

INRS – Centre Énergie Matériaux Télécommunications

Université de Limoges - IRCER

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES
DE VO₂ DOPÉ AU CHROME EN TANT QUE NOUVEAU
MATÉRIAU D'ÉLECTRODE DANS LES BATTERIES LI-ION**

Par Joan Capdevila

Mémoire présenté pour obtenir le grade de Maître ès Sciences,

M. Sc.

en Sciences de l'énergie et des matériaux de l'INRS

Jury d'évaluation

Présidente du jury et examinatrice externe

Prof. Florence Garrelie
Université de Saint-Etienne

Directeur de recherche

Prof. Mohamed Chaker
Institut National de la Recherche Scientifique

Co-directeurs de recherche

Prof. Frédéric Dumas-Bouchiat
Prof. Corinne Champeaux
Université de Limoges

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à la rédaction de ce mémoire de maîtrise.

Je tiens tout particulièrement à commencer par le Professeur Mohamed Chaker, qui m'a accepté dans son laboratoire en maîtrise bi-diplomante et m'a permis d'intégrer son équipe durant une année. Dans le même cadre, je voudrais remercier la professeure Corinne Champeaux et le professeur Frédéric Dumas-Bouchiat, qui, en collaboration avec le professeur Chaker, m'ont permis de compléter ma formation au sein de leur équipe à Limoges.

Par ailleurs, je tiens à remercier tous les membres du groupe de recherche du professeur Chaker qui m'ont aidé et accompagné tout au long de cette année sur ce projet : Daniel Koch, qui a mené l'équipe « batterie » dans la bonne direction, Amir Mirzaei, pour ses conseils et son expérience en électrochimie, et Wenqiang Xiang, que je considère comme un véritable ami, qui m'a accompagné tout au long de cette année. Parallèlement, je tiens aussi à saluer les membres du groupe de recherche des professeurs Champeaux et Dumas-Bouchiat : Irving Alonzo et Manon Gireau.

Ensuite, je tiens à remercier les techniciens du Laboratoire de Micro et Nanofabrication : Amine Zitouni et Etienne Charrette pour leur pédagogie durant les formations, leur disponibilité et leur professionnalisme.

J'ai une pensée particulière pour les agents de recherche présents à l'INRS, qui m'ont permis d'intégrer de nombreux résultats dans ce mémoire : Boris Le Drogoff, Christophe Chabanier et Catalin Harnagea, les agents de Polytechnique Montréal : Martin Chicoine et Josianne Lefebvre, ainsi que ceux de l'IRCER : Patrice Duport, Julie Cornette, Etienne Laborde et Valérie Coudert.

Finalement, sur un point plus personnel, je tiens à remercier de tout cœur ma famille : mes parents Gérard et Nathalie, mon frère Rémy et ma copine Sophia. Leur soutien cette année à l'étranger, malgré la distance, a été essentiel afin de mener à bien ce projet de maîtrise.

RÉSUMÉ

Les matériaux thermochromes tels que le dioxyde de vanadium (VO_2) sont étudiés et utilisés pour leurs nombreuses propriétés physiques comme leur transition métal-isolant proche de la température ambiante ($T_{MT} = 68^\circ\text{C}$), qui induit des changements brusques de conductivité électrique et optique dans l'infrarouge. Par ailleurs, ces matériaux s'avèrent être intéressants par la possibilité de les doper avec de nombreux éléments métalliques tels que le chrome, considéré comme un des dopants métalliques de type « p » les plus efficaces.

Pour une application comme les batteries Li-ion, le dopage du vanadium avec un élément comme le chrome est, en théorie, très intéressant car il permet de créer des états inoccupés proches de la bande de valence afin d'abaisser le niveau de Fermi du matériau et donc permettre le transfert d'électrons dans des états plus bas. De plus, le dopage avec un tel élément a déjà prouvé son efficacité dans l'augmentation de la température de transition et la stabilisation de phases métastables monocliniques du VO_2 (M2 et T), prometteuses théoriquement mais jamais étudiées d'un point de vue expérimental pour les applications de batteries.

Dans cette étude préliminaire, des couches minces de dioxyde de vanadium pur et de dioxyde de vanadium dopé au chrome ont été synthétisées par ablation laser simple faisceau en différentes conditions (mono-cible et multi-cibles). Différents substrats (Si/SiO₂, titane et aluminium en annexe) ont été utilisés. Ils sont considérés pour les matériaux conducteurs, comme la face arrière d'électrodes de batterie. Différentes épaisseurs (50, 100 et 150 nm) et compositions en chrome (de 0 à 13%) ont été étudiées.

Des travaux novateurs ont été mis en avant dans ce projet, à savoir l'étude des propriétés des couches minces de VO_2 dopé au chrome, l'amélioration des performances électrochimiques (cyclabilité, capacité spécifique, réaction rédox) des cathodes de dioxyde de vanadium avec ajout d'un pourcentage spécifique de chrome et la découverte de ces mêmes propriétés pour des phases métastables de VO_2 en tant que matériau de cathode.

Mots-clés : VO_2 , transition de phase, ablation laser, couches minces, nanoparticules, dopage, batteries Li-ion.

ABSTRACT

Thermochromic materials such as vanadium dioxide (VO_2) are studied and used for their numerous physical properties, such as their metal-insulator transition near room temperature ($T_{\text{IMT}} = 68^\circ\text{C}$), which induces abrupt changes in electrical and optical conductivity in the infrared. In addition, these materials are interesting in that they can be doped with a wide range of metallic elements, such as chromium, considered to be one of the most effective *p*-type metal dopants.

For an application such as Li-ion batteries, doping vanadium with an element such as chromium is, in theory, very interesting, as it creates unoccupied states close to the valence band, thus lowering the Fermi level of the material and enabling electron transfer to lower states. Moreover, doping with such an element has already proved effective in increasing the transition temperature and stabilizing monoclinic metastable phases of VO_2 (M2 and T), theoretically promising but never experimentally studied for battery applications.

In this preliminary study, pure vanadium dioxide and chromium-doped vanadium dioxide thin films were synthesized by single-beam laser ablation under different conditions (single-target and multi-target). Various substrates (Si/SiO₂, titanium and aluminum in appendix) were used. They are considered for conductive materials, such as the rear face of battery electrodes. Different thicknesses (50, 100 and 150 nm) and chromium compositions (from 0 to 13%) were studied.

Innovative work in this field was highlighted in this project, namely the study of the properties of chromium doped VO_2 thin films, the improvement of the electrochemical performance (cyclability, specific capacitance, redox reaction) of vanadium dioxide cathodes with the addition of a specific percentage of chromium, and the discovery of these same properties for metastable phases of VO_2 as cathode material.

Keywords: VO_2 , phase transition, laser ablation, thin films, nanoparticles, doping, Li-ion batteries.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	9
LISTE DES FIGURES	13
LISTE DES TABLEAUX	17
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE	19
1.1 Généralités	19
1.2 Les oxydes de vanadium	19
1.2.1 Le vanadium et ses différents oxydes	20
1.2.2 Caractéristiques générales du VO ₂	21
1.2.3 Structure cristallographique du VO ₂	21
1.2.4 Structure de bande du VO ₂	24
1.2.5 Les propriétés électriques et optiques du VO ₂	25
1.2.6 La transition métal-isolant (MIT)	28
1.3 La synthèse du VO ₂	28
1.3.1 Méthodes de synthèse	29
1.3.2 Domaine d'application	29
1.3.3 Le dopage du VO ₂	30
1.4 Principe de fonctionnement d'une batterie au Lithium-ion	32
1.5 État de l'art du VO ₂ en tant que matériau d'électrode	34
1.5.1 Contexte	34
1.3.2 L'intérêt des couches minces pour les applications de batterie	37
1.3.3 L'intérêt du dopage « p » du VO ₂ pour les applications de batterie	38
1.6 Objectifs	39
1.7 Conclusion chapitre 1	40
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES DE VO₂	41
2.1 Ablation laser pulsée (PLD)	41
2.1.1 Présentation générale et historique	41

2.1.2	Principe de fonctionnement	41
2.1.3	Interaction laser/matière	43
2.1.4	Modes de croissance	43
2.1.5	PLD double faisceau	44
2.1.6	Détails des dispositifs utilisés	46
2.2	Techniques de caractérisation	47
2.2.1	Caractérisations structurales	47
2.2.2	Caractérisations morphologiques	50
2.2.3	Caractérisation de la composition chimique : spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons-X (XPS)	54
2.2.4	Caractérisation électrique : mesure quatre pointes de la résistivité	55
2.2.5	Caractérisation optique : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	56
2.2.6	Caractérisations électrochimiques	58
2.3	Choix et propriétés des substrats utilisés	60
2.3.1	Silicium (Si)	60
2.3.2	Dioxyde de silicium déposé sur Silicium (Si/SiO ₂)	61
2.3.2	Titane (Ti)	61
2.3.4	Aluminium (Al)	61
2.3.5	Préparation des substrats	61
2.4	Conclusion chapitre 2	62

CHAPITRE 3 : EFFETS DU DOPAGE ET DE LA STRUCTURE CRISTALLINE SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES MINCES DE VO₂ DÉPOSÉES SUR Si/SiO₂. 63

3.1	Dépôts de VO ₂ dopé au chrome par PLD	64
3.2	Effets du dopage et de la qualité cristalline sur les propriétés des couches minces de Cr _x V _{1-x} O ₂ déposées par système mono-cible.	65
3.2.1	Épaisseur de la couche mince (MEB)	65
3.2.2	Caractérisation de la composition chimique (XPS)	66
3.2.3	Caractérisation électrique : mesure quatre pointes de la résistivité	69
3.2.4	Caractérisations morphologiques	70
3.2.5	Caractérisations structurales	74
3.3	Effets du dopage et de la qualité cristalline sur les propriétés des couches minces de Cr _x V _{1-x} O ₂ déposées par système multi-cibles.	77

3.3.1	Étapes préliminaires	77
3.3.2	Caractérisation de la composition chimique (XPS)	83
3.3.3	Caractérisation électrique : mesure quatre pointes de la résistivité	84
3.3.4	Caractérisations morphologiques	87
3.3.5	Caractérisations structurales	92
3.4	Conclusion chapitre 3	94

**CHAPITRE 4 : EFFET DU DOPAGE SUR LES PERFORMANCES
ÉLECTROCHIMIQUES DES COUCHES MINCES DE VO₂ DÉPOSÉES SUR
TITANE 97**

4.1	Élaboration de films de VO ₂ dopé au chrome sur des substrats de titane par système mono-cible	97
4.1.1	Caractérisations optiques (FT-IR)	98
4.1.2	Caractérisations morphologiques (MEB)	99
4.1.3	Caractérisations structurales	101
4.1.4	Caractérisations électrochimiques	102
4.2	Élaboration de films de VO ₂ dopé au chrome sur des substrats de titane par système multi-cibles	107
4.2.1	Caractérisations morphologiques (MEB)	107
4.2.2	Caractérisations structurales	109
4.3	Conclusion chapitre 4	110

**CHAPITRE 5 : CONDITIONS OPTIMALES DE STABILISATION DES PHASES
MÉTASTABLES DE VO₂ 113**

5.1	Stabilisation de VO ₂ (M2) sur des substrats de titane par système mono-cible	113
5.1.1	Optimisation des paramètres de dépôt dans la recherche de VO ₂ (M2)	113
5.1.2	Caractérisations structurales (XRD)	115
5.2	Caractérisations électrochimiques de VO ₂ (M2) sur des substrats de titane par système mono-cible	117
5.3	Conclusion chapitre 5	119

CHAPITRE 6 : CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	121
BIBLIOGRAPHIE	125
ANNEXE	131

LISTE DES FIGURES

- Fig 1.1 : Transitions de phase du VO₂ en fonction de la température et des contraintes [18].
- Fig 1.2 : Structure cristalline des principaux polymorphes de VO₂ [18].
- Fig 1.3 : Structure cristalline des principaux polymorphes de VO₂ [18].
- Fig 1.4 : Diagramme pression-température du VO₂ et diagramme de phases du VO₂ en fonction de la teneur en chrome (Cr_xV_{1-x}O₂) et de la température [21].
- Fig 1.5 : Split de bande électronique *d* dû au champ cristallin et leurs orbitales.
- Fig 1.6 : Structure de bande pour les phases (a) tétragonale et (b) monoclinique.
- Fig 1.7 : Propriétés électriques et thermiques des couches minces de VO₂ déposées sur SiO₂ à différentes *P*_{O₂} en fonction de la température [30].
- Fig 1.8 : Mesures de transmittance (haut) et de réflectance (bas) pour des épaisseurs de VO₂ différentes et à deux températures différentes [33].
- Fig 1.9 : Relation de dispersion lors d'une transition de type Peierls [19].
- Fig 1.10 : Diagramme de phases composition-température pour un dopage « *p* » obtenu par l'équipe de Strelcov [22].
- Fig 1.11 : Illustration du principe de fonctionnement de base d'une batterie Li-ion.
- Fig 1.12 : Web of Science records (26 mai 2021) sur les oxydes de vanadium utilisés comme matériaux d'électrode de batterie (a), ainsi que sur les phases de dioxyde de vanadium utilisées comme matériaux d'électrodes de batterie (b).
- Fig 1.13 : Profils de charge-décharge galvanostatique des électrodes VO₂-ATO, NPs de VO₂ et couche mince de VO₂ à un taux de courant de 100 mA g⁻¹ [69]
- Fig 1.14 : Courbe de tension-capacité calculée pour l'adsorption de Li, Mg, et Al sur une nano-feuille de V₂O₅ pure et dopée au titane [70].
- Fig 2.1 : Schéma de principe du dispositif PLD.
- Fig 2.2 : Figure 2.2 : Modes de croissance des couches minces en PLD : (a) Frank-Van der Merwe, (b) Volmer-Weber, (c) Stranski-Kastanov et (d) « Step flow » [49].
- Fig 2.3 : PLD double faisceau (a) symétrique et (b) asymétrique [49].

Fig 2.4 : Exemple de la présence de gouttelettes sur 1 cm^2 par PLD double faisceau (gauche) et PLD simple faisceau (b). Image réalisée par Sébastien Frenkel (INRS).

Fig 2.5 : Représentation schématique de la loi de Bragg pour des mesures XRD.

Fig 2.6 : Configuration $\theta/2\theta$ pour des mesures XRD.

Fig 2.7 : Principe de fonctionnement de l'AFM.

Fig 2.8 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Figure 2.9 : Schéma de principe du XPS.

Fig 2.10 : Schéma de principe de la mesure 4 pointes en ligne.

Fig 2.11 : Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.

Figure 2.12 : Montage d'une pile bouton.

Figure 2.13 : Cycles de charge/décharge présentés sous la forme d'un diagramme potentiel-capacité [67].

Fig 2.14 : Courbe de voltampérométrie cyclique typique d'une batterie présentée sous la forme d'un diagramme courant-potentiel [67].

Fig 3.1 : Image MEB de la section transverse d'une couche de VO_2 sur Si/SiO_2 pour un dépôt de 36k pulses à 500°C , 16 mTorr et $3 \text{ J}/\text{cm}^2$.

Fig 3.2 : Analyse des pics $\text{Cr } 2p_{1/2}$ et $\text{Cr } 2p_{3/2}$ des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 : cible dopée 5% (gauche) et 10% (droite).

Fig 3.3 : Spectres XPS du pic $\text{V } 2p_{3/2}$ des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 .

Fig 3.4 : Résistivité en fonction de la température pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 5$ et 10%) sur Si/SiO_2 .

Fig 3.5 : Images AFM de la topographie de la surface au centre des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 pour un dopage égal à 0% (haut gauche), 5% (haut droit) et 10% (bas).

Fig 3.6 : Images MEB de la section transverse d'un dépôt de couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 pour un dopage égal à 0% (haut gauche), 5% (haut droit) et 10% (bas).

Fig 3.7 : Réflectométrie des rayons-X des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ déposées sur Si.

Fig 3.8 : Image MEB de l'épaisseur d'un dépôt de couche épaisse de VO_2 sur Si. Réalisé par Wenqiang Xiang (INRS).

Fig 3.9 : Patron de diffraction des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2

Fig 3.10 : Patron de diffraction réalisé entre 26 et 30° pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2

Fig 3.11 : Patron de diffraction réalisé entre 26 et 30° pour une couche mince (140 nm) de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 .

Fig 3.12 : Épaisseur des films pour 12.000 tirs sur une cible de V (gauche) et de Cr (droite).

Fig 3.13 : Résistivité en fonction de la température pour des couches minces de VO_2 sur Si/SiO_2 de façon mono-cible et multi-cibles.

Fig 3.14 : Images AFM de la topographie de la surface au centre des couches minces de VO_2 sur Si/SiO_2 déposées de façon mono-cible (gauche) et multi-cibles (droite).

Fig 3.15 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces de VO_2 sur Si/SiO_2 déposées de façon mono-cible (gauche) et multi-cibles (droite).

Fig 3.16 : Résistivité en fonction de la température pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ à 13%) sur Si/SiO_2 .

Fig 3.17 : Comparaison du contraste de résistivité (haut gauche), de la température de transition (haut droite) et de la largeur d'hystérésis (bas) pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ à 13%) sur Si/SiO_2 réalisées à l'INRS et à l'IRCER.

