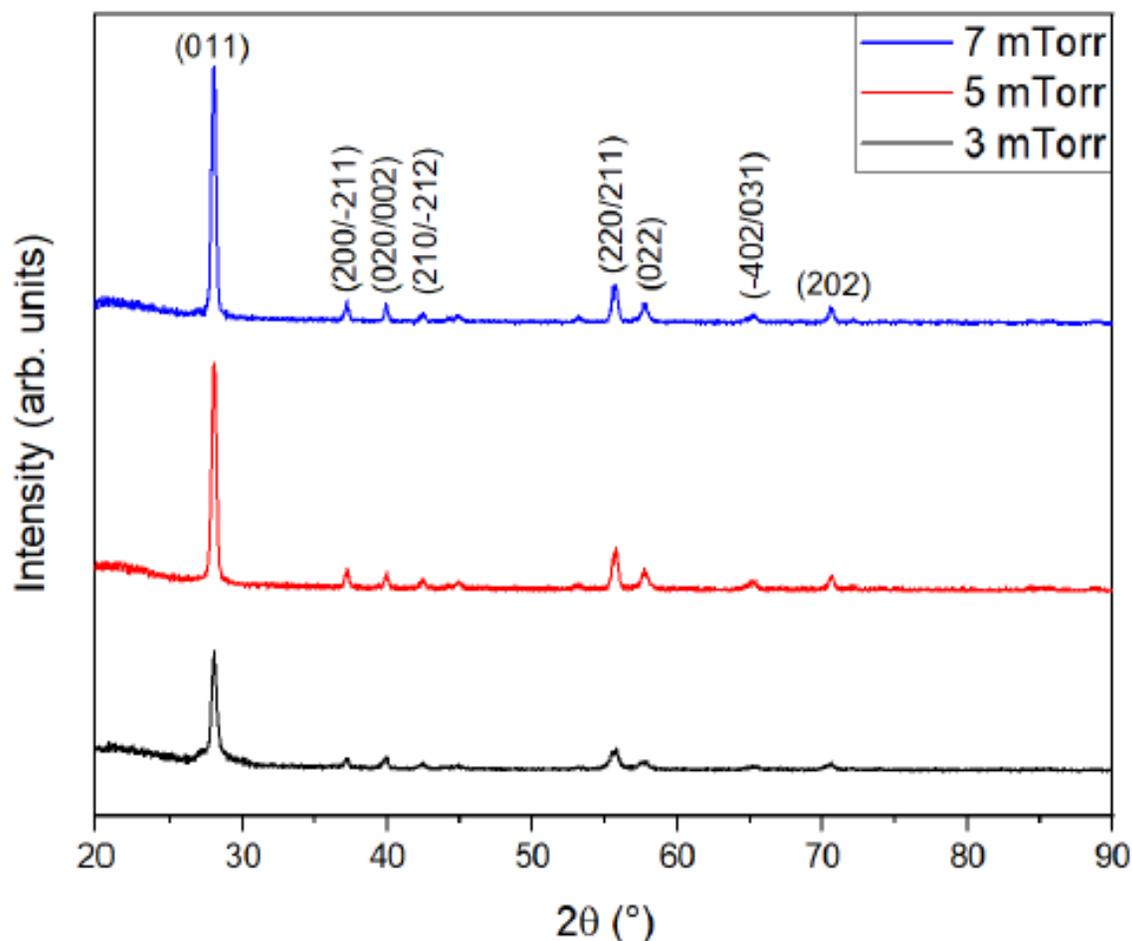


Figure 1 - Grazing incidence diffraction scans for VO<sub>2</sub>:N films grown by PLD at different oxygen pressures. Peaks of the VO<sub>2</sub>(M1) phase are indexed.