Fig 3.18 : Images AFM de la topographie de surface au centre des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 avec plusieurs taux de dopage de 1 à 10% (de gauche à droite et de haut en bas).

Fig 3.19 : Comparaison de la rugosité R_q (gauche) et de la hauteur des grains R_z (droite) pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ à 13%) sur Si/SiO_2 réalisées à l'INRS et à l'IRCER.

Fig 3.20 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 avec plusieurs taux de dopage de 1 à 10% (de gauche à droite et de haut en bas).

Fig 3.21 : Patron de diffraction pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 .

Figure 3.22 : Spectres Raman des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 .

Fig 4.1 : Réflectance à 8 μm en fonction de la température des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 5$ et 10%) déposées sur titane.

Fig 4.2 : Image MEB ($\times 9500$) de la surface d'une couche mince de VO_2 sur titane.

Fig 4.3 : Images MEB de la surface des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur titane pour un dopage égal à 0% (haut gauche), 5% (haut droite) et 10% (bas).

Fig 4.4 : Patron de diffraction pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur titane.

Fig 4.5 : Seconde décharge des cycles galvanostatiques des échantillons de 50, 100 et 150 nm de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 5$ et 10%).

Fig 4.6 : Cycles de charge/décharge (gauche) et cyclabilité des couches minces (100 nm) de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ (droite).

Fig 4.7 : Images MEB de la surface des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur titane pour un dopage allant de 0% à 10% (de gauche à droite et de bas en haut).

Fig 4.8 : Patron de diffraction pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur titane.

Fig 5.1 : Patrons de diffraction de (a) VO_2 (M1), (b) VO_2 dopé au chrome (M2), (c-e) pics préférentiels M1 (011), (g-h, j-k) pics préférentiels M2 (-201/201, (f) pic préférentiels T (-201/201) et (i) phase M^* en fonction de la pression d'oxygène et du pourcentage de dopant [13].

Fig 5.2 : Patrons de diffraction des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 5\%$) pour différentes pressions d'oxygène et différentes températures sur titane

Fig 5.3 : Patron de diffraction d'un substrat de titane (bleu) et d'une couche mince de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 5\%$) sur titane pour $P_{\text{O}_2} = 15$ mTorr et $T = 400$ °C.

Fig 5.4 : Cycles de charge/décharge (gauche) et cyclabilité des couches minces de VO_2 (M2) dopé au chrome 5% à 22 mTorr (rouge) et 15 mTorr (noir) sur titane (droite).

Fig 5.5 : Cycles de charge/décharge des couches minces de VO_2 (M1) obtenues par Lübke et al. [67].

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Température de transition de différents oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal.

Tableau 1.2: Phases connues de VO₂ en tant que matériau d'électrode : étudiées théoriquement et expérimentalement (jaune), expérimentalement (vert) et jamais étudiées (bleu). Réalisé par Daniel Koch (INRS).

Tableau 1.3 : Tensions théoriques moyennes pour différentes phases de VO₂ en cours de décharge avec et sans dopage au chrome.

Tableau 3.1 : Conditions de dépôt du VO₂ pur et dopé par PLD simple faisceau (INRS et IRCER).

Tableau 3.2 – Proportion de chrome relative au vanadium pour des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ sur Si/SiO₂.

Tableau 3.3 : Proportion des états de valence du vanadium des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ sur Si/SiO₂.

Tableau 3.4 : Rapport de résistivités ($\Delta\rho$) à 25 et 100 °C, température de transition (T_{up}) du cycle de chauffage, température de transition (T_{Down}) pour le cycle de refroidissement, température de transition T_{IMT} et largeur de l'hystérésis (ΔH) pour des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ sur Si/SiO₂.

Tableau 3.5 : Détermination théorique du pourcentage de chrome dans les couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ de 150 nm.

Tableau 3.6 : Rapport de résistivités ($\Delta\rho$) entre 25 et 100 °C, température de transition (T_{Up}) pour le cycle de chauffage, température de transition (T_{Down}) pour le cycle de refroidissement, température de transition (T_{IMT}) et largeur de l'hystérésis (ΔH) pour des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ sur Si/SiO₂.

Tableau 3.7 : Angle critique, masse volumique et masse des films de 100 nm de Cr_xV_{1-x}O₂.

Tableau 3.8 : Principaux modes Raman et phase associée au dopage.

Tableau 4.1 : Température de transition des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ sur titane.

Tableau 4.2 : Conditions appliquées pour les expériences de cyclage galvanostatique en fonction de l'épaisseur de la couche mince.

Tableau 4.3 : Taille des cristallites (011) calculée en fonction du dopage.

Tableau 5.1: Conditions de dépôt pour notre optimisation de paramètres dans la recherche de phases métastables de VO₂ sur titane.

Tableau 5.2 : Phases répertoriées du VO₂ en fonction de la pression d'oxygène et de la température du dépôt.

Tableau 5.3 : Conditions appliquées pour les expériences de cyclage galvanostatique en fonction de l'épaisseur de la couche mince.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Généralités

Cette maîtrise se déroule dans le cadre d'une bi-diplomation entre la France et le Canada. Le projet est axé sur deux grands axes répartis en deux stages distincts dans des laboratoires différents.

La première partie de cette maîtrise est un stage de recherche de 9 mois au sein du Laboratoire de Micro et Nanofabrication (LMN). Ce laboratoire, situé à Varennes, est rattaché au centre Énergie Matériaux et Télécommunications de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS). Le superviseur de cette maîtrise au Québec est le professeur Mohamed Chaker, directeur du LMN. Ses domaines de recherche sont les plasmas appliqués aux nanotechnologies, la microfabrication et la nanofabrication. Cette partie du projet est axée sur la synthèse par ablation laser, la caractérisation et les tests électrochimiques de couches minces de VO₂ pur et de VO₂ dopé au chrome, en configuration mono-cible, avec pour application la fabrication d'électrodes de batteries au lithium.

La seconde partie de ce cursus se déroule en France, durant 5 mois, à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) à Limoges, avec pour superviseurs les professeurs Corinne Champeaux et Frédéric Dumas-Bouchiat. Leurs domaines de recherche sont la conception et l'optimisation de procédés plasmas et lasers et plus particulièrement la synthèse de films minces et de nanostructures. Cette partie du projet, complémentaire à la précédente, se focalisera sur l'élaboration d'électrodes, par des couches minces de VO₂ et de VO₂ dopé au chrome, déposées par ablation laser en configuration multi-cibles. Cette configuration permettra d'accéder de façon plus flexible à différents taux de dopage.

Le chapitre 1 de ce mémoire est une introduction au projet. Elle met en avant le contexte de l'étude, le fonctionnement d'une batterie et fait un bref état de l'art sur les oxydes de vanadium, et plus particulièrement le dioxyde de vanadium. Le chapitre 2 présente les techniques expérimentales utilisées tout au long de ce projet. Ces techniques vont du procédé de dépôt par ablation laser, aux caractérisations physiques ou électrochimiques des échantillons. Le chapitre 3 est dédié à la réalisation de dioxyde de vanadium pur et dopé et aux effets du dopage au chrome sur les propriétés de ces couches minces. Le chapitre 4 traite de l'effet du dopage au chrome sur les performances électrochimiques des couches minces de VO₂ déposées sur titane. Le chapitre 5 est axé sur la synthèse de phases métastables du dioxyde de vanadium

par dopage au chrome et aux performances liées à ces polymorphes. Pour finir, le chapitre 6 vient conclure ce mémoire tout en proposant plusieurs perspectives intéressantes.

1.2 Les oxydes de vanadium

1.2.1 Le vanadium et ses différents oxydes

Le vanadium (V) est l'élément chimique de numéro atomiques 23. C'est un métal rare, dur et ductile principalement utilisé dans les alliages. Il appartient au cinquième groupe et à la quatrième période du tableau périodique des éléments. Sa configuration électronique est $[\text{Ar}]3d^34s^2$.

On retrouve plusieurs formes oxydées de cet élément. Les oxydes de vanadium présentent une large gamme de formes cristallines avec une composition spécifique pour chacune. Certains oxydes de vanadium sont métalliques (V_7O_{13}), d'autres sont isolants (V_2O_5) et un grand nombre d'entre eux présente une transition isolant-métal à une température donnée (V_3O_5 , VO_2 , V_4O_7 , V_2O_3 ...). Ces transitions peuvent s'effectuer sous différents stimuli externes (en appliquant une température, un courant ou encore une pression...), et s'accompagner ou non d'une transition structurale. Les températures de transition caractéristiques pour chaque oxyde sont données dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Température de transition de différents oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal.

Oxyde	Température de transition (K)
V_3O_5	430
VO_2	341
V_4O_7	250
V_6O_{11}	177
V_2O_3	165
V_5O_9	135
VO	126
V_8O_{15}	70

1.2.2 Caractéristiques générales du VO₂

Le dioxyde de vanadium est un matériau très étudié dans la littérature. Il a été découvert il y a plus de 50 ans par F. J. Morin [11]. Lorsque l'on effectue une recherche sur le VO₂ sur « Google Scholar », il n'en ressort pas moins de 230 000 résultats (en 2023).

En effet, c'est un matériau qui possède une température de transition de phase proche de la température ambiante : $T_{IMT} \approx 68^\circ\text{C}$ [11, 12]. De plus, cette transition induit de grandes variations des propriétés optiques et électriques. Le VO₂ se conduit en semi-conducteur à température ambiante dans sa phase monoclinique (M) et en métal dans sa phase tétragonale (R) pour une température supérieure à sa température de transition. Pour ce qui est des propriétés optiques, il est transparent dans le domaine infrarouge à basse température et opaque et réfléchissant dans le même domaine à haute température. Cette transition de phase peut être activée grâce à de nombreux phénomènes thermiques, électriques [14], optiques [15], mécaniques [16], ou par haute pression [17] (Fig 1.1).

Deux autres phases intermédiaires peuvent être observées sous l'action d'une contrainte mécanique ou un dopage au chrome : une seconde phase monoclinique (M2) et une phase triclinique (T) [13].

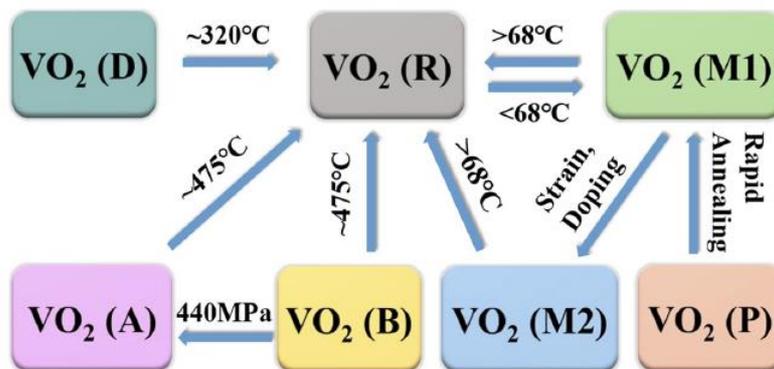


Figure 1.1 : Transitions de phase du VO₂ en fonction de la température et des contraintes [18].

1.2.3 Structure cristallographique du VO₂

Le dioxyde de vanadium existe en plusieurs phases. Les plus connues et les plus citées sont celles présentées à la Fig 1.2 : la VO₂ (M), VO₂ (R), VO₂ (A), VO₂ (B), VO₂ (C), VO₂ (D) et VO₂ (P) [18].

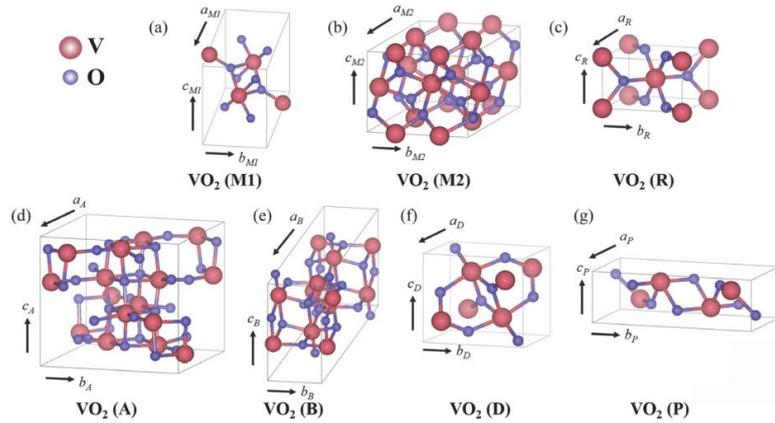


Figure 1.2 : Structure cristalline des principaux polymorphes de VO₂ [18].

Cependant, elles n'ont pas toutes un intérêt pour l'application visée dans le cadre de notre travail. Nous nous limiterons donc uniquement aux phases mises en évidence dans notre projet, à savoir les phases M1, M2, T et R.

Au-dessus de la température de transition d'isolant à métal, le matériau se comporte comme un conducteur. Sa structure cristalline devient tétragonale (R) dont le groupe d'espace est $P4_2/mnm$. Les paramètres de maille de ce polymorphe sont : $a_R = b_R = 4.55 \text{ \AA}$ et $c_R = 2.85 \text{ \AA}$. Les cations de vanadium forment un réseau quadratique centré, les atomes d'oxygène forment un octaèdre déformé autour d'un atome de vanadium, de telle sorte que quatre distances vanadium-oxygène soient équivalentes dans un plan et deux autres distances soient équivalentes dans le plan perpendiculaire à celui-ci. Les octaèdres partagent le même bord le long de l'axe c formant des chaînes infinies. Ces chaînes ont en commun leurs sommets.

En dessous de la température de transition d'isolant à métal, le matériau se comporte comme un isolant. Sa structure cristalline est monoclinique (M1), dont le groupe d'espace est $P2_1/c$. Les paramètres de maille sont les suivants : $a_M = 5.75 \text{ \AA}$, $b_M = 4.54 \text{ \AA}$, $c_M = 5.38 \text{ \AA}$ et $\beta = 122.6^\circ$ [20]. Les atomes de vanadium forment des dimères légèrement inclinés par rapport à l'axe c_R . La distance entre ces derniers va alterner entre une distance courte de 2.62 \AA et une distance longue de 3.16 \AA .

Une autre forme cristallographique du dioxyde de vanadium peut être formée à basse température, il s'agit de la phase monoclinique base centrée notée VO₂ (M2) appartenant au groupe d'espace $C2/m$. Les paramètres de maille pour cette phase sont les suivants : $a_{M2} = 9.07 \text{ \AA}$, $b_{M2} = 5.80 \text{ \AA}$, $c_{M2} = 4.53 \text{ \AA}$ et $\beta = 91.88^\circ$ [20]. La moitié des atomes de V dans les coins forment des dimères et ont deux différentes distances V-V tandis que l'autre moitié des atomes

de V dans les centres forment un patron en zigzag et son équidistants. Cependant, ils ne forment pas de liaisons [20, 21].

Il existe une dernière forme intéressante du dioxyde de vanadium qui peut être formée à basse température, dans l'état isolant. Cette forme est la phase triclinique, VO_2 (T) appartenant au groupe d'espace $P2/m$. Les paramètres de maille pour cette phase sont les suivants : $a_T \approx a_{MI}$, $b_T \approx b_{MI}$, $c_T \approx c_{MI}$ et $\alpha_T = 91^\circ$, $\beta_T \approx 122^\circ \approx \beta_{MI}$, $\gamma_T \approx 90^\circ$ [20]. La différence entre la phase M2 et la phase T est que la chaîne dimérisée est inclinée et que les ions V en zigzag non dimérisés et équidistants pour la phase M2 sont dimérisés pour la phase T (Fig 1.3) [20, 21].

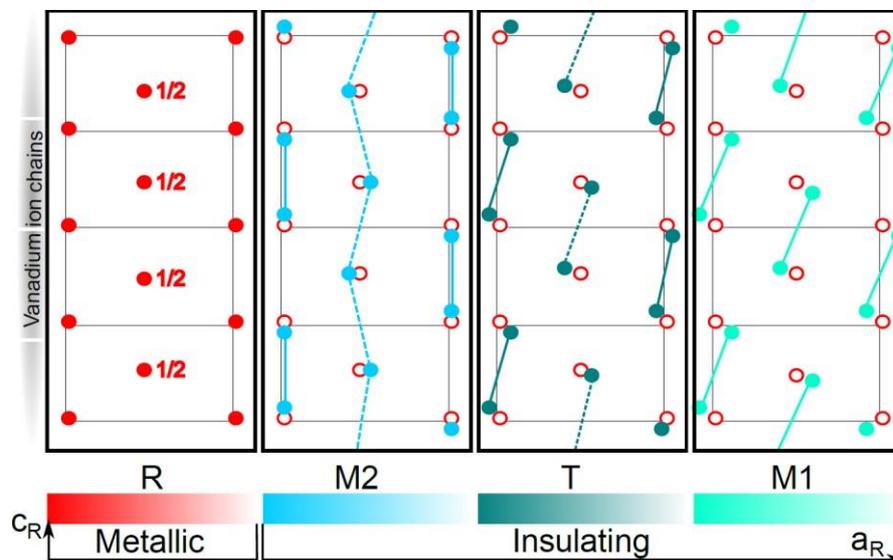


Figure 1.3 : Structures cristallographiques des phases R, M2, T et M1 suivant les axes c et a [20].

Ces phases (M2 et T) sont généralement obtenues lorsque des contraintes (pression ou température) sont appliquées lors de la croissance du film ou encore lorsque le dioxyde de vanadium est dopé avec certains éléments tels que le chrome [13], ou encore l'aluminium [22] (Fig 1.4).

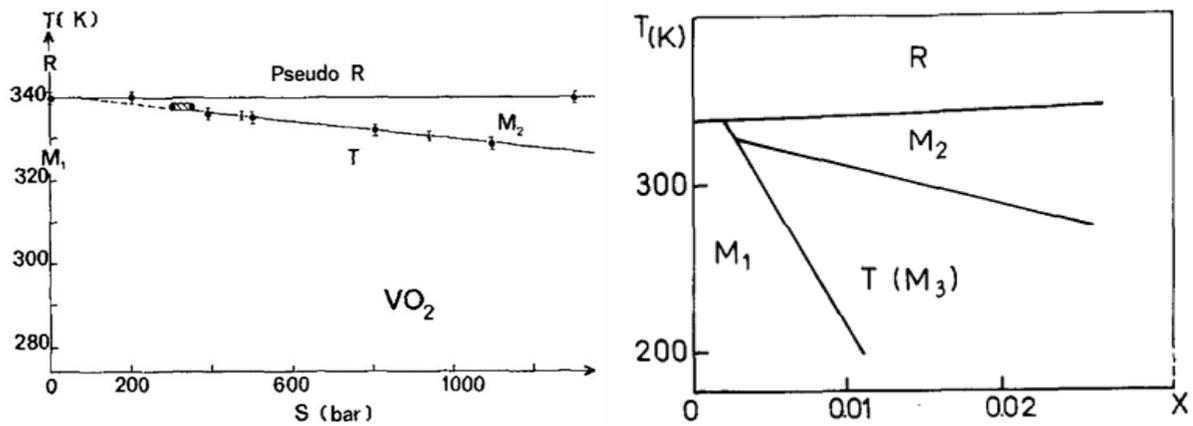


Figure 1.4 : Diagramme pression-température du VO₂ et diagramme de phases du VO₂ en fonction de la teneur en chrome (Cr_xV_{1-x}O₂) et de la température [21].

Sur ces figures, nous voyons qu'il est possible, à température ambiante (300 K) d'obtenir différentes phases de VO₂ pour différents pourcentages de dopant.

1.2.4 Structure de bande du VO₂

Au voisinage de la température de transition, le changement de structure du VO₂ s'accompagne d'un changement de structure de bande. A basse température, pour l'état isolant, il existe un gap (0.6 eV), dû à l'existence de liaisons V-V inclinées dans la structure monoclinique [24, 25]. Ces liaisons ne permettent pas le recouvrement des orbitales, d'où le caractère semi-conducteur du matériau. Lorsque la température dépasse la température de transition, la structure devient tétragonale. Dans cette phase rutile, le réalignement des atomes de vanadium entraîne également un réalignement des octaèdres VO₆ [26, 27]. Ces modifications ont pour conséquence directe la suppression du gap, d'où le caractère conducteur du matériau (Fig 1.8). Dans cette structure, les électrons de la bande de valence peuvent se déplacer dans la bande de conduction, ce qui permet l'apparition de paires électron-trou.

Des explications quantitatives ont été données par Goodenough [28]. Dans la structure rutile, le niveau *d* des ions vanadium est divisé en un niveau liant *t_{2g}* et un niveau anti-liant *e_g* (Fig 1.5 et 1.6). Le champ cristallin de la structure quadratique divise le multiplet *t_{2g}* en un état *a_{1g}* (*d_{||}*) et un doublet *e^π_g* (*π^{*}*). L'orbitale *a_{1g}* est dirigée le long de l'axe *c*. Dans la phase monoclinique, la dimérisation et l'inclinaison des paires V-V viennent diviser la bande *a_{1g}* en une combinaison d'une liaison de basse énergie et d'une anti-liante de plus haute énergie. Ces dernières viennent aussi décaler l'état anti-liant *e^π_g* vers des énergies plus hautes et augmenter le chevauchement avec les états de l'oxygène.

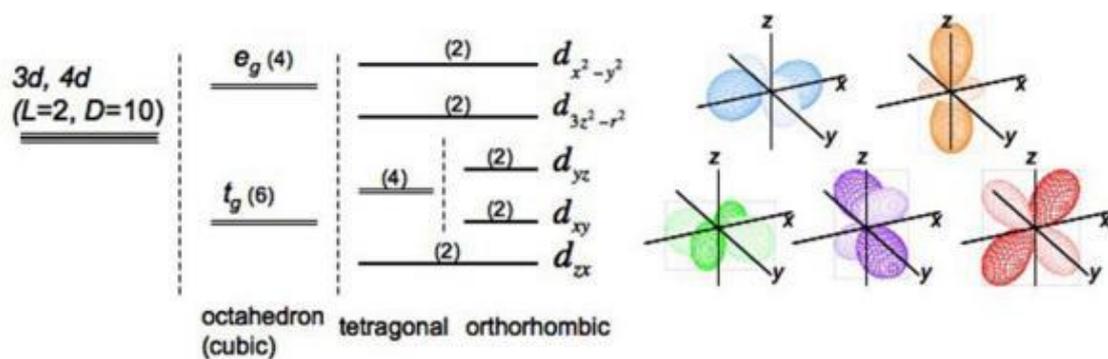


Figure 1.5 : Split de bande électronique d dû au champ cristallin et leurs orbitales.

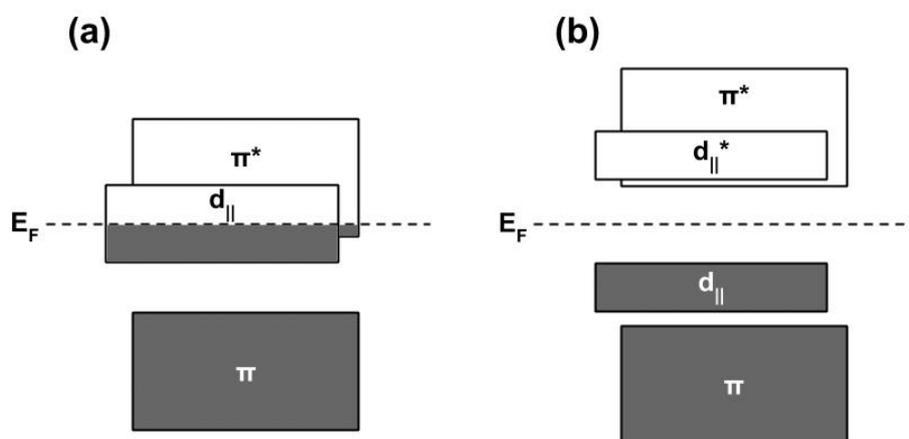


Figure 1.6 : Structure de bande pour les phases (a) conductrice et (b) semi-conductrice.

1.2.5 Les propriétés électriques et optiques du VO_2

La transition de phase métal-isolant autour de 68°C s'accompagne d'un changement des propriétés électriques du matériau. Le changement de résistivité entre la phase monoclinique isolante et la phase rutile métallique peut atteindre plusieurs ordres de grandeur (Fig 1.7) [29]. Il est généralement déterminé par :

Équation 1.1 – Variation de la résistivité entre état isolant et état métallique

$$\Delta\rho = \log \frac{\rho_{20\text{C}}}{\rho_{100\text{C}}}$$

Les propriétés thermiques de cette transition, en fonction du cycle de chauffage et de refroidissement peuvent aussi être déterminées par :

Équation 1.2 – Dérivée du logarithme de la résistivité par rapport à la température

$$\frac{d(\log(\rho))}{dT}$$

Finalement, la largeur d’hystérésis entre la température de transition en cycle de chauffage et en cycle de refroidissement peut être étudiée :

Équation 1.3 : Largeur d’hystérésis thermique du matériau

$$\Delta H = T_{Up} - T_{Down}$$

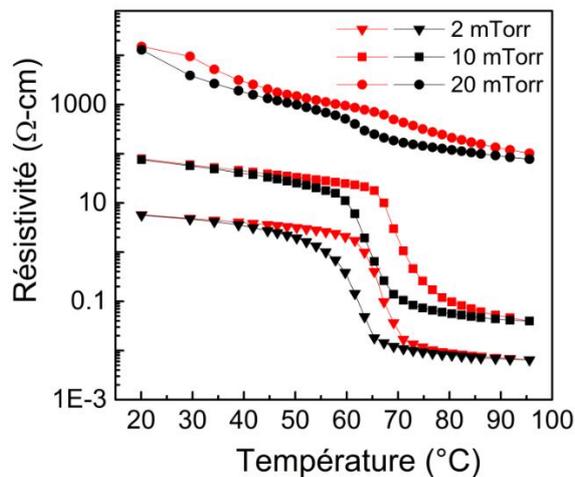


Figure 1.7 : Propriétés électriques et thermiques des couches minces de VO₂ déposées sur SiO₂ à différentes P_{O2} en fonction de la température [30].

La deuxième variation importante est la variation des propriétés optiques. On observe une modification de la réflectance, de la transmittance [31] et de l’émissivité en fonction de la température (Fig 1.8) [32]. Cette modification des propriétés optiques se produit exclusivement dans le domaine de l’infrarouge. En effet, à basse température et dans l’infrarouge, le dioxyde

de vanadium est transparent. Dans la même gamme de longueurs d'onde, à haute température, le matériau devient opaque et réfléchissant.

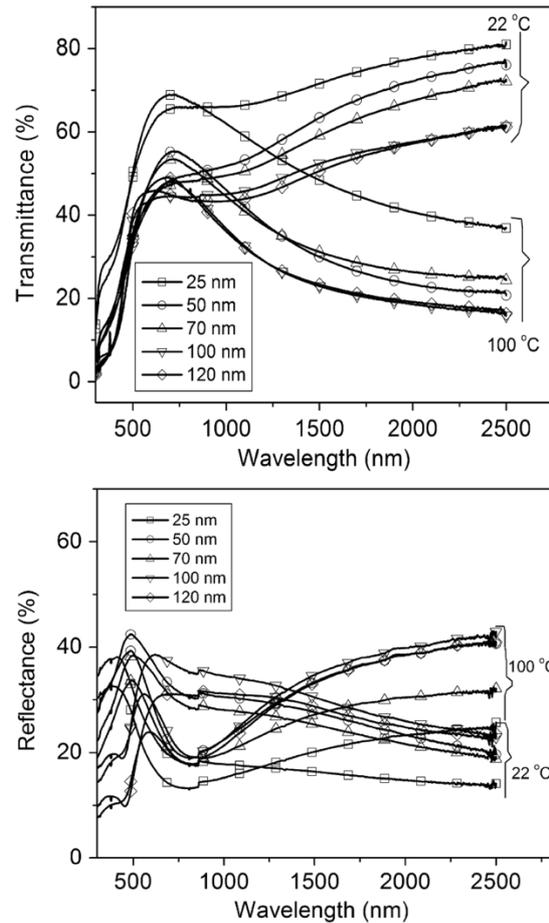


Figure 1.8 : Mesures de transmittance (haut) et de réflectance (bas) pour des épaisseurs de VO₂ différentes et à deux températures différentes [33].

De nombreux paramètres différents peuvent influencer les propriétés physiques du dioxyde de vanadium :

- La pression d'oxygène durant le dépôt peut influencer les propriétés électriques du matériau en induisant une dérive sur les valeurs de résistivité des états conducteurs et isolants (Fig 1.9).
- Le dopage du VO₂ par divers éléments permet alors de moduler la valeur de T_{MIT} , le contraste de résistivité $\Delta\rho$, de transmission dans l'infrarouge ΔA , la largeur d'hystérésis ΔH , la netteté de la transition de phase ΔT ou encore l'apparition de phases métastables (M2 ou T),
- L'épaisseur des films de VO₂ joue sur la température de transition [34],

- L'incorporation d'une étape de recuit modifie l'émissivité à basse température et la variation de résistivité entre l'état métallique et l'état isolant [35],
- La rugosité de surface provoque une dispersion de la lumière qui diffuse dans plusieurs directions de l'espace [36].

1.2.6 La transition métal-isolant (MIT)

A ce jour, deux théories tentent d'expliquer le mécanisme de la transition métal-isolant du dioxyde de vanadium :

La première est la transition de Mott. Elle se produit dans des métaux de transition possédant des électrons de type d ou f proches du niveau de Fermi. Elle est à l'origine du caractère isolant à basse température [37]. En dessous de 68 °C, en raison du potentiel coulombien attractif ou répulsif entre deux sites, les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau cristallin, ce qui empêche le mouvement des électrons et donc le transport de charges [38]. Pour qu'un électron puisse sortir de son site, une certaine énergie est requise (par le chauffage dans notre cas) afin de vaincre l'énergie coulombienne attractive. Une quantité non négligeable d'électrons aura une quantité d'énergie suffisante pour quitter son site et induire un trou. Ces électrons deviennent alors des électrons libres conducteurs. Lorsque la densité de charges atteint une certaine valeur critique, l'interaction électron-trou devient négligeable par rapport à celle des électrons, ce qui provoque une transition vers un état métallique.

La transition de Peierls elle, est une transition qui se produit dans un cristal quasi unidimensionnel (matériau 3D où les atomes forment une chaîne unidimensionnelle responsable de la conductivité). Dans ce cas précis, le matériau ne peut présenter un comportement métallique à basse température car la distorsion du réseau est plus favorable énergétiquement, ce qui le rend isolant. L'apparition de ce type de transition nécessite une corrélation entre le niveau de Fermi et la structure de la maille, de telle sorte qu'une légère déformation de la maille fasse apparaître uniquement des bandes vides ou remplies [39, 40]. Au-dessus de la température de transition, les atomes sont tous espacés avec un même paramètre a . Une fois la température inférieure à la température de transition, une dimérisation se produit et la périodicité double ($2a$) à cause des interactions phonons-électrons dans la bande de conduction. Lorsque la périodicité double, la zone de Brillouin se décale à l'emplacement du dernier état plein ($\pi/2a$). L'état rempli se déplace vers une énergie plus faible alors que l'état vide se déplace vers une énergie plus haute. Ce phénomène induit alors un gap dans la relation

de dispersion au niveau de l'énergie de Fermi (Fig 1.9). Le système gagne de l'énergie électronique au détriment de l'énergie élastique. Dans cette transition, le gap disparaît en appliquant une distorsion au réseau qui facilite le recouvrement des orbitales.

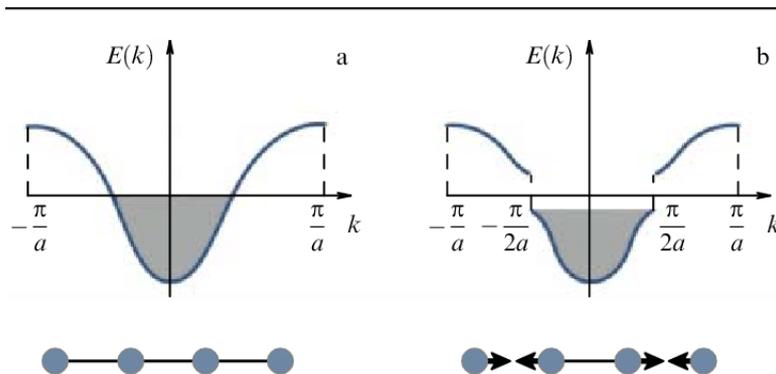


Figure 1.9 : Relation de dispersion lors d'une transition de type Peierls [19].

1.3 La synthèse du VO₂

1.3.1 Méthodes de synthèse

Dans la majorité des cas, la synthèse du VO₂ se fait sous forme de couche mince. Cependant, les nombreuses applications récentes ont mené à une synthèse du VO₂ sous différentes formes : nanoparticules [41], nanofils [42], nanotiges [43], nanoplaquettes [44] ...

Il existe de nombreuses méthodes afin de synthétiser des couches minces de dioxyde de vanadium :

La pulvérisation cathodique est une technique dans laquelle des particules sont arrachées à une cathode par bombardement ionique issu d'un plasma, dans une atmosphère raréfiée [45]. C'est une technique qui autorise la synthèse d'un oxyde de vanadium à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une cible sur un substrat.

L'évaporation par faisceau d'électrons est une forme de dépôt physique en phase gazeuse, plus spécifiquement d'évaporation sous vide, dans laquelle une anode cible sous vide poussé est bombardée par un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons. Le faisceau d'électrons chauffe localement la cible, dont la matière (atomes ou molécules) se vaporise et condense sous forme de couche mince sur le substrat (et les parois de la chambre à vide).

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé où le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. En utilisant différents flux de précurseurs et une bonne température de dépôt, il est possible d'obtenir la phase souhaitée [47].

Pour la **méthode sol-gel**, la couche mince de dioxyde de vanadium est obtenue par mélange d'une poudre métallique contenant du vanadium ainsi que de l'eau oxygénée [48]. La solution obtenue est alors chauffée afin d'obtenir un gel. Ce gel est alors déposé sur un substrat et recuit dans un four à des températures élevées (environ 800 °C).