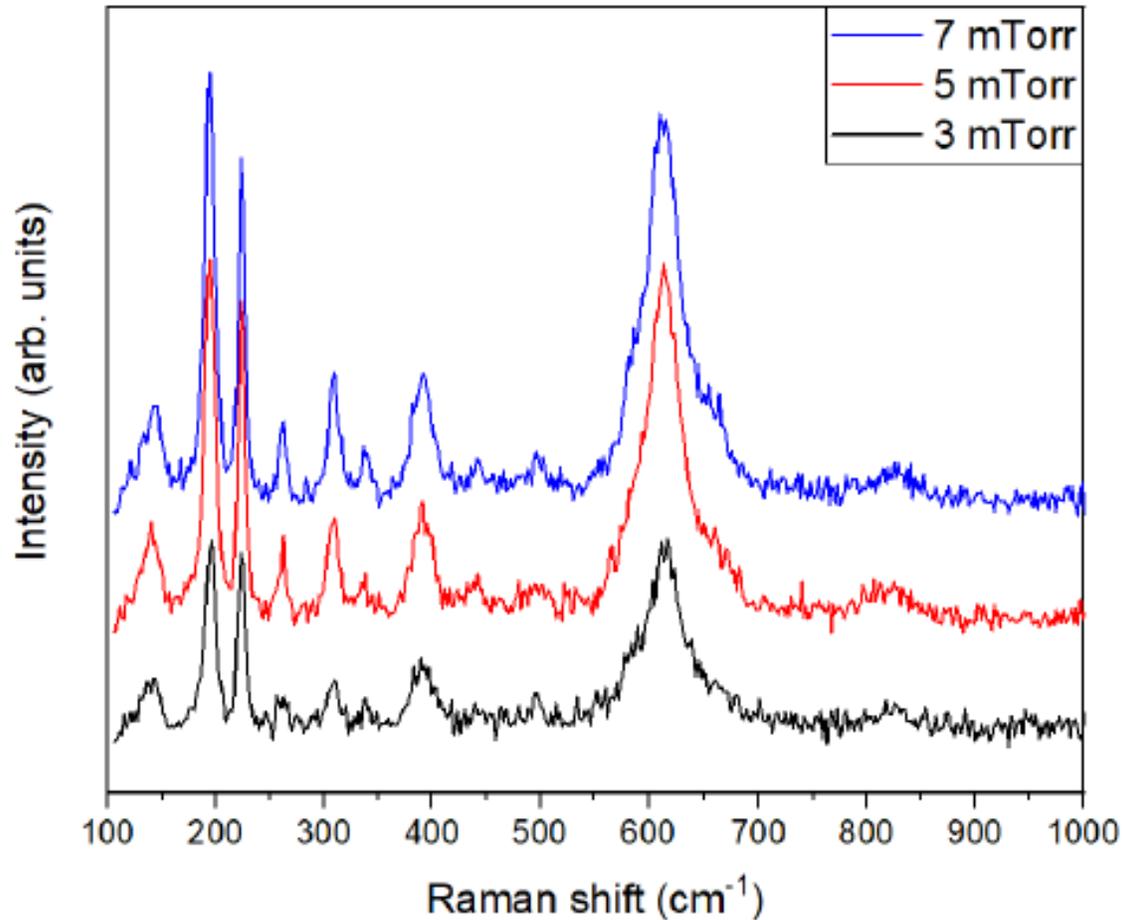


Figure 2 - Room-temperature Raman spectra of VO<sub>2</sub>:N films deposited at different p<sub>O<sub>2</sub></sub>.

Fig. 3 presents the top-view SEM images of the films. The films morphology is similar to standard PLD-grown VO<sub>2</sub>, with a large-grained (100-300 nm) structure with high size discrepancy at high p<sub>O<sub>2</sub></sub>, and a small-grained (50-100 nm) structure with low size discrepancy at low p<sub>O<sub>2</sub></sub>.