Enfin, il est possible de synthétiser des couches minces de dioxyde de vanadium par **ablation laser (PLD)** [49]. Dans cette méthode, un laser impulsionnel vient pulvériser une cible de vanadium ou d'oxyde de vanadium créant alors un panache de plasma qui fournit le flux de matière nécessaire pour la croissance du film. Les avantages de cette méthode sont nombreux. Il est possible de faire croître des films polycristallins, épitaxiés, et même des nanoparticules. Enfin, l'avantage principal de cette méthode est de permettre un très bon contrôle de la stoechiométrie.

1.3.2 Domaine d'applications

Le dioxyde de vanadium est actuellement étudié pour de nombreuses applications axées sur sa transition métal-isolant proche de la température ambiante. Ces changements brusques de conductivité électrique et optiques, notamment dans le proche infrarouge [50] en font un matériau aux applications multiples telles que les dispositifs de mémoire [51,52], les fenêtres intelligentes thermochromiques [53], les détecteurs de gaz [54], les transistors à effet de champ [55], la régulation thermique [56] ou encore dans notre cas les électrodes pour batteries Li-ion [57, 58].

1.3.3 Le dopage du VO₂

Le dopage du VO₂ est un élément primordial concernant les diverses applications possibles. En effet, bien que sa température de transition soit proche de la température ambiante ($T_{IMT} \approx 68^\circ\text{C}$), celle-ci reste bien trop élevée pour la majorité des applications abordées précédemment. Le dopage du VO₂ par divers éléments permet alors, en ajoutant des petites quantités d'impureté, de moduler facilement et de manière contrôlée la valeur de T_{IMT} , le contraste de

résistivité $\Delta\rho$, de transmission dans l'infrarouge ΔA , la largeur d'hystérésis ΔH , la netteté de la transition de phase ΔT ou encore l'apparition de phases métastables (M2 ou T).

Plusieurs dopages substitutionnels par des éléments métalliques sont possibles et la variation des paramètres cités précédemment dépend alors de la masse et de la valence de l'ion substitué, par rapport à l'ion V^{4+} . Pour des éléments de masse et de valence plus faibles comme le Cr^{3+} , le dopage dit « *p* » cause une augmentation de T_{IMT} et une diminution des autres paramètres [59]. A l'inverse, un dopage dit « *n* » à base d'éléments plus lourds et de valence supérieure comme le W^{6+} causera une diminution de T_{IMT} [58]. Il est aussi possible de trouver dans la littérature des études concernant l'effet du dopage interstitiel par des atomes légers comme l'hydrogène ou le bore [61].

A ce jour, le Cr^{3+} est l'un des éléments permettant le dopage le plus efficace pour l'augmentation de T_{IMT} et la stabilisation de phases métastables [23]. Le dopage substitutionnel utilisant le Cr^{3+} , qui a un état d'oxydation plus faible que le V^{4+} , introduit des trous dans le réseau de VO_2 et augmente légèrement sa température de transition. L'augmentation de T_{IMT} est due à l'amélioration des interactions entre les atomes V induites par le dopage au chrome en raison de l'allongement des dimères V-V, augmentant ainsi la stabilité de la phase isolante (Fig 1.10) [22, 23].

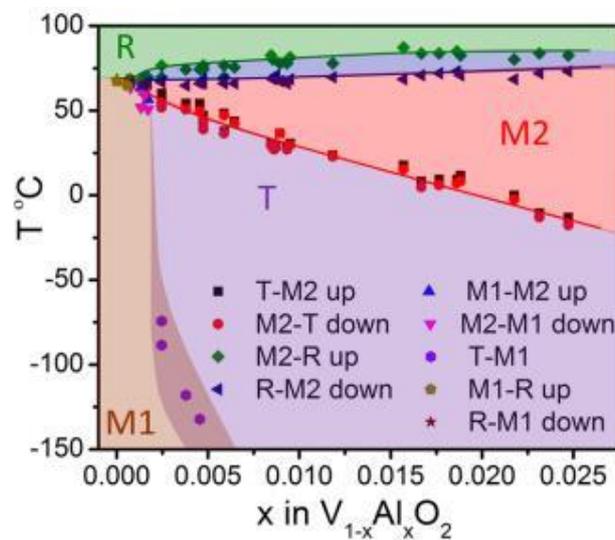


Figure 1.10 : Diagramme de phases composition-température pour un dopage « *p* » obtenu par l'équipe de Strelcov [22].

Cette figure nous montre qu'il est possible, à température ambiante, de synthétiser différentes phases de dioxyde de vanadium pour différentes concentrations de dopant de type « *p* ». Par exemple, pour du VO_2 pur, c'est la phase M1 qui sera prédominante à température ambiante.

Pour des dopages compris entre 0.3 et 1%, ce sera la phase triclinique. Enfin, pour des dopages supérieurs à 1%, notre VO₂ sera sous forme monoclinique M2.

1.4 Principe de fonctionnement d'une batterie Lithium-ion

Le principe de fonctionnement fondamental d'une batterie secondaire est illustré ci-dessous (Fig 1.11).

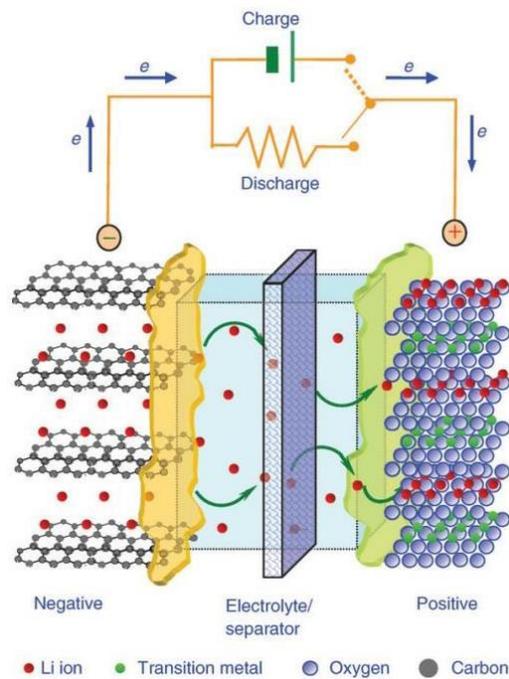


Figure 1.11 : Illustration du principe de fonctionnement de base d'une batterie Li-ion.

Dans ce cas précis, une anode en graphite et une cathode en oxyde de métal de transition sont utilisées. Lors de la décharge, les ions Li⁺ diffusent de l'anode à la cathode à travers l'électrolyte. Les ions sont libérés du graphite et insérés dans l'oxyde, tandis que les électrons du circuit externe peuplent les états précédemment inoccupés du matériau de la cathode [10].

Dans une batterie Li-ion, le processus qui se déroule pendant une décharge est essentiellement une réaction rédox entre un matériau d'anode riche en Li et un matériau de cathode pauvre en Li, où l'oxydation et la réduction sont spatialement séparées et uniquement connectées par un conducteur ionique (électriquement isolant) et un conducteur électrique (ioniquement isolant).

Pour une anode (graphite) et une cathode en oxyde de métal de transition (MO), la forme de la réaction schématique est la suivante :



Cette réaction est liée à une variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG . La tension moyenne V qui peut être atteinte dans une telle cellule est le changement d'énergie libre de Gibbs par charge transférée (entre l'anode et la cathode).

Équation 1.4 – Tension moyenne atteinte dans une cellule

$$V = \frac{\Delta G}{xF}$$

où F est la constante de Faraday

x est la multiplicité de l'ion étudié

G l'énergie de Gibbs.

Lors de la décharge, les cations Li^+ diffusent à travers un électrolyte ioniquement conducteur, de l'anode à la cathode, tandis que le transfert d'électrons s'effectue à travers un conducteur électrique externe. Dans le processus, le matériau d'anode est oxydé, le matériau de cathode réduit et, dans les batteries secondaires, cette réaction rédox est réversible, de sorte à ce que la batterie puisse être rechargée en fournissant de l'énergie via un potentiel électrique externe. En raison de sa bonne réversibilité, la plupart des batteries Li-ion secondaires fonctionnent via un mécanisme de type insertion, ce qui signifie que le Li occupe des sites interstitiels dans les hôtes MO (et graphite) sans provoquer de reconstruction de réseau significative. Selon l'équation ci-dessus, la tension de la cellule dépend de la différence de potentiel chimique de Li dans le matériau de l'anode et de la cathode, ce qui signifie que plus l'insertion de Li dans la cathode est thermodynamiquement favorable par rapport à l'anode, plus la tension résultante est grande. De plus, la quantité de Li transférable entre l'anode et la cathode (x) détermine la capacité de la cellule. Pour cette raison, la plupart des cathodes des batteries Li-ion commerciales sont des oxydes de métaux de transition car ces derniers peuvent souvent se produire dans plusieurs états d'oxydation dans les composés d'oxyde, de sorte que les cations puissent accepter des électrons sans former immédiatement le métal pur sous une rupture de liaison et une réformation sévère. Mais ce choix est aussi judicieux car leurs orbitales d se situent énergétiquement beaucoup plus bas que le niveau orbital s de Li en vrac (ou que les niveaux d'électrons occupés les plus élevés dans tout autre matériau d'anode), provoquant ainsi une grande différence de potentiel chimique

pour les électrons (c'est-à-dire une grande différence dans les niveaux de Fermi) qui joue favorablement dans le changement total du potentiel chimique de Li entre l'anode et la cathode. Un matériau d'électrode réussi ne nécessite pas seulement la capacité d'insérer le Li, mais doit également permettre la distribution rapide de Li dans le matériau, ce qui signifie que les matériaux d'électrode nécessitent, outre des sites interstitiels accommodants, de faibles barrières de diffusion entre ces sites. Une diffusion lente peut inhiber le processus de (dé)charge et affecter négativement les performances de la cellule ou même rendre impossible l'obtention d'une batterie fonctionnelle lorsque, par exemple, la phase Li_xMO utilisée ci-dessus à titre d'exemple ne peut tout simplement pas se former pour des raisons cinétiques.

1.5 État de l'art du VO_2 en tant que matériau d'électrode

1.5.1 Contexte

Les batteries Li-ion (LIB) sont en constante augmentation dans l'industrie mondiale des véhicules électriques concernant la technologie de stockage d'électricité.

Le nombre de véhicules électriques devrait passer de 11 millions de véhicules actuellement à 145-230 millions d'ici la fin de la décennie, ce qui correspond à 7 à 12% du marché automobile mondial [1].

Au-delà des véhicules électriques et de l'électronique grand public, les LIB sont également de plus en plus utilisées pour le stockage d'électricité de réseau, où le déploiement de technologies de conversion d'énergie renouvelable intermittente (solaire ou éolienne) devrait nécessiter un stockage d'électricité à grande échelle à l'avenir. Le stockage d'énergie électrochimique est l'un des segments de marché du stockage en réseau qui connaît la croissance la plus rapide. Les plus grandes installations atteignant actuellement des puissances et des capacités substantielles comparables au stockage d'hydroélectricité par pompage encore dominant, dont le potentiel de croissance est limité par des restrictions topographiques, sa faible efficacité, ainsi que sa faible densité énergétique. Le déploiement croissant de LIB pour les véhicules électriques et le stockage d'électricité de réseau met à rude épreuve la disponibilité d'éléments clés dans les cellules LIB, comme le cobalt, le graphite, et le lithium lui-même [2]. Bien qu'il existe des LIB commerciales avec des cathodes sans cobalt et cobalt-réduites, et bien qu'il existe des LIB commerciales avec des anodes non-graphites disponibles, il n'existe actuellement aucune cellule de batterie secondaire compétitive utilisant un métal de travail autre que le Li. Pourtant,

il a été démontré que les oxydes de vanadium fonctionnent bien avec une variété de métaux de travail différents du Li, comme Al, Na, Mg, K, Ca ou Zn [3-9].

Le vanadium lui-même est également un élément assez abondant (cinquième métal de transition le plus abondant dans la croûte terrestre) et son prix (environ 12 USD/kg) est actuellement comparable à celui d'autres produits pertinents pour les batteries (par exemple le Li_2CO_3 à environ 6 USD/kg), ce qui fait des oxydes de vanadium de bons candidats en tant que matériaux d'électrode.

Il existe un grand nombre de stœchiométries différentes d'oxyde de vanadium et un nombre encore plus grand de phases distinctes. Chaque stœchiométrie a dans la plupart des cas plusieurs polymorphes rapportés différents. Dans la littérature, la stœchiométrie d'oxyde de vanadium la plus fréquemment étudiée pour les électrodes de batterie secondaire est V_2O_5 (Fig 1.12). Alors que les phases V_2O_5 fonctionnent généralement bien en termes de densité d'énergie (capacité multipliée par la tension moyenne), elles manquent souvent de stabilité de cyclage et de capacité de vitesse en raison de leur structure en couches, ce qui les rend sujettes à une détérioration chimio-mécanique pendant le cyclage (décohésion des couches) et limite le sens de diffusion des ions métalliques entre les couches. Une possibilité d'atténuer le problème de stabilité consiste à utiliser des stœchiométries différentes d'oxyde de vanadium, qui ont normalement un rapport O/V inférieur (≤ 2). Comme on peut le voir sur la figure 1.12(a), le VO_2 , tout en étant moins présent que le V_2O_5 dans la littérature, a également été étudié en tant que matériau d'électrode de batterie.

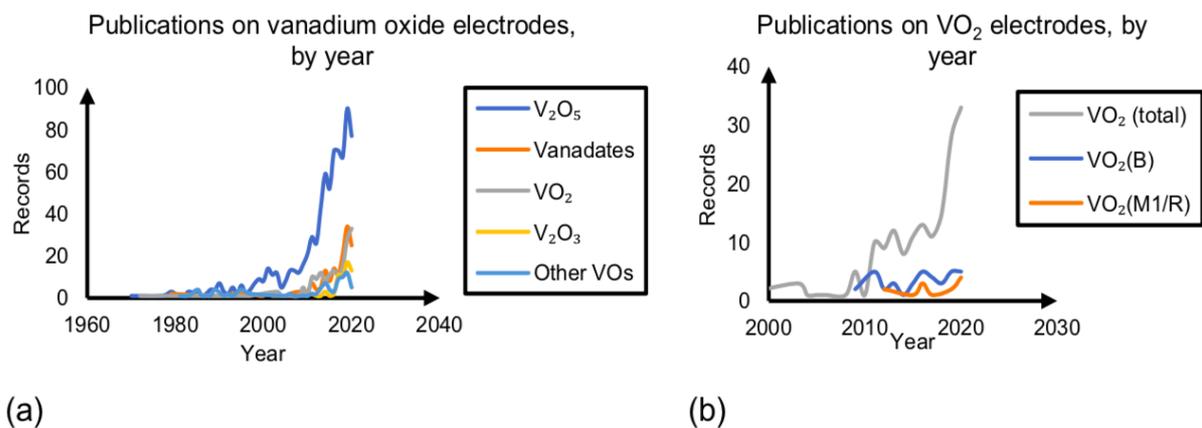


Figure 1.12 : Web of Science records (26 mai 2021) sur les oxydes de vanadium utilisés comme matériaux d'électrode de batterie (a), ainsi que sur les phases de dioxyde de vanadium utilisées comme matériaux d'électrodes de batterie (b).

Une analyse plus détaillée de la littérature révèle une prédominance des phases B- et, dans une moindre mesure, M-/R-VO₂. Au-delà de ces phases, il existe de nombreux autres polymorphes de VO₂ dont seuls quelques-uns ont été étudiés et dont les détails de leur mécanisme de fonctionnement n'ont été que très peu élucidés. Dans l'ensemble, bien qu'il existe des connaissances approfondies sur les performances des polymorphes V₂O₅, le VO₂ a été sous-représenté dans la littérature sur les batteries, le VO₂(B) recevant le plus d'attention, tandis que les rapports expérimentaux et théoriques existants sur le VO₂ en phases M et R suggèrent que ces matériaux pourraient être potentiellement utilisés dans les batteries et, peut-être encore plus important, dans le remplacement des batteries Li-ion (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Phases connues de VO₂ en tant que matériau d'électrode : étudiées théoriquement et expérimentalement (jaune), expérimentalement (vert) et jamais étudiées (bleu). Réalisé par Daniel Koch (INRS).

M1 (<i>P2₁/c</i>)	O
D (<i>P2/c</i>)	M2 (<i>C2/m</i>)
Paramontroseite (<i>Pbnb</i>)	T (<i>P2/m</i>)
A _L (<i>P4₂/ncc</i>)	A _H (<i>I4/m</i>)
R (<i>P4₂mm</i>)	C (<i>I4/mmm</i>)
B (<i>C2/m</i>)	Mx'
P2-Na _x VO ₂ (<i>Pmmn</i>)	Mx''
M1' (<i>P2₁/c</i>)	BCC (<i>Im-3m</i>)
X	...

1.5.2 L'intérêt des couches minces pour les applications de batteries

Dans la plupart des cas, les électrodes LIB sont assemblées à l'aide de nanoparticules du matériau actif dispersé avec des liants et des additifs de carbone conducteur pour améliorer leurs performances. Dans la Fig 4.1, nous pouvons étudier ces performances. Les électrodes sont chargées et le lithium est extrait du matériau de cathode jusqu'à un potentiel de 3.5 V. Elles sont ensuite déchargées (insertion du lithium dans le matériau de cathode) (Fig 1.13).

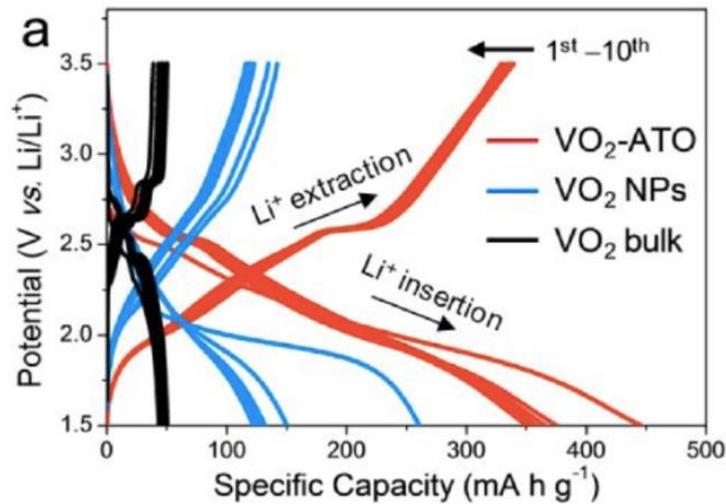


Figure 1.13 : Profils de charge-décharge galvanostatique des électrodes VO₂-ATO, NPs de VO₂ et couche mince de VO₂ à un taux de courant de 100 mA g⁻¹ [69]

Mais ceci complique la comparaison entre performances expérimentales et prédictions théoriques, puisque ces dernières sont basées sur des calculs d'un cristal périodique infini de la matière active (à 0 K). Les réactions secondaires, le nano-dimensionnement, les effets de morphologie, les effets des matériaux conducteurs, ne peuvent donc pas être pris en compte.

Bien que cette approximation soit valide dans la plupart des cas, la comparaison entre la théorie et l'expérience pour des couches minces sans liant ni additifs devrait être plus précise.

La possibilité de synthétiser des films de haute qualité avec un contrôle de la morphologie, de l'épaisseur et de la composition pourrait donc nous aider à mener des recherches expérimentales et théoriques combinées approfondies sur le mécanisme de cyclage du matériau dans le but d'améliorer notre compréhension fondamentale de ce matériau comme électrode de batterie.

1.5.3 L'intérêt du dopage « p » du VO₂ pour les applications de batteries

En règle générale, pendant le cycle de la batterie, les électrons sont transférés vers les états inoccupés les plus bas au minimum de la bande de conduction du matériau d'électrode absorbant les ions métalliques transitoires (Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺...).

Le but du dopage est alors d'introduire des trous et donc de créer des états inoccupés proches de la bande de valence afin d'abaisser le niveau de Fermi du matériau et donc de permettre le transfert d'électrons dans des états plus bas. En effet, le dopage de type « p » au chrome va créer plus d'états V⁵⁺.

D'un point de vue expérimental, ce processus peut affecter directement les performances des batteries en permettant une augmentation de la tension vs Li/Li⁺.

Précédemment, ce phénomène a été mis en avant d'un point de vue théorique. En effet, des études suggèrent que le dopage « p » d'un matériau d'électrode semi-conducteur peut être un bon moyen pour améliorer la tension de ces dernières, ce qui peut être particulièrement intéressant pour des métaux de travail multivalents comme le Mg ou Al, dont le seul frein à leur utilisation aujourd'hui est cette tension plutôt faible (Fig 1.14) [70].

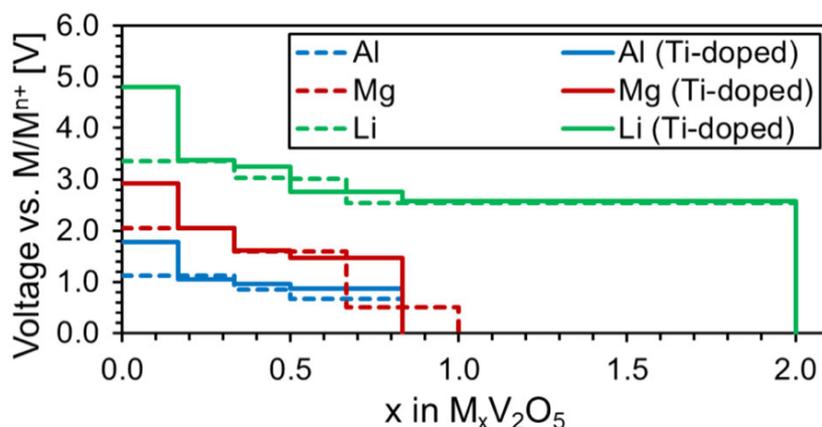


Figure 1.14 : Courbe de tension-capacité calculée pour l'adsorption de Li, Mg, et Al sur une nano-feuille de V₂O₅ pure et dopée au titane [70].

Comme discuté dans le chapitre 1 à la Figure 1.6, le dopage « p » au chrome permet la stabilisation de phases métastables du VO₂. Des simulations préliminaires (DFT) ont été réalisées à l'INRS sur les stœchiométries Li_{0.125}VO₂ (insertion du lithium dans le matériau de cathode en cours) pour des couches minces pures et dopées au chrome, afin d'évaluer l'activité électrochimique de ce matériau d'électrode (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Tensions théoriques moyennes pour différentes phases de VO₂ en cours de décharge avec et sans dopage au chrome. Réalisé par Daniel Koch (INRS).

Phase	Stœchiométrie	Tension, pur [V]	Tension, 12.5% dopé au chrome [V]
M1/T	Li _{0.125} VO ₂	1.33	2.52
R	Li _{0.125} VO ₂	1.80	2.44
M2	Li _{0.125} VO ₂	1.76	2.23

Les simulations appuient la théorie de l'abaissement du niveau de Fermi par le dopage au chrome. En effet, en plus de permettre la formation de phases métastables électrochimiquement actives, le dopage pourrait permettre l'amélioration de la tension des électrodes en début et en cours de décharge.

Un autre point important lié au dopage « *p* » du VO₂ est l'augmentation des températures de transition. Ceci est intéressant pour la stabilisation des phases monocliniques du VO₂ à des températures élevées, ce qui peut éventuellement être le cas pour des batteries Li-ion.

1.6 Objectifs

Dans ce travail, nous nous focalisons sur l'étude du dopage « *p* » des couches minces de VO₂ en tant qu'électrode de batterie Li-ion. Tout au long de cette étude, le dopage au chrome a été choisi afin de permettre l'abaissement du niveau de Fermi du matériau actif mais aussi afin de permettre la synthèse de phases métastables potentiellement actives en tant que cathode de batterie. Ce choix a été appuyé par les précédents travaux réalisés à l'INRS par Aminat Suleiman dans le cadre de son doctorat [13], par les travaux réalisés dans la littérature [30, 60, 61, 76] et les nombreux avantages du dopage sur les propriétés du VO₂ (augmentation de la température de transition...).

Ce travail n'est pas seulement intéressant, il est aussi très novateur. En effet, il n'est pas courant d'utiliser le dopage du VO₂ afin de synthétiser des couches minces utilisées en tant que matériau d'électrode. De plus, à notre connaissance, le VO₂(M2) et le VO₂(T) sont des phases qui n'ont jamais été stabilisées sur des substrats métalliques tel que le titane. Elles n'ont donc jamais été étudiées en tant que matériau d'électrode pour les batteries Li-ion (Tableau 5.1).

1.7 Conclusion chapitre 1

Depuis quelques années, la demande en batteries au lithium ne cesse d'augmenter avec l'essor des véhicules électriques. Cependant, les matériaux qui les composent deviennent de plus en plus rare et leur prix ne cesse d'augmenter. Le vanadium étant un élément abondant et accessible, les oxydes de vanadium se sont alors présentés comme de potentiels nouveaux métaux de travail pour le développement de cathodes de batteries. Parmi ces oxydes de vanadium, le VO_2 semble être le plus prometteur de par sa stabilité et ses propriétés liées à sa transition de phase à 68°C . Il se comporte comme un semi-conducteur, transparent dans l'infrarouge à basse température et comme un métal, réfléchissant dans le même domaine optique à haute température. Cette transition de phase peut être obtenue par stimulus thermique, électrique ou encore mécanique. Mais elle peut aussi être modulable, par dopage, qui permet de changer la température de cette transition, la valeur de résistivité, de réflectance ou de transmittance des états métalliques et semi-conducteurs ou encore la largeur de l'hystérésis thermique. Mais ce dopage peut aussi permettre d'obtenir différents polymorphes de VO_2 . En effet, à température ambiante, il est possible d'obtenir des phases M2 ou encore T grâce à un dopage avec un élément tel que le chrome. Ces phases semblent être actives en tant que matériau d'électrode d'après les simulations DFT. Elles n'ont jamais été testées pour des applications de batterie au lithium, un paramètre qui rend la suite de ce travail prometteuse et novatrice.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES DE VO₂

Dans ce chapitre, nous décrirons les systèmes de dépôt par ablation laser ainsi que les dispositifs utilisés tout au long de ce projet. Nous traiterons aussi brièvement des mécanismes de croissance des couches minces produites. Puis notre intérêt se portera particulièrement sur les techniques de caractérisation de ces couches minces et plus précisément sur les caractérisations électriques, morphologiques, chimiques, structurales et électrochimiques. Enfin, nous décrirons les différents substrats que nous avons utilisé et le protocole de nettoyage de ces derniers.

2.1 Ablation laser pulsée (PLD)

2.1.1 Présentation générale et historique

Le dépôt par laser pulsé (PLD) est une méthode de dépôt de couches minces qui a été utilisée dès la mise en oeuvre des lasers dans les années 1960 [62]. La relative simplicité et les avantages multiples de cette technique de dépôt en font un dispositif très intéressant pour le transfert de la stœchiométrie.

Aujourd'hui, le dépôt par ablation laser est très populaire dans le dépôt d'isolants, de semi-conducteurs, de métaux et de polymères.

2.1.2 Principe de fonctionnement

Le PLD est un procédé de dépôt que l'on peut classer dans la catégorie des procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) (Fig 2.1) [63].

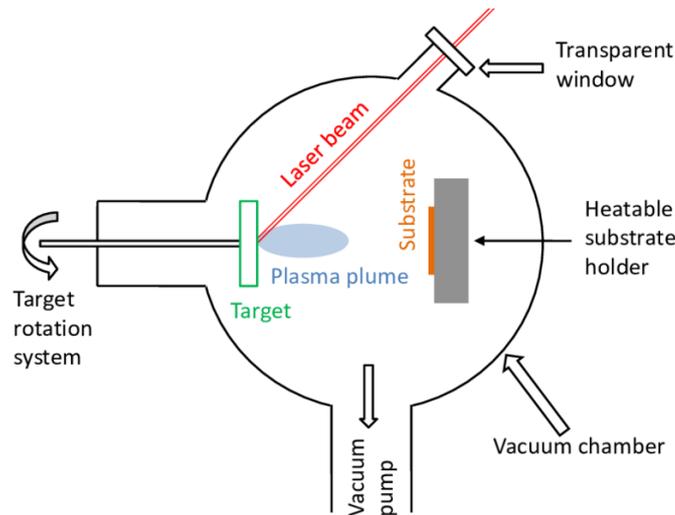


Figure 2.1 : Schéma de principe du dispositif PLD.

Un laser impulsionnel d'impulsion de courte durée (~ 15 ns) et de densité d'énergie élevée est focalisé sur une cible de matériau à déposer. Chaque impulsion « ablate » une quantité de matériau créant alors un panache plasma qui fournit le flux de matière nécessaire pour la croissance du film.

Pour réaliser des dépôts uniformes sur des surfaces importantes, il faudra inclure une rotation du substrat et jouer sur le tramage du panache d'ablation.

Les caractéristiques principales qui font du PLD une des méthodes de dépôt les plus simples et les plus efficaces sont le transfert stœchiométrique de matière ablatée à partir de cibles de multications et l'excitation des espèces oxydantes. Il est aussi possible d'introduire un gaz résiduel dans l'enceinte sous vide. Ce procédé facilite la formation de phase de multi-cation et réduit l'énergie cinétique des espèces ionisées en les thermalisant, par collision.

Les facteurs importants à prendre en compte pour la croissance d'un film sont la sélection de la cible, du laser et de son énergie, du substrat, la distance cible-substrat, la pression et la nature du gaz de fond qui influence la vitesse de dépôt ainsi que le type et l'énergie des espèces éjectées. Pour le choix du substrat, il est préférable de bien choisir sa nature, contrôler son état de surface et régler sa température. En fonction du choix de ces facteurs, on observe un taux de dépôt par impulsion laser variant entre 0.001 et 1 Å.

L'inconvénient majeur du PLD sous sa forme conventionnelle est la projection de gouttelettes sur le substrat. Chaque impulsion laser peut alors détacher ces microstructures qui sont

transportées par le plasma d'ablation vers le substrat. Pour pallier ce problème, le dépôt par laser pulsé ultra-rapide [64] et le PLD double faisceau [65] ont été proposés.

2.1.3 Interaction laser/matière

Une impulsion laser vient frapper la cible et causer une excitation électronique du matériau convertie en vibration du réseau et en énergie thermique. Il y a alors création d'un plasma d'ablation appelé « plume » dont l'énergie cinétique croît avec les caractéristiques énergétiques du laser. Plusieurs conditions sont nécessaires à l'ablation. Premièrement, un atome peut être ablaté de la cible si l'énergie du faisceau laser est supérieure à l'énergie de liaison de cet atome. Deuxièmement, la fluence laser doit être supérieure au seuil d'ablation (0.1 à 1 J/cm²). Il existe deux mécanismes d'ablation hors équilibre. L'ablation électrostatique se produit pendant l'impulsion laser, lorsque l'énergie moyenne absorbée par les électrons atteint au moins l'énergie de Fermi. L'ablation non-thermique, elle, est observée lorsque l'énergie absorbée est transférée des électrons aux ions. Il existe aussi un mécanisme d'ablation en équilibre nommé évaporation thermique. Ce dernier a lieu lorsque la vapeur saturée est en équilibre thermodynamique avec un solide et que le processus d'évaporation est stationnaire.

2.1.4 Modes de croissance

Dépendamment des conditions expérimentales (paramètres laser, température du substrat, nature de la cible et du substrat...), la matière transportée dans le plasma peut être déposée sur le substrat de différentes manières. Pour déterminer la morphologie d'un film, on utilise l'équilibre entre les énergies libres de la surface du film (γ_F), de la surface du substrat (γ_S) et de l'interface entre le film et le substrat (γ_I). Les quatre modes de croissance rencontrés lors d'un dépôt par ablation laser sont résumés ci-dessous (Fig 2.2).

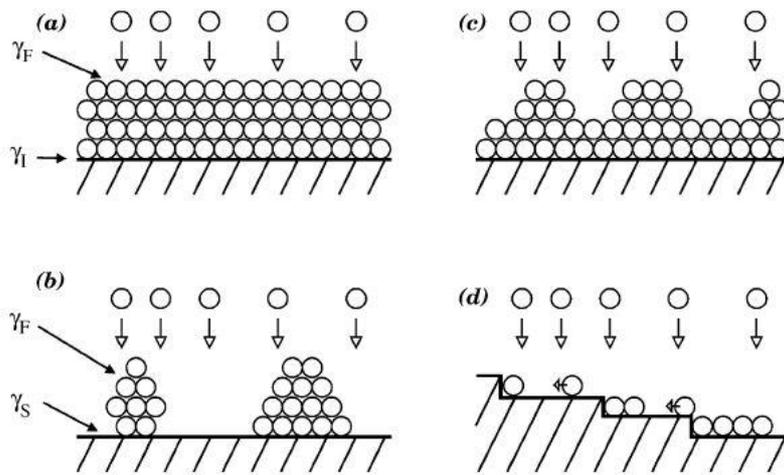


Figure 2.2 : Modes de croissance des couches minces en PLD : (a) Frank-Van der Merwe, (b) Volmer-Weber, (c) Stranski-Krastanov et (d) « Step flow » [49].

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 Frank-Van der Merwe », ou couche par couche (Fig 2.2 (a)). 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 Volmer-Weber » (Fig 2.2 (b)) ce mode de croissance par îlots. Dans certains cas les deux modes précédents peuvent coexister pour former le « mode Stranski- Krastanov » (Fig 2.2 (c)). 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 » (Fig 2.2 (d)) 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 [49].

2.1.5 PLD double faisceau

Le PLD double faisceau (CBPLD) est considéré comme un PLD jumelé où deux cibles cylindriques sont rapprochées si près l'une de l'autre que les panaches d'ablation émergents peuvent interagir (Fig 2.3). Un diaphragme en forme de « V » protège le substrat de la ligne de visée directe de chaque panache. Si les deux lasers sont déclenchés simultanément, les panaches créent une zone d'intersection. Si la densité de plasma dans cette région est assez élevée et que

les composantes du faisceau horizontal des deux panaches se compensent, le flux de plasma résultant peut être dévié vers le substrat.