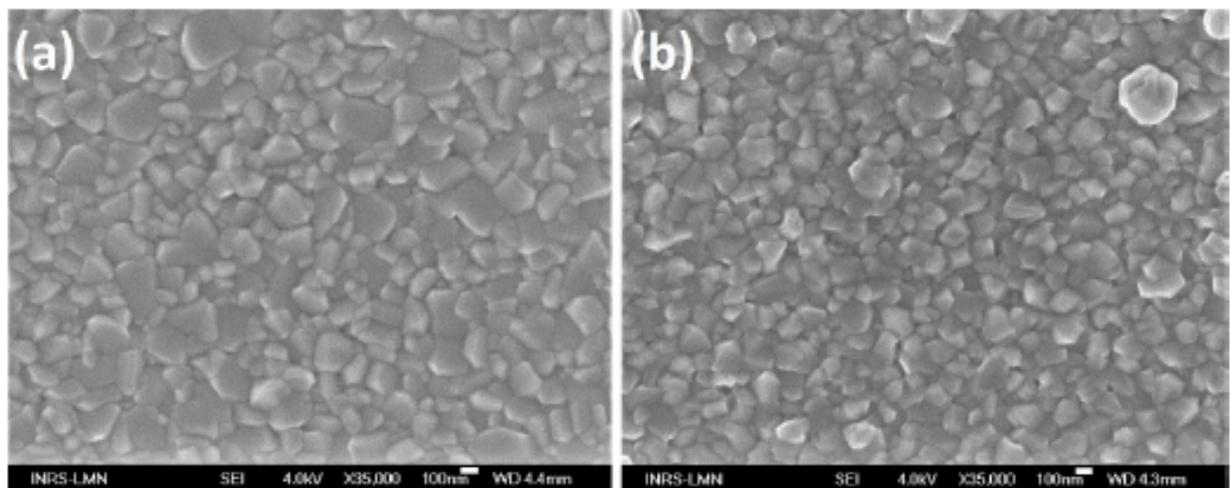


Figure 3 - Top-view SEM micrographics for VO<sub>2</sub>:N thin films deposited at p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 7 mTorr (a) and 3 mTorr (b).

### 3.2 – Electrical and infrared properties

Fig. 4 shows the variation of electrical resistivity of the films for both cooling and heating cycles. The insulator-to-metal transition can clearly be identified for every sample from the typical hysteresis loops. A decrease of  $T_{\text{IMT}}$  down to 50°C is observed for low  $p_{\text{O}_2}$  during deposition, with a slightly shrunk contrast. The general increase in resistivity for higher  $p_{\text{O}_2}$  is coherent with the microstructure observed on Fig. 3: larger grains create a higher potential barrier at grain boundaries, which in turn creates a higher resistivity. Table 1 summarizes the characteristic IMT values for each film, regarding the electrical transition.

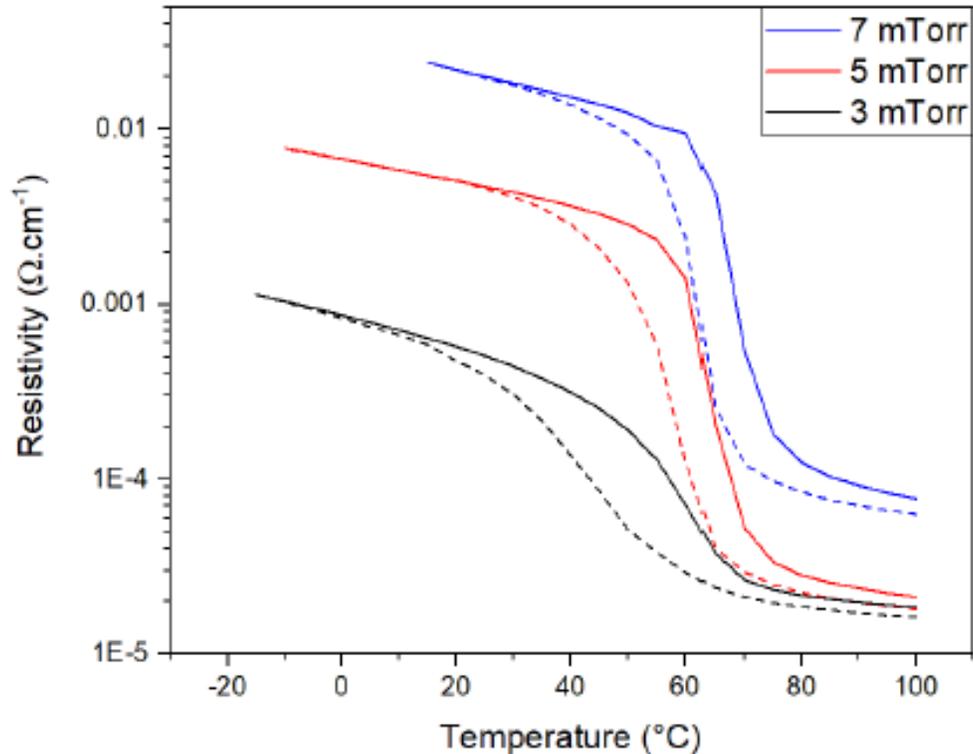


Figure 4 –Electrical resistivity hysteresis of the  $\text{VO}_2\text{:N}$  films deposited at different  $p_{\text{O}_2}$ , as a function of temperature.

| $p_{\text{O}_2}$ (mTorr) | $T_{\text{IMT}}$ (°C) | $\Delta H$ (°C) | $\Delta R$ (o.m.) |
|--------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------|
| 3                        | 50                    | 17              | 1.5               |
| 5                        | 61                    | 6               | 2.5               |
| 7                        | 65                    | 6               | 2.5               |

Table 1 - Electrical IMT properties of the  $\text{VO}_2\text{:N}$  films

Infrared properties of the  $\text{VO}_2\text{:N}$  films are similar to their electrical properties, as shown on Fig. 5.  $T_{\text{IMT}}$  is reduced to 52°C and  $\Delta H$  is larger for the low  $p_{\text{O}_2}$  deposition. Infrared reflectance is not affected by N doping in the metallic state, but gets higher in the insulator state. Table 2 summarizes the characteristic IMT values for each film, regarding the optical transition.