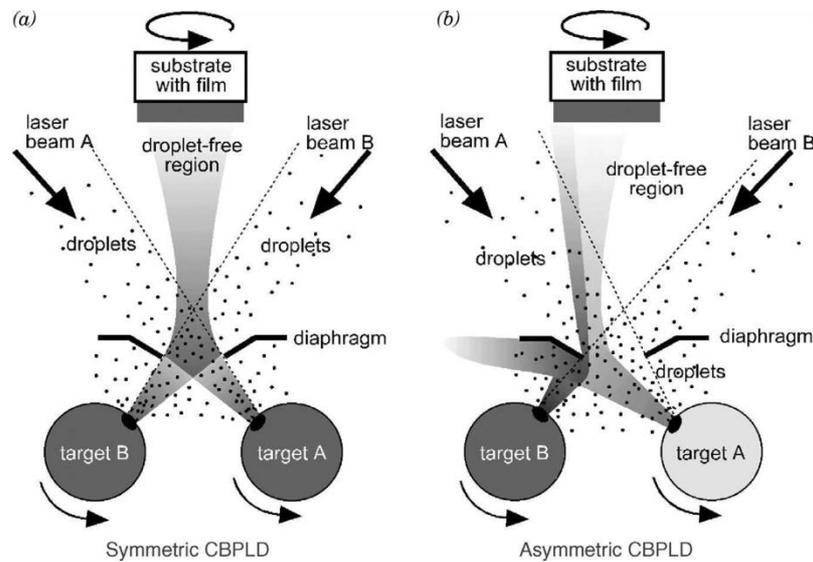


Figure 2.3 : PLD double faisceau (a) symétrique et (b) asymétrique [49].

La technique du double faisceau permet de réduire le phénomène de « gouttelettes ». En mode symétrique, les macro-particules éjectées des cibles ou condensées aux premiers stades du plasma ne sont pas déviées vers le substrat car leur vitesse est inférieure à celle du plasma (Fig 2.4).

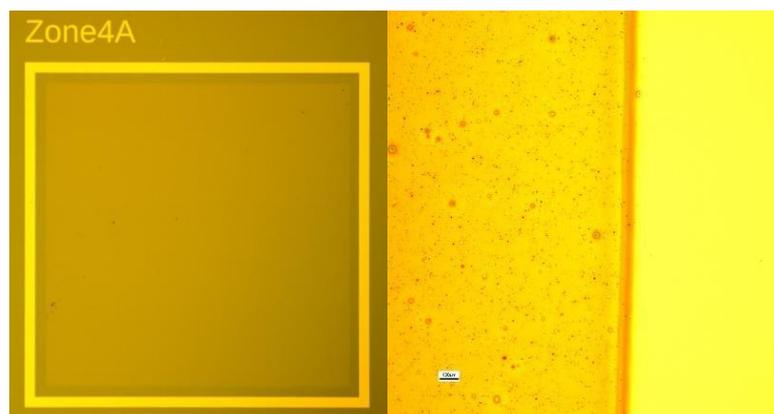


Figure 2.4 : Exemple de la présence de gouttelettes sur 1 cm² par PLD double faisceau (gauche) et PLD simple faisceau (droite). Image réalisée par Sébastien Frenkel.

Afin d'obtenir la bonne direction et la bonne composition du panache de plasma, il est nécessaire de contrôler le flux de plasma et les caractéristiques spatiales de son panache. Pour cela, il suffit d'ajuster les fluences laser respectives sur chaque cible.

2.1.6 Détails des dispositifs utilisés

Tout au long de ce projet et notamment pour la production de nos échantillons nécessaires à la création d'électrodes, nous avons utilisé des dispositifs PLD en configuration simple faisceau. Cet outil permet d'obtenir des couches minces de différents métaux comme le dioxyde de vanadium sur divers types de substrats.

Ce système met en jeu un laser à excimères. Sous l'effet d'une stimulation électrique se forme un excimère KrF*, qui retombe à son état fondamental en émettant un rayonnement laser de longueur d'onde déterminée ($\lambda = 248$ nm). Cette longueur d'onde étant d'autant plus courte que le gaz rare est léger et l'halogène lourd.

Ces lasers sont utilisés sur une plage de tension restreinte (28 - 35 kV). La longueur d'onde est réglée grâce à un processus de désexcitation des gaz présents dans l'enceinte du laser. Son faisceau se dirige jusqu'à notre chambre (où le dépôt s'effectue) grâce à une succession d'optiques.

Dans le cas du laboratoire Québécois, le faisceau laser est dirigé dans l'enceinte grâce à une succession d'optiques. Un miroir réfléchit ce faisceau pour le diriger vers une lentille convergente avec un angle d'incidence de 45° . Le faisceau est focalisé sur une cible de 3'' dont on contrôle la rotation et la translation. La taille de la tâche du laser sur la cible peut s'ajuster en jouant sur la position de cette lentille convergente. L'énergie du laser appliquée à l'intérieur de la chambre est contrôlée grâce à des atténuateurs placés entre le laser et la lentille. La pression dans l'enceinte est contrôlée par une valve située avant la pompe turbomoléculaire. La pression et le débit des gaz introduits dans l'enceinte sont contrôlés par des jauges et un débitmètre. Le substrat est chauffé par rayonnement grâce à un système électrique. Avec ce système, nous pouvons produire quatre échantillons (1x1 cm) par dépôt.

Pour la partie française de ce projet, le faisceau a un angle d'incidence de 35° . Les cibles sont de 1'', dont on contrôle la rotation et la translation grâce à un moteur. Le substrat est placé sur un porte-substrat en hastelloy qui est chauffé par une lampe halogène. Avec ce système, nous réalisons un échantillon par dépôt. Le système français comprend un barillet porte-cibles pouvant accueillir jusqu'à quatre cibles dans l'enceinte. Ceci permet de réaliser un dopage finement contrôlable ou encore des multicouches.

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Caractérisations structurales

a) *Diffraction des rayons-X*

Le XRD est une technique d'analyse non destructive régie par la loi de Bragg. Cette analyse permet de déterminer la phase, la structure cristalline, les paramètres de maille et dans certains cas l'épaisseur d'une couche mince. Elle fournit également des informations concernant la taille des cristallites et la relation d'épitaxie entre la couche mince et le substrat.

Cette diffraction des rayons-X est une diffusion élastique, c'est à dire sans perte d'énergie des photons, qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée.

Le système utilisé au Canada est un Panalytical X-Pert PRO MRD. En France, c'est un Bruker D8. On utilise une source au cuivre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) qui nous permet d'envoyer une onde corpusculaire appelée photon. Cette dernière, lorsqu'elle rencontre un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques. Ces directions sont déterminées par la longueur d'onde de ces rayons-X et par la dimension et l'orientation du réseau cristallin.

Un cristal consiste en une structure périodique d'un motif de base constitué d'atomes. La succession de plusieurs de ces motifs orientés dans la même direction forment des mailles de plans réticulaires parallèles. La diffraction survient lorsque les ondes incidentes interagissent avec les familles de plans d'atomes parallèles du cristal de façon constructive et destructive. Les rayons-X sont utilisés pour ce type de caractérisation puisque la longueur d'onde de ces rayonnements est semblable à celle de la distance répétée de la structure périodique qui forme le cristal (de l'ordre de quelques \AA).

Toute la physique de cette mesure s'explique par la loi de Bragg. Cette loi est satisfaite lorsque l'interférence entre les plans réticulaires est constructive et que la condition ci-dessous est satisfaite (Fig 2.5) :

Équation 2.1 – Loi de Bragg

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

où n un entier qui indique l'ordre de diffraction

λ la longueur d'onde du faisceau de rayons- X

d_{hkl} la distance inter-réticulaire de la famille de plans identifiée par les indices de Miller (hkl)

θ l'angle entre le faisceau incident et le plan de diffraction.

Plus le nombre de plans orientés selon la même direction est important, plus l'intensité du signal diffracté augmente.

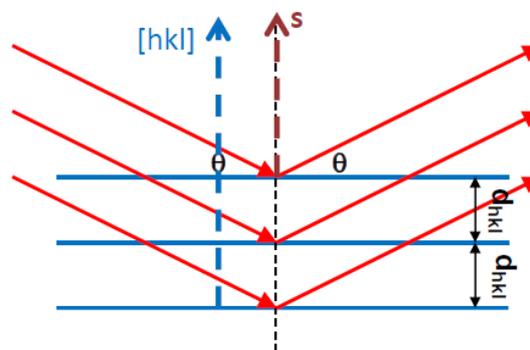


Figure 2.5 : Représentation schématique de la loi de Bragg pour des mesures XRD.

Dans certains cas, comme pour la partie française de ce projet, nous réaliserons nos mesures en configuration Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) (Fig 2.6). Cette géométrie consiste à avoir une focalisation approchée du rayonnement incident. Les rayons-X provenant de la source ont un angle θ par rapport à l'échantillon alors que le faisceau diffracté est collecté par le détecteur à un angle 2θ .

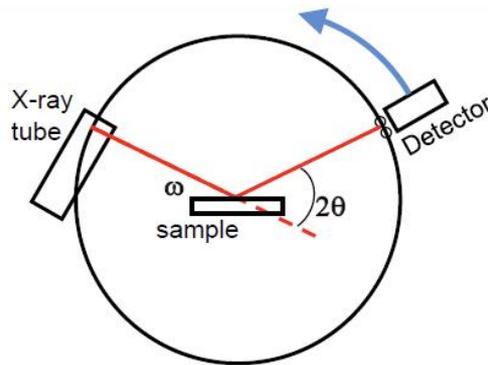


Figure 2.6 : Configuration $\theta/2\theta$ pour des mesures XRD.

Puisque la méthode conventionnelle d'analyse en configuration Bragg-Brentano produit généralement un faible signal pour la couche mince et un signal intense pour le substrat, il devient préférable, pour les couches minces polycristallines, d'effectuer des mesures en incidence rasante. Ceci permet de limiter la profondeur de pénétration des rayons-X incidents dans l'échantillon et, ainsi, de réduire l'intensité du signal provenant du substrat par rapport à celle provenant de la couche mince. Pour ce faire, un balayage en 2θ est réalisé par le détecteur, alors que l'angle d'incidence (ω) est fixé à une valeur légèrement supérieure à l'angle critique de réflexion totale du matériau (typiquement $\omega \approx 0.5^\circ$). Cette mesure permet de déterminer la phase, la structure cristalline et de donner des informations sur la taille des cristallites des couches minces.

b) Réflectométrie des rayons-X

La réflectométrie des rayons X (XRR) est une technique analytique destinée à étudier les structures, les surfaces et les interfaces en couches minces en utilisant l'effet de la réflexion externe totale des rayons X. La réflectométrie est utilisée pour caractériser les structures et les revêtements à couche simple ou multicouches, notamment dans les matériaux magnétiques, semi-conducteurs et optiques.

Dans les expériences de réflectivité, la réflexion des rayons X d'un échantillon est mesurée autour de l'angle critique. Cela se produit autour des angles d'incidence rasante. En dessous de l'angle critique de réflexion externe totale, les rayons X pénètrent uniquement sur quelques nanomètres dans l'échantillon. Au-dessus de cet angle, la profondeur de pénétration augmente rapidement. Pour chaque interface où la densité électronique change, une partie du faisceau de rayons X est réfléchi. L'interférence de ces faisceaux de rayons X partiellement reflétés crée un modèle d'oscillation observé dans les expériences de réflectivité. À partir de ces courbes de réflectivité, et

l'équation 2.2, les paramètres de la couche tels que l'épaisseur, la densité, l'interface et la rugosité de la surface peuvent être déterminés.

Équation 2.2 : Angle critique de réflexion des rayons-X

$$\theta_c = \sqrt{2 * \delta} = \sqrt{\frac{r_0 * \lambda^2 * N_A * \sum (f_1 + f_2) * \rho}{\pi * A}}$$

où $r_0 = 2.813 * 10^{-6}$ nm (rayon de Bohr de l'électron)

$\Sigma(f_i)$ = facteur de forme atomique (e⁻/at)

A = masse molaire (g/mol) du matériau constituant la couche

$N_A = 6.02 * 10^{23}$ (at/mol) (Nombre d'Avogadro)

$\lambda = 1.541$ Å et θ_c = angle critique (rad) mesuré par dI/dθ.

Ces mesures s'effectuent avec le même outil que pour les mesures de diffraction des rayons-X réalisées au Canada.

c) *Spectroscopie Raman*

La spectrométrie Raman est une technique de caractérisation couramment utilisée dans le domaine des matériaux en complément de la spectroscopie infrarouge. Cette méthode de caractérisation apporte des informations sur les transitions vibrationnelles spécifiques aux liaisons chimiques et à la symétrie du système étudié.

L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les liaisons chimiques de l'échantillon. Une partie du faisceau est diffusée. L'analyse de la partie diffusée permet de mettre en évidence deux types de diffusion : la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh et la diffusion inélastique ou diffusion Raman. La diffusion Raman apparaît à des longueurs d'onde décalées différentes du faisceau incident. Le spectromètre utilisé à l'IRCER est un Renishaw inVia.

2.2.2 Caractérisations morphologiques

a) *Microscopie optique*

La microscopie optique permet des observations avec, dans le cas de ce projet, des grossissements allant de x 100 à x 5000. Cette méthode permet l'analyse de la surface de nos échantillons, afin de détecter une éventuelle contamination par gouttelettes ou la présence

d'imperfections sur la surface de nos films. Elle a été utilisée pour la mesure de la surface des impacts du laser sur la cible utilisée, permettant de déterminer la fluence (rapport entre l'énergie et la surface) des dépôts. Le microscope optique utilisé tout au long de ce projet est un appareil KEYENCE VHX-2000F.

b) *Microscope à force atomique*

Le microscope à force atomique (AFM) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de surface d'un échantillon avec une résolution latérale et verticale de quelques nanomètres. Ce type de microscopie repose essentiellement sur l'analyse d'un objet point par point au moyen d'un balayage via une sonde locale, assimilable à une pointe effilée située au bout d'un micro-levier flexible. Les mouvements de la pointe causés par son interaction avec la surface sont mesurés par une boucle de rétroaction à partir de la déflexion d'un faisceau laser qui est réfléchi par un miroir placé au dos de la pointe et recueilli par une photodiode (Fig 2.7).

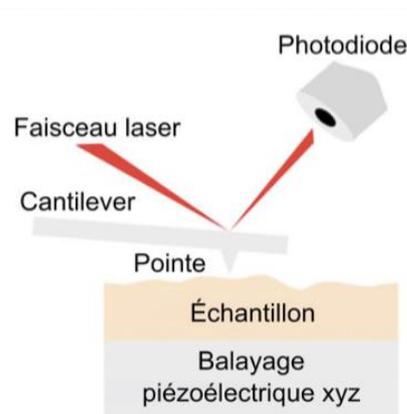


Figure 2.7 : Principe de fonctionnement de l'AFM.

La technique AFM exploite l'interaction entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Deux types d'interactions entrent en jeu dans ce cas, soit une force d'attraction de type Van-der-Waals, qui est due à l'interaction entre deux particules situées à des distances interatomiques, soit une force de répulsion électrostatique, due au recouvrement des nuages électroniques.

Grâce à la technique AFM, on est capable de mesurer des forces de l'ordre du nanonewton. Le mouvement de la pointe est décrit à partir d'un modèle de ressort :

Équation 2.3 – Modèle de ressort pour le mouvement de la pointe

$$m \frac{d^2z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = \sum \text{Forces}$$

où m la masse du ressort

k la raideur du ressort

Q le facteur de qualité

ω_0 la fréquence de résonance du micro-levier qui supporte la pointe.

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux que sont : le mode contact, le mode contact intermittent et le mode non-contact.

Pour ce projet, le mode Tapping a été utilisé. Il consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier. Ce mode est utilisé afin de garder une interaction constante. La distance entre la pointe et le substrat varie entre 0.3 et 100 nm.

L'enregistrement des mouvements de la pointe permet d'obtenir une reconstitution de la topographie de surface de l'échantillon dont l'analyse permet notamment de déterminer les variations de la morphologie en surface, la rugosité de surface de même que la taille des grains de l'échantillon. Le principal avantage de l'AFM est que cette technique peut être utilisée pour caractériser n'importe quel type de surface.

c) Profilomètre

Le profilomètre est un instrument utilisé pour mesurer le relief d'une surface, notamment dans le but d'en évaluer la rugosité, la micro-géométrie, ou dans notre cas l'épaisseur d'une couche mince.

Les profilomètres à contact sont basés sur le contact physique entre une pointe en diamant et la surface à mesurer. Un capteur solidaire de la pointe en mesure la position verticale z lorsqu'on la déplace horizontalement (axe x) sur la surface, ce qui permet ainsi d'établir le profil $z = f(x)$ de la surface.

Les profilomètres à contact sont utilisés pour les matériaux fragiles, notamment dans l'industrie des semi-conducteurs, disposent d'un contrôle de la force d'appui de la pointe.

Le profilomètre utilisé pour nos mesures est le DEKTAK 6M. Afin de mesurer l'épaisseur de nos couches minces, un masque métallique est placé sur nos substrats avant le dépôt afin d'obtenir la topographie de notre échantillon avec et sans le film. Nous comparons généralement ces mesures avec des mesures d'épaisseur effectuées par MEB.

d) *Microscope électronique à balayage*

Le MEB est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface et de l'épaisseur d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. Une source produit un faisceau d'électrons, créé par un filament de tungstène (W), avec une tension d'accélération de quelques kV et le focalise sur la surface d'un échantillon.

Ce faisceau est par la suite balayé à la surface de l'échantillon, ce qui permet d'imager des structures de tailles nanométriques. L'interaction des électrons incidents avec la surface de l'échantillon cause l'émission d'électrons secondaires et la rétrodiffusion d'une partie des électrons incidents. La détection de ces électrons, qui est synchronisée avec le balayage du faisceau primaire, permet de reconstituer une image de la surface (Fig 2.8).

L'échantillon peut être observé sur la surface ou sur la tranche, en utilisant un porte-échantillon adapté, ce qui permet d'obtenir l'information sur la morphologie de la couche mince autant en surface que parallèlement à son axe de croissance et de mesurer son épaisseur avec précision.

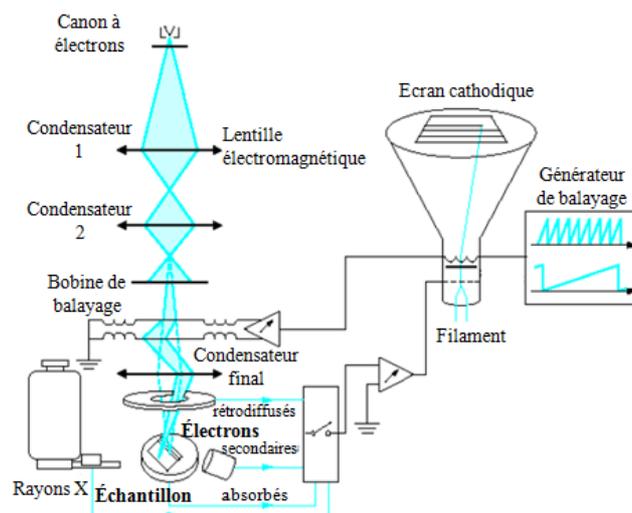


Figure 2.8 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Les mesures au Canada ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JSM-7401F, tandis qu'en France, des images ont été obtenues grâce à un Quanta 200.

2.2.3 Caractérisation de la composition chimique : spectroscopie de photoélectrons induits par rayons-X (XPS)

Le XPS est une méthode de spectrométrie photoélectronique haute résolution qui implique la mesure de la position des pics, de leur séparation en énergie et des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayons-X. Cette méthode permet la mesure du nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Elle est utilisée (dans notre cas) pour déterminer la composition des couches minces de VO₂ que nous avons déposé, le taux de dopage, et l'état de valence des ions vanadium dans celles-ci.

Cette technique consiste à irradier un échantillon avec un faisceau de rayons-X monochromatiques ou polychromatiques, créés par une source magnésium (Mg K_α, $E = 1253.6$ eV) ou aluminium (Al K_α, $E = 1486.6$ eV). Ces rayons X causent l'ionisation des atomes en surface de l'échantillon via l'effet photoélectrique (Fig 2.9). Le système utilisé à l'INRS est un VG 220I-XL d'Escalab.

Des électrons sont alors éjectés de l'échantillon avec une énergie cinétique telle que :

Équation 2.4 – Loi de conservation de l'énergie

$$E_c = h\nu - E_L$$

où h la constante de Planck

ν la fréquence des rayons-X

E_L l'énergie de liaison de l'électron par rapport au vide.

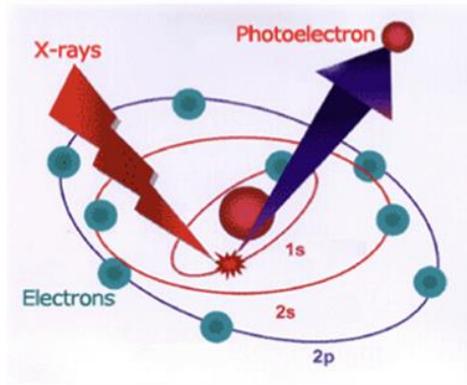


Figure 2.9 : Schéma de principe du XPS.

Un balayage de l'énergie cinétique des électrons éjectés permet d'obtenir un spectre de l'intensité recueillie et l'analyse de la position des pics présents dans ce spectre permet de déterminer la nature de l'atome duquel les électrons ont été éjectés. La concentration relative des éléments présents dans l'échantillon de même que la nature des liaisons chimiques, qui est caractérisée par une légère modification de l'énergie de liaison des électrons recueillis, peuvent aussi être déterminées.

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique d'analyse de surface dont un des paramètres importants est la profondeur analysée de l'échantillon.

Cette dernière est déterminée par le libre parcours moyen des électrons :

$$3\lambda_e \sim 3 \text{ nm}$$

Pour une analyse qualitative, l'élément doit avoir une concentration plus élevée que 0.1 %, tandis qu'une analyse quantitative peut être effectuée si 5 % de l'élément est présent.

2.2.4 Caractérisation électrique : mesure quatre pointes de la résistivité

Grâce à cette méthode, nous pouvons obtenir une caractérisation électrique de la transition de phase d'isolant à métal des couches minces de dioxyde de vanadium. On utilise cette méthode pour mesurer la résistivité électrique d'une couche mince en fonction de sa température.

Le principe de fonctionnement des 4 pointes alignées est très simple. On injecte un courant entre les deux sondes extérieures (a et d) et on mesure la différence de potentiel entre les deux sondes intérieures (b et c) (Fig 2.10).

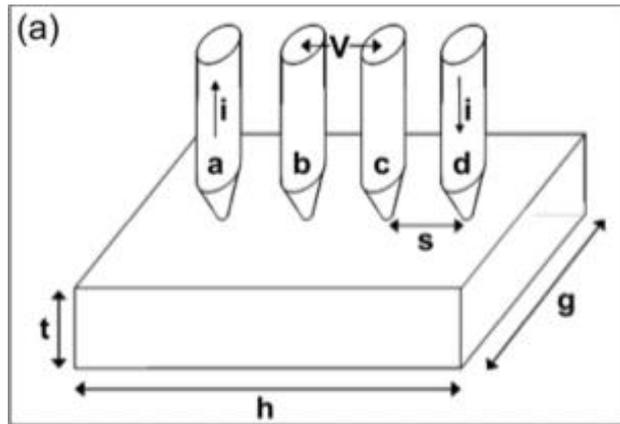


Figure 2.10 : Schéma de principe de la mesure 4 pointes en ligne.

Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet de minimiser les contributions reliées à la résistance des fils et à la résistance de contact pointes-échantillon.

La résistivité (ρ) est calculée grâce à l'équation suivante :

Équation 2.5 – Résistivité d'un échantillon

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

où e l'épaisseur de la couche mince

R la résistance mesurée

F un facteur de correction géométrique qui dépend de la distance entre les pointes ainsi que de la taille de l'échantillon mesuré.

Cette méthode a été utilisée pour mesurer la résistivité des couches minces à des températures variant de 20°C à 100 °C. Au Canada, ces mesures ont été effectuées grâce à un appareil de mesure à source (modèle 2400 de Keithley) ainsi qu'à l'aide d'une station de test sous microsondes (Summit 12000 de Cascades).

2.2.5 Caractérisations optiques : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Un spectromètre FT-IR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

Le principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basé sur l'analyse de phénomènes d'interférences, générés par un interféromètre de Michelson (Fig 2.11). Dans un tel montage, la lumière en provenance d'une source infrarouge polychromatique est collimatée et dirigée vers un diviseur de faisceau. Idéalement, 50% de la lumière est réfractée vers un miroir fixe, et 50% de cette lumière est transmise vers un miroir mobile. La lumière est ensuite réfléchi par les deux miroirs, à nouveau vers le diviseur de faisceau, et idéalement, 50% de la lumière initiale passe par le compartiment de l'échantillon où elle est focalisée sur ce dernier. Après être passée à travers l'échantillon, la lumière est de nouveau focalisée sur le détecteur. La différence de longueur de chemin optique entre les deux bras de l'interféromètre est appelée « différence de marche ». On obtient un patron d'interférence en faisant varier ce retard et en enregistrant le signal obtenu par le détecteur pour les différentes valeurs de retard.

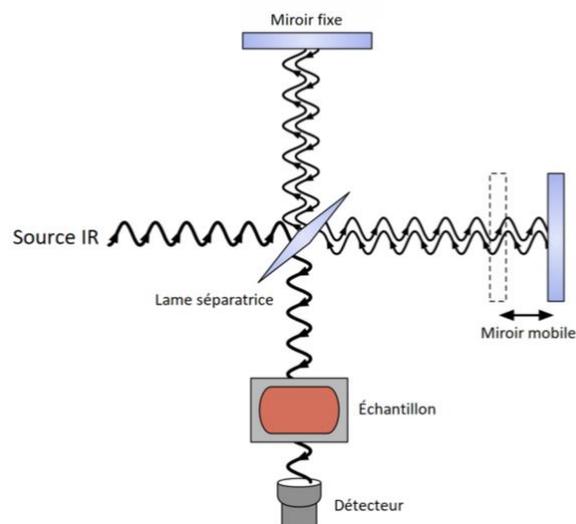


Figure 2.11 : Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.

L'intensité du signal détecté est dépendante de la position du miroir mobile. L'interférogramme obtenu présente un maximum en $z = 0$ (lorsque les chemins optiques sont égaux). Pour une différence de parcours optique qui est un multiple de la longueur d'onde ($z = n\lambda$), les deux faisceaux sont en phase, interfèrent de façon constructive et l'intensité de l'onde détectée est élevée. Dans le cas où les deux faisceaux sont déphasés, ils interfèrent de façon destructive et l'intensité de l'onde détectée est faible.

Le mouvement du miroir mobile fait en conséquence varier l'intensité du signal. Cette variation produit un interférogramme et la transformée de Fourier de celui-ci génère un spectre FT-IR qui représente l'absorbance de la lumière IR 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 IR correspond aux énergies de vibration des molécules. De cette façon, pour une couche mince déposée sur un substrat, le spectre obtenu pour le système couche mince/substrat peut être comparé avec celui du substrat et le ratio de ces deux spectres permet de déterminer la transmission de la couche mince, en fonction de la température par exemple.

Pour effectuer les mesures, un cryostat (Optistat DNV-SH3 de Oxford Instruments) équipé de fenêtres de KRS-5 (TlBr-TlI) transparentes à l'infrarouge (IR) a été intégré à un système de mesures FTIR (Nicolet 6700 de Thermo Scientific). Ceci a permis de faire des mesures sur une plage spectrale allant de 2.5 à 25 μm et sur une plage de température allant de -195 à 200 $^{\circ}\text{C}$.

2.2.6 Caractérisations électrochimiques

a) Montage d'une pile bouton

Au cours de notre projet, les tests électrochimiques se feront à l'INRS, quelle que soit la provenance des échantillons, sur des piles de type bouton (Fig 2.12).

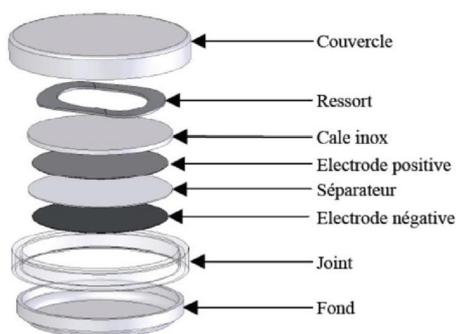


Figure 2.12 : Montage d'une pile bouton.

Ces piles sont montées dans une boîte à gants qui permet de travailler dans une atmosphère inerte pour éviter que les composants de la cellule, sensibles à l'oxydation, ne réagissent avec l'air. Elles sont composées principalement d'une anode, d'une cathode, d'un séparateur et de

collecteurs de courant durant le montage. Elles sont imbibées d'un électrolyte liquide et scellées à l'aide d'une presse.

b) Cyclage galvanostatique

Pour ce type de caractérisation, un courant constant est appliqué aux bornes de l'accumulateur et le potentiel de la cellule est mesuré. Un courant négatif induit une réduction des matériaux de l'électrode positive (cathode), le lithium migre et s'insère dans le matériau étudié ; tandis qu'un courant positif provoque la réaction inverse. Ce processus se fait généralement plusieurs fois de suite, en alternant courant positif et négatif afin de charger et décharger la cellule à tester. Le résultat de ces expérimentations permet de tracer les courbes de charge/décharge de la cellule électrochimique (Fig 2.13). À partir de ces courbes, la capacité spécifique (quantité d'électricité par unité de poids que la batterie peut fournir), la stabilité de cycle et la capacité de débit d'une batterie peuvent être déterminées [66].

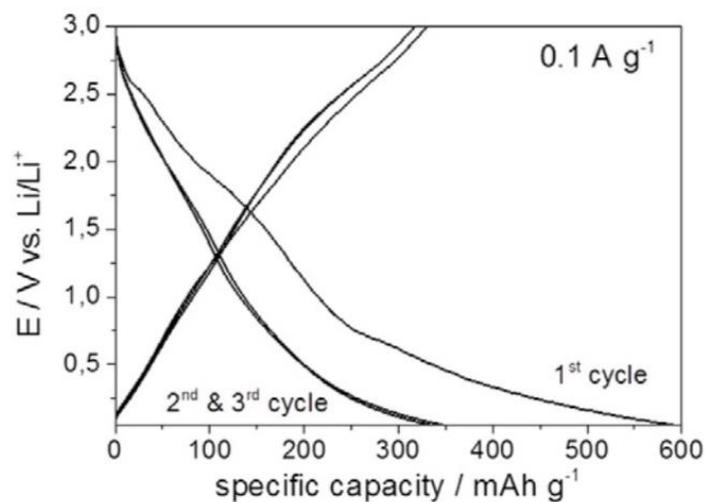


Figure 2.13 : Cycles de charge/décharge présentés sous la forme d'un diagramme potentiel-capacité [67].

c) Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) est la technique la plus couramment utilisée pour obtenir des informations quantitatives et qualitatives sur les réactions électrochimiques au sein d'une batterie. Elle fournit des informations sur les processus redox, les réactions de transfert d'électrons hétérogènes et les processus d'adsorption. Cette technique consiste à faire varier le potentiel de l'électrode de travail entre deux valeurs de potentiel (E1 à E2) selon une rampe de

potentiel (dV/dt) bien définie. Pendant le processus de balayage de potentiel, le potentiostat mesure le courant résultant des réactions électrochimiques se produisant à l'interface des électrodes et consécutives au potentiel appliqué. Avec cette information, on peut représenter un diagramme de voltampérométrie cyclique qui est la réponse en courant en fonction du potentiel appliqué (Fig 2.14) [68].

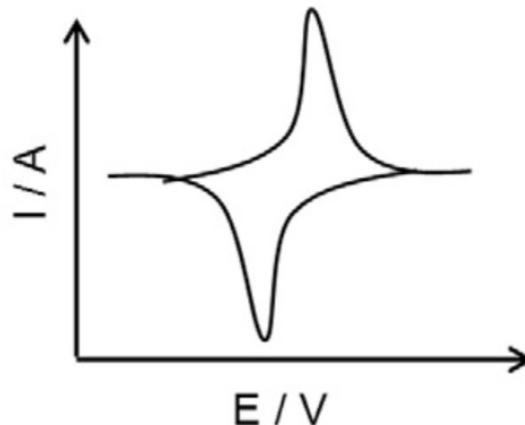


Figure 2.14 : Courbe de voltampérométrie cyclique typique d'une batterie présentée sous la forme d'un diagramme courant-potentiel [67].

2.3 Choix et propriétés des substrats utilisés

2.3.1 Silicium (Si)

Le silicium (Si) est l'élément de numéro atomique 14. Il appartient au groupe des cristallogènes qui forment une colonne dans le tableau périodique. La dénomination de ce groupe est liée au fait que tous les éléments de la colonne peuvent tous être retrouvés sous forme cristalline. La structure du Si est cubique à face centrée et possède un paramètre de maille de 5.43 Å.

Le silicium a une température de fusion élevée (~ 1400 °C) et un coefficient d'expansion thermique relativement petit de $2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. De plus, il est semiconducteur avec une bande d'énergie interdite $E_g \approx 1.1 \text{ eV}$. Ce substrat est utilisé pour son faible coût, mais aussi parce qu'il peut facilement être clivé pour prendre des images SEM en tranche.

2.3.2 Dioxyde de silicium déposé sur silicium (Si/SiO₂)

Les substrats de Si (100) sont recouverts d'une couche d'oxyde thermique de SiO₂ de 1 μm d'épaisseur. Sa température de fusion est relativement élevée (~1400 °C). Il est très utile pour effectuer des mesures électriques de la couche mince, des mesures structurales en incidence rasante sans affecter le patron de diffraction et des mesures morphologiques grâce à sa très faible rugosité de surface.

2.3.3 Titane (Ti)

Le titane est un solide cristallin. Sa température de fusion est aussi relativement élevée (~1668 °C). Dans le cadre de notre projet axé sur les batteries, les substrats sont considérés comme « la face arrière » des cathodes. Il faut donc que ces derniers soient de bons métaux conducteurs à température ambiante. C'est le cas pour le titane qui possède une conductivité de 2.4×10^6 S/m.

2.3.4 Aluminium (Al)

L'aluminium est aussi un solide cristallin. Sa température de fusion lui permet d'être un substrat potentiel pour nos dépôts de dioxyde de vanadium (~660 °C). C'est aussi un bon candidat en tant qu'électrode pour notre projet. En effet, sa conductivité est de 3.8×10^7 S/m.