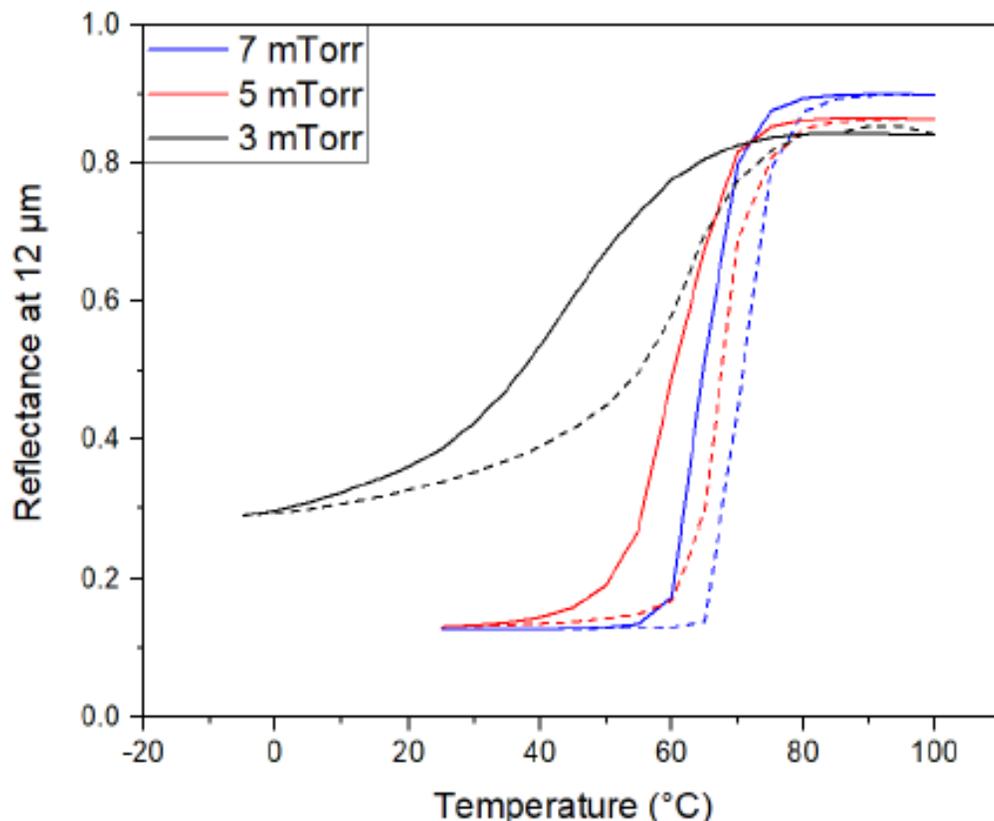


Figure 5 - Infrared reflectance hysteresis at  $\lambda = 12 \mu\text{m}$  for  $\text{VO}_2\text{:N}$  films deposited at different  $p_{\text{O}_2}$ , as a function of temperature.

| $p_{\text{O}_2}$ (mTorr) | $T_{\text{IMT}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta\text{H}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta A$ |
|--------------------------|---|---|------------|
| 3                        | 52                                      | 19                                      | 0.55       |
| 5                        | 64                                      | 7                                       | 0.73       |
| 7                        | 68                                      | 6                                       | 0.76       |

Table 2 - Infrared IMT properties of the  $\text{VO}_2\text{:N}$  films.

### 3.3 – XPS analysis

XPS measurements were performed to determine the amount of nitrogen content in our films. The N1s line was deconvoluted in three peaks using the software CasaXPS and a Shirley type function. The peaks correspond to the contribution of organic nitrogen  $\text{N}_2$ , nitride bond V-N and oxynitride bond V-N-O or V-O-N, respectively fixed at 401.0 eV, 396.6 eV and 399.3 eV [28] [29]. After etching, the peak at 401.0eV corresponding to adsorbed  $\text{N}_2$  disappeared, as illustrated in Fig. 6. Chemical constitution and nitrogen content proportions were then extracted and tabulated as displayed in Tables 1 and 2. The results show that nitrogen was integrated to the  $\text{VO}_2$  structure in very small quantity. Substitutional (V-N) and interstitial (V-O-N) doping occurs on similar proportions for each sample. A  $T_{\text{IMT}}$  ramp reduction of  $-15^{\circ}\text{C} / \%\text{at}$  can be estimated based on the 3 mTorr sample.

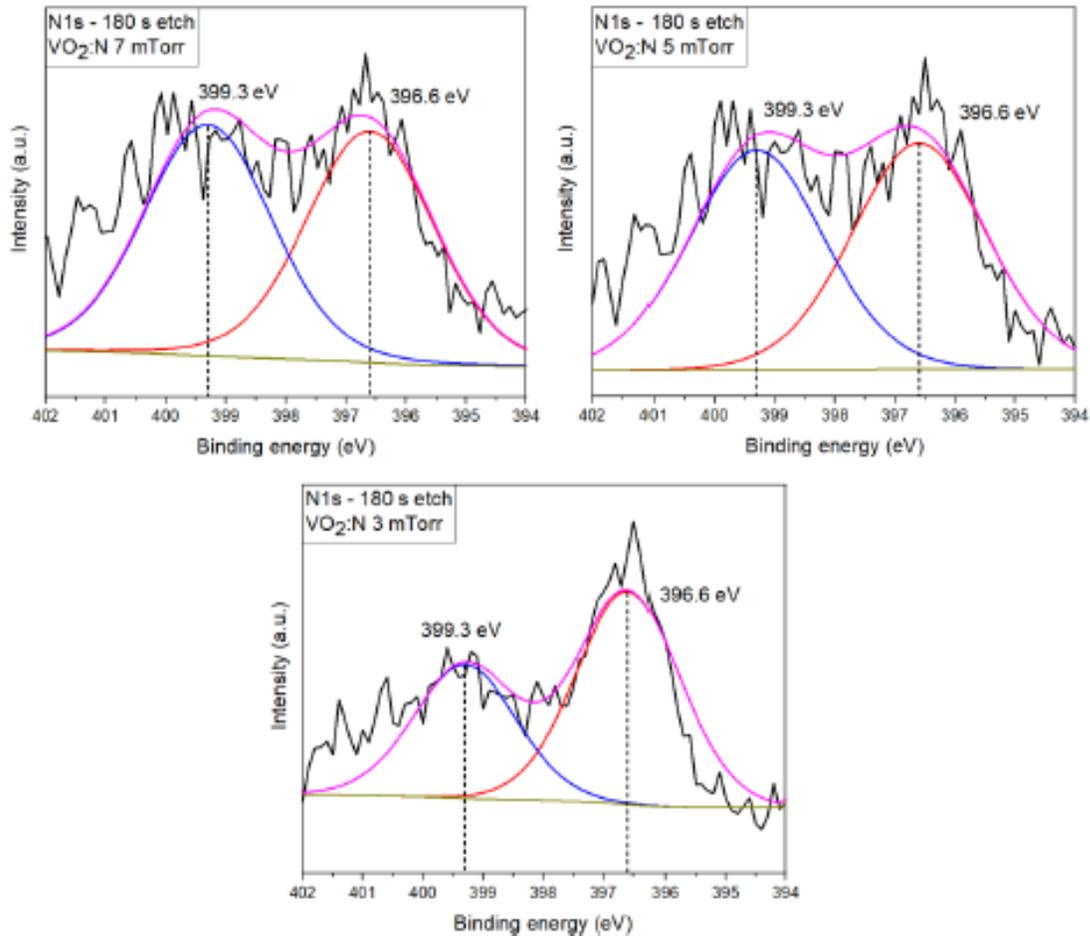


Figure 6 – XPS spectra of the different VO<sub>2</sub>:N samples deposited at various p<sub>O<sub>2</sub></sub>.

| p <sub>O<sub>2</sub></sub> (mTorr) | N1s (%at) | O1s (%at) | V2p (%at) |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 3                                  | 1.2       | 66.9      | 31.8      |
| 5                                  | 0.6       | 68.2      | 31.0      |
| 7                                  | 0.6       | 68.3      | 31.0      |

Table 3 - Chemical constitution of principal elements, after adsorbed N<sub>2</sub> was removed by in-situ Ar ion etching.

| p <sub>O<sub>2</sub></sub> (mTorr) | V-O-N / V-N-O (%at) | V-N (%at) |
|------------------------------------|---------------------|-----------|
| 3                                  | 0.6                 | 0.5       |
| 5                                  | 0.3                 | 0.3       |
| 7                                  | 0.3                 | 0.2       |

Table 4 - Nitrogen species proportion, after adsorbed N<sub>2</sub> was removed by in-situ Ar ion etching.

### 3.4 – Tauc plots

The Tauc plot method [30] is a commonly used tool to determine the band gap energy  $E_g$  of a film.  $E_g$  can be extracted using the formula:  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$  where  $h$  is Planck constant,  $\nu$  is the frequency,  $A$  is a constant coefficient, and  $n$  is an integer depending on the type of transition. Although the actual nature of the transition is still not well defined for  $\text{VO}_2$ , most authors assume an indirect allowed transition (for which  $n = \frac{1}{2}$ ). The absorption coefficient  $\alpha$  is calculated using Beer-Lambert law, which gives when neglecting backside reflection:  $\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{1-R}{T}$  where  $t$  is the film thickness,  $R$  denotes the reflectance and  $T$  the transmittance.

Two different band gaps appear on Fig. 7. The low-energy gap  $E_{g1}$  corresponds to the gap between  $d_{||}$  and  $\pi^*$ , whereas the high-energy gap  $E_{g2}$  corresponds to the gap between  $\pi$  and  $\pi^*$  [15]. Tabulated results (see Table 5) show a decrease of the band gaps values with nitrogen content. The most notable effect is observed on the IR gap ( $E_{g1}$ ) with a total collapse at 3 mTorr, meaning that the hole doping mainly affects the  $d_{||}$  band. This result is coherent with the observed reduction of  $T_{\text{IMT}}$ : doping lowers the energy (*i.e.* the temperature) needed to trigger the IMT, as seen in the electrical and optical behavior.

It is important to note that the excess carriers from N doping contributes to IR screening and electrical conduction in the insulator state. This is observed on the low-temperature part of electrical and IR measurements (Fig. 4 & 5) and leads to the reduction of  $\Delta R$  and  $\Delta A$ . Still, the carrier population is low enough for  $\text{VO}_2:\text{N}$  to maintain its switching properties.

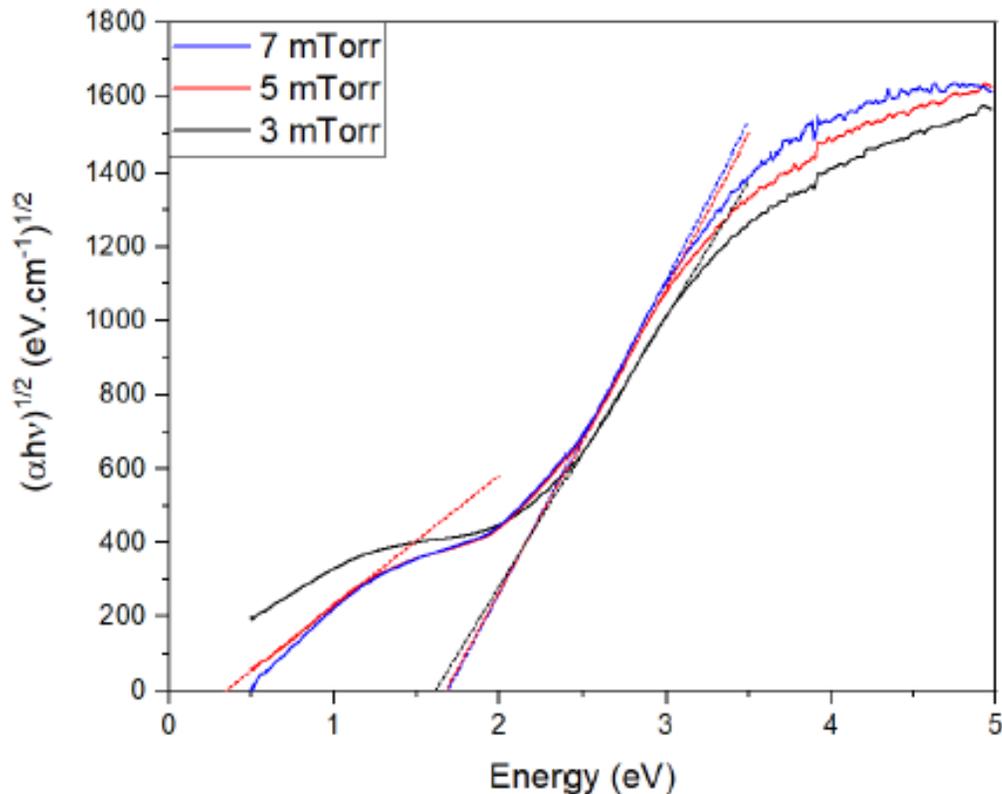


Figure 7 – Tauc plots of the  $\text{VO}_2:\text{N}$  films in insulating phase.  $E_g$  is extracted as the value of energy at the intersection of the linear fitting with the abscissa axis.

| $p_{O_2}$ (mTorr) | N (%at) | $E_{g1}$ (eV) | $E_{g2}$ (eV) |
|-------------------|---------|---------------|---------------|
| 3                 | 1.2     | /             | 1.62          |
| 5                 | 0.6     | 0.35          | 1.68          |
| 7                 | 0.6     | 0.50          | 1.69          |

Table 5 - Band gap values of the  $VO_2:N$  samples.

#### 4 – Conclusion

Nitrogen-doped  $VO_2$  thin films were successfully grown by RPLD, using an innovative method based on the use of a VN target. The transition temperature  $T_{IMT}$  was decreased to  $50^\circ\text{C}$ , with low reduction of the electrical contrast  $\Delta R$  and optical contrast  $\Delta A$ . A doping rate of 1.2 %at was achieved, inducing a sharp band gap reduction. This work shows that RPLD can be used as a clean method for the synthesis of high-quality nitrogen-doped  $VO_2$  films, with narrow hysteresis cycles and limited presence of parasite elements. Such non-metallic doping of  $VO_2$  emerges as an elegant way to explore toward integration of thermochromic films in innovative smart devices.

## References

- [1] F. J. Morin, «Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature,» *Physical Review Letters*, vol. 3, pp. 34-36, 7 1959.
- [2] C. N. Berglund et H. J. Guggenheim, «Electronic Properties of VO<sub>2</sub> near the Semiconductor-Metal Transition,» *Physical Review*, vol. 185, pp. 1022-1033, 9 1969.
- [3] N. Émond, A. Hendaoui, A. Ibrahim, I. Al-Naib, T. Ozaki et M. Chaker, «Transmission of reactive pulsed laser deposited VO<sub>2</sub> films in the THz domain,» *Applied Surface Science*, vol. 379, pp. 377-383, 8 2016.
- [4] D. Ruzmetov, G. Gopalakrishnan, J. Deng, V. Narayanamurti et S. Ramanathan, «Electrical triggering of metal-insulator transition in nanoscale vanadium oxide junctions,» *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 083702, 10 2009.
- [5] S. Lysenko, A. J. Rua, V. Vikhnin, J. Jimenez, F. Fernandez et H. Liu, «Light-induced ultrafast phase transitions in VO<sub>2</sub> thin film,» *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 5512-5515, 5 2006.
- [6] Z. Chen, Y. Gao, L. Kang, J. Du, Z. Zhang, H. Luo, H. Miao et G. Tan, «VO<sub>2</sub>-based double-layered films for smart windows: Optical design, all-solution preparation and improved properties,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 2677-2684, 9 2011.
- [7] N. Émond, A. Hendaoui et M. Chaker, «Low resistivity W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications,» *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 143507, 10 2015.
- [8] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker et E. Haddad, «VO<sub>2</sub>-based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 117, pp. 494-498, 10 2013.
- [9] E. Strelcov, Y. Lilach et A. Kolmakov, «Gas Sensor Based on Metal-Insulator Transition in VO<sub>2</sub> Nanowire Thermistor,» *Nano Letters*, vol. 9, pp. 2322-2326, 6 2009.
- [10] F. Bêteille et J. Livage, «Optical Switching in VO<sub>2</sub> Thin Films,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 13, pp. 915-921, 1998.
- [11] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky et J. Margot, «Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition,» *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 1958-1960, 9 2004.
- [12] K. Shibuya, M. Kawasaki et Y. Tokura, «Metal-insulator transition in epitaxial V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.33) thin films,» *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 022102, 1 2010.

- [13] K. A. Khan et C. G. Granqvist, «Thermochromic sputter-deposited vanadium oxyfluoride coatings with low luminous absorptance,» *Applied Physics Letters*, vol. 55, pp. 4-6, 7 1989.
- [14] W. Zhang, K. Wang, L. Fan, L. Liu, P. Guo, C. Zou, J. Wang, H. Qian, K. Ibrahim, W. Yan, F. Xu et Z. Wu, «Hole Carriers Doping Effect on the Metal–Insulator Transition of N-Incorporated Vanadium Dioxide Thin Films,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 12837-12844, 6 2014.
- [15] M. Wan, M. Xiong, N. Li, B. Liu, S. Wang, W.-Y. Ching et X. Zhao, «Observation of reduced phase transition temperature in N-doped thermochromic film of monoclinic VO<sub>2</sub>,» *Applied Surface Science*, vol. 410, pp. 363-372, 7 2017.
- [16] J. Wei, H. Ji, W. Guo, A. H. Nevidomskyy et D. Natelson, «Hydrogen stabilization of metallic vanadium dioxide in single-crystal nanobeams,» *Nature Nanotechnology*, vol. 7, pp. 357-362, 5 2012.
- [17] H.-T. Kim, B.-G. Chae, D.-H. Youn, S.-L. Maeng, G. Kim, K.-Y. Kang et Y.-S. Lim, «Mechanism and observation of Mott transition in VO<sub>2</sub>-based two- and three-terminal devices,» *New Journal of Physics*, vol. 6, pp. 52-52, 5 2004.
- [18] S. Zhang, J. Y. Chou et L. J. Lauhon, «Direct Correlation of Structural Domain Formation with the Metal Insulator Transition in a VO<sub>2</sub>Nanobeam,» *Nano Letters*, vol. 9, pp. 4527-4532, 12 2009.
- [19] X. Yuan, W. Zhang et P. Zhang, «Hole-lattice coupling and photoinduced insulator-metal transition in VO<sub>2</sub>,» *Physical Review B*, vol. 88, 7 2013.
- [20] K. M. Reddy, B. Baruwati, M. Jayalakshmi, M. M. Rao et S. V. Manorama, «S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: Synthesis, characterization and redox charge transfer study,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 3352-3358, 11 2005.
- [21] G. He, L. D. Zhang, G. H. Li, M. Liu, L. Q. Zhu, S. S. Pan et Q. Fang, «Spectroscopic ellipsometry characterization of nitrogen-incorporated HfO<sub>2</sub> gate dielectrics grown by radio-frequency reactive sputtering,» *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 232901, 6 2005.
- [22] L. Q. Zhu, Q. Fang, X. J. Wang, J. P. Zhang, M. Liu, G. He et L. D. Zhang, «Structural, optical properties and band gap alignments of ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films on Si (100) by radio frequency sputtering at different deposition temperatures,» *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 5439-5444, 6 2008.
- [23] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. Kruselecky, J. Margot, P. Laou et S. Paradis, «Fabrication of stationary micro-optical shutter based on semiconductor-to-metallic phase transition of W-doped VO<sub>2</sub> active layer driven by an external voltage,» *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 26, pp. 763-767, 7 2008.
- [24] P. A. Do, A. Hendaoui, E. Mortazy, M. Chaker et A. Haché, «Vanadium dioxide spatial light modulator for applications beyond 1200nm,» *Optics Communications*, vol. 288, pp. 23-26, 2 2013.
- [25] J. C. Parker, «Raman scattering fromVO<sub>2</sub>single crystals: A study of the effects of surface oxidation,» *Physical Review B*, vol. 42, pp. 3164-3166, 8 1990.

- [26] P. Schilbe, «Raman scattering in VO<sub>2</sub>,» *Physica B: Condensed Matter*, Vols. %1 sur %2316-317, pp. 600-602, 5 2002.
- [27] I. G. Madiba, N. Émond, M. Chaker, F. T. Thema, S. I. Tadadjeu, U. Muller, P. Zolliker, A. Braun, L. Kotsedi et M. Maaza, «Effects of gamma irradiations on reactive pulsed laser deposited vanadium dioxide thin films,» *Applied Surface Science*, vol. 411, pp. 271-278, 7 2017.
- [28] J. Wang, D. N. Tafen, J. P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li et N. Wu, «Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub>Nanobelts,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 12290-12297, 9 2009.
- [29] R. Asahi, «Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides,» *Science*, vol. 293, pp. 269-271, 7 2001.
- [30] J. Tauc, R. Grigorovici et A. Vancu, «Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium,» *physica status solidi (b)*, vol. 15, pp. 627-637, 1966.
- [31] J. Wan, Q. Ren, N. Wu et Y. Gao, «Density functional theory study of M-doped (M = B, C, N, Mg, Al) VO<sub>2</sub> nanoparticles for thermochromic energy-saving foils,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 662, pp. 621-627, 3 2016.