2.3.5 Préparation des substrats

Les substrats de Si/SiO₂ utilisés ont des dimensions de 1x1x0.05 cm et sont polis sur une seule face. Les substrats de titane utilisés ont des dimensions de 1x1x0.025 cm et ne sont pas polis. Ceux d'aluminium ont des dimensions de 1x1x0.05 cm et ont été polis sur une face.

Ils ont tous été préparés suivant la même procédure. Premièrement, les substrats sont nettoyés dans un bain à ultrasons. Ils sont plongés dans l'acétone pendant 5 minutes. Cette première étape est nécessaire afin de retirer les traces présentes sur les substrats. La même opération est réalisée dans de l'isopropanol par la suite. Cette deuxième étape permet de retirer les traces visibles laissées par l'acétone. Après avoir été nettoyés à l'aide de ces solvants, les substrats sont rincés à l'eau puis séchés par un jet d'azote.

2.4 Conclusion chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons décrit le principe de l'ablation laser, un procédé PVD relativement simple, utilisé pour faire croître des films supraconducteurs, isolants, conducteurs ou encore des polymères. Le principal avantage de ce procédé est le bon contrôle et le bon transfert stœchiométrique de la matière. Cependant, il présente quelques inconvénients comme le dépôt de gouttelettes sur le substrat. Mais ce problème peut être réduit par la mise en œuvre de nouveaux dispositifs comme l'ablation laser double faisceau ou ultra-rapide. Les deux dispositifs expérimentaux utilisés tout au long de ce projet sont bien différents. À l'INRS, nous avons utilisé une cible dopée en amont avec un pourcentage de chrome bien défini. À l'IRCER, nous avons utilisé une technique d'ablation laser séquentielle mettant en œuvre deux cibles respectives de vanadium et de chrome, permettant un contrôle plus fin du dopage.

Les couches minces qui ont été synthétisées tout au long de ce projet ont subies de nombreuses caractérisations : structurales comme le XRD, qui permet de donner des informations sur la phase de VO₂ déposée ou encore la taille des cristallites des différentes orientations, de la spectroscopie Raman, qui utilise les transitions vibrationnelles spécifiques aux liaisons chimiques afin d'en tirer aussi la phase de VO₂ déposée de manière plus précise. Nous avons aussi utilisé des caractérisations morphologiques afin de mesurer la taille d'impact de notre laser sur les cibles (microscope optique), la rugosité de nos échantillons (AFM), le taux de dépôt du dioxyde de vanadium lié aux conditions utilisées (profilomètre), l'épaisseur d'une couche mince ou son état de surface (MEB) et enfin la densité des couches minces déposées grâce au phénomène de réflexion externe totale des rayons-X (XRR). Pour connaître la composition de notre matériau, le taux de dopage, et les états de valence des cations vanadium, nous avons utilisé l'XPS, une technique mesurant des électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison de ces électrons. Afin de connaître les propriétés électriques et optiques des échantillons, nous avons utilisé la méthode quatre pointes en ligne et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en analysant les phénomènes d'interférences générées par un interféromètre de Michelson. Pour finir, afin d'atteindre le but final de ce projet, des mesures électrochimiques ont été réalisées : des mesures galvanostatiques afin d'obtenir des courbes de charge/décharge et des mesures de voltampérométrie cyclique afin d'observer les potentielles réactions rédox des matériaux.

CHAPITRE 3 : EFFETS DU DOPAGE ET DE LA STRUCTURE CRISTALLINE SUR LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES MINCES DE VO₂ DÉPOSÉES SUR Si/SiO₂

Dans le but d'étudier l'effet du dopage au chrome sur les propriétés du VO₂, des films d'environ 150 nm d'épaisseur de V_{1-x}Cr_xO₂ avec différents pourcentages de chrome (allant de 0 à 13%) ont été déposés par PLD sur des substrats de Si/SiO₂ (couche thermique de silice de 1000 nm) de 1 cm² de surface et 0.05 cm d'épaisseur.

Le dopage au chrome a été réalisé par deux méthodes différentes d'ablation laser. A l'INRS, les échantillons sont réalisés grâce à des cibles contenant un pourcentage bien défini de chrome substitué au vanadium. A l'IRCER, l'ablation laser séquentielle a été réalisée à partir de deux cibles : une cible de vanadium pur et une cible de chrome pur. Les conditions dans lesquelles les dépôts se sont effectués sont référencées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Conditions de dépôt du VO₂ pur et dopé par PLD simple faisceau (INRS et IRCER).

Laboratoire	Fluence	Pression O ₂	Température	Distance cible-substrat	Refroidissement
INRS	3 J/cm ²	16 mTorr	Environ 500°C	6.5 cm	Sous vide (1h)
IRCER	3 J/cm ²	16 mTorr	Environ 500°C	5 cm	Sous P _{O2} (1h)

Chaque dépôt a subi des analyses de la morphologie des films par AFM, MEB et XRR et des analyses structurales par diffraction des rayons X. Les propriétés électriques des films ont été déterminées à travers la mesure de la résistivité par méthode 4 pointes et les propriétés optiques par des mesures de transmission et de réflexion en fonction de la température.

3.1 Dépôts de VO₂ dopé au chrome par PLD

a) *INRS*

Avant chaque dépôt, le substrat est placé sur une plaque en acier et fixé sur celle-ci par un anneau métallique ne laissant apparaître que le substrat.

Une fois le substrat fixé, il est introduit dans la chambre de dépôt et fixé sur un support chauffé par rayonnement. La température délivrée par ce chauffage est mesurée au préalable grâce à un thermocouple Chromel-Alumel placé au centre d'un substrat vierge.

Lorsque le substrat atteint la température de dépôt choisie, l'oxygène est introduit jusqu'à une pression donnée. La limitation du débit est contrôlée par une valve tandis que la limitation de la pression est contrôlée par une jauge placée dans l'enceinte.

Avant de commencer le dépôt, la cible est mise en rotation et en translation afin de renouveler la surface de la cible entre les tirs successifs.

L'énergie du laser est choisie en fonction de la fluence voulue et de la taille de l'impact (environ 2 mm²).

Une fois le dépôt terminé, le système de chauffage est éteint et l'échantillon refroidit jusqu'à la température ambiante.

b) *IRCER*

Le substrat est placé sur un porte substrat, sous un masque, et est placé sous une lampe halogène. La température du substrat est connue, grâce à un abaque réalisé au laboratoire par mesures pyrométriques et par thermocouple Chromel-Alumel.

La pression d'oxygène durant le dépôt est la même qu'à l'INRS. Le débit est assuré grâce à une limitation du débit de pompage.

Dans le cas du dopage au chrome, nous utilisons deux cibles. Il est nécessaire de positionner successivement les deux cibles sous le faisceau laser afin de contrôler le dopage. Ceci est possible grâce au support motorisé des cibles qui permet à la fois des mouvements de rotation des cibles sur elles-mêmes, mais aussi des mouvements de rotation autour de l'axe du support.

Une fois le dépôt terminé, le système de chauffage est éteint et le substrat refroidit durant une heure sous pression statique d'oxygène. Cette étape est primordiale à l'IRCER afin d'obtenir des couches minces de qualité similaire à celles obtenues à l'INRS.

3.2 Effets du dopage et de la qualité cristalline sur les propriétés des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ déposées par système mono-cible

Les dépôts par système mono-cible sont réalisés au Québec. Des cibles de vanadium pur et des cibles de vanadium dopé au chrome (5 et 10%) ont été utilisées.

3.2.1 Épaisseur de la couche mince (MEB)

Les mesures d'épaisseur effectuées grâce au MEB permettent de calculer le taux de dépôt du matériau. Cette étape permet de déterminer la durée de dépôt adaptée à l'épaisseur désirée (Fig 3.1).

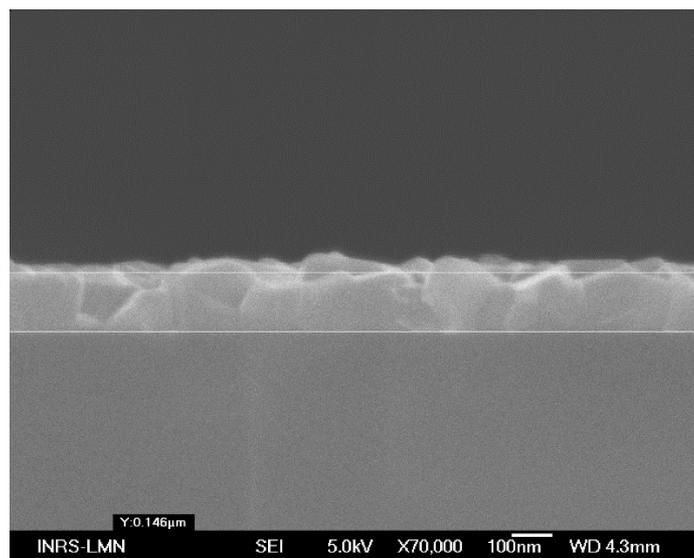


Figure 3.1 : Image MEB de la section transverse d'une couche de VO_2 sur Si/SiO_2 pour un dépôt de 36k pulses à 500°C , 16 mTorr et $3 \text{ J}/\text{cm}^2$.

Cette analyse nous montre la bonne uniformité du dépôt car l'épaisseur ne varie pas fortement en fonction des différents endroits sondés sur l'échantillon.

3.2.2 Caractérisation de la composition chimique (XPS)

Pour étudier l'effet du dopage au chrome sur la composition des films et sur les états d'oxydation du vanadium, nous avons analysé différents spectres réalisés grâce au XPS. Toutes les énergies de liaison ont été calibrées en utilisant le pic C 1s à 284.6 eV.

Les énergies de liaison du Cr 2p_{3/2} et Cr 2p_{1/2} ont été situées aux alentours de 576.5 et 586.4 eV (Fig 3.2).

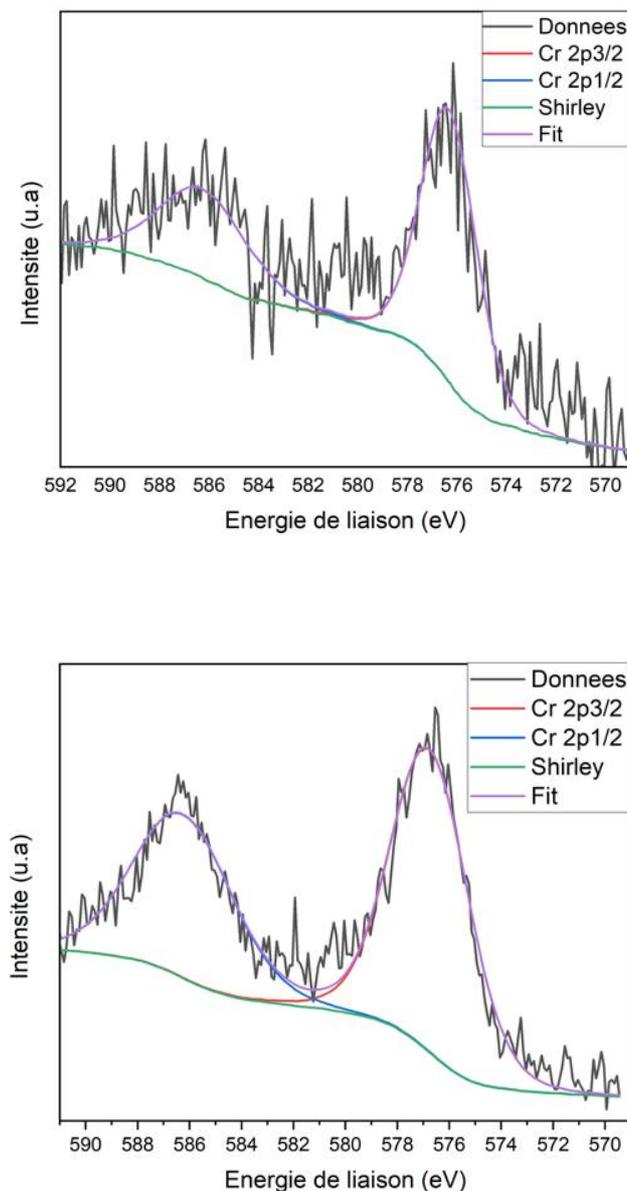


Figure 3.2 : Analyse des pics Cr 2p_{1/2} et Cr 2p_{3/2} des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ sur Si/SiO₂ : cible dopée 5% (haut) et 10% (bas).

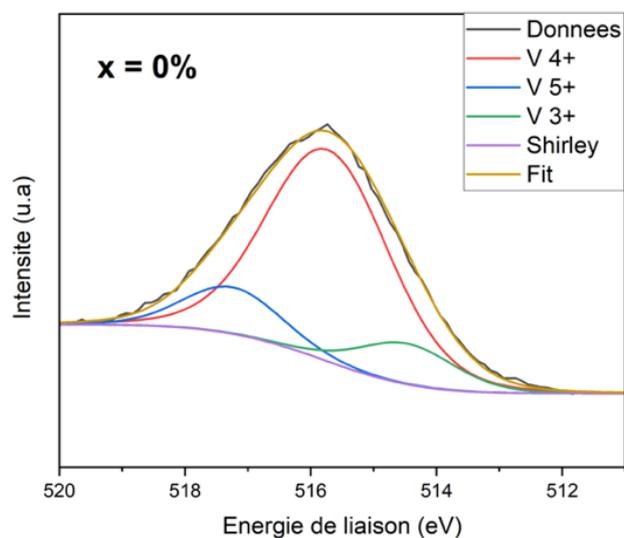
Ces analyses XPS indiquent que les stœchiométries des couches minces de VO₂ pur, et de VO₂ dopé au chrome grâce aux cibles 5 et 10% sont respectivement : VO₂, Cr_{0.07}V_{0.93}O₂ et Cr_{0.11}V_{0.89}O₂. Nous pouvons donc affirmer que le dopage substitutionnel de nos films est cohérent avec le dopage théorique prévu par la compagnie qui usine les cibles, en sachant que l'incertitude des mesures XPS est de 2% (Tableau 3.2).

Dans la suite de ce projet, nous raisonnerons en termes de dopage théorique afin de faciliter la compréhension.

Tableau 3.2 – Proportion de chrome relative au vanadium pour des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ sur Si/SiO₂.

Composition théorique	% at. Cr	% at. V
V	0	100
5%Cr/V	7	93
10%Cr/V	11	89

Considérant que l'énergie de liaison du niveau V 2p_{3/2}, située aux alentours de 515.9 eV, dépend de l'état d'oxydation du cation de vanadium, le pic correspondant à ce niveau d'énergie a été utilisé afin de déterminer la proportion des états de valence dans l'intervalle d'énergie allant de 511 à 520 eV. Ce pic a été décomposé en une combinaison de fonctions gaussiennes-lorentziennes qui correspondent aux états de valence V⁵⁺, V⁴⁺ et V³⁺ et qui sont positionnées respectivement à $E_L = 517.2, 515.7$ et 514.5 eV (Fig 3.3) [13]. La proportion des états de valence du vanadium des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ est reportée dans le Tableau 3.3.



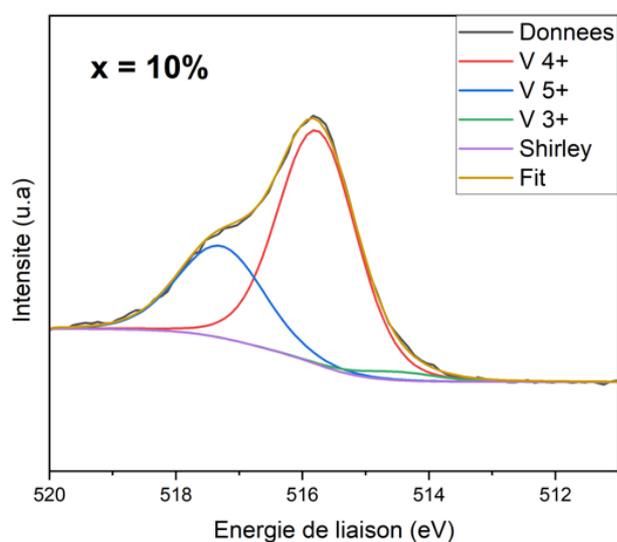
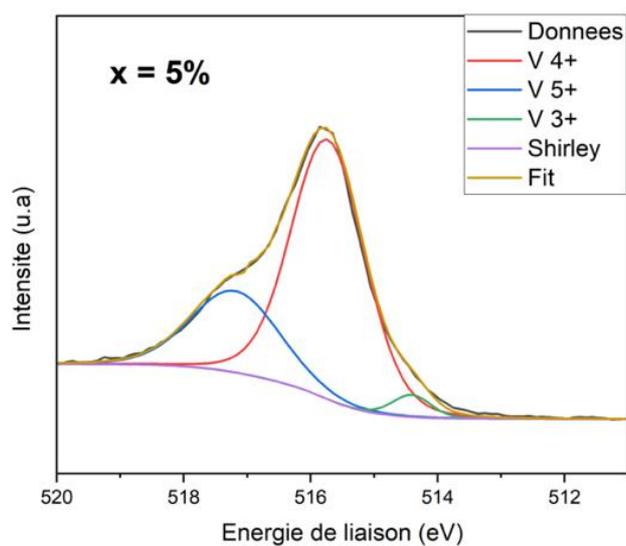


Figure 3.3 : Spectres XPS du pic V2p_{3/2} des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ sur Si/SiO₂.

Tableau 3.3 : Proportion des états de valence du vanadium des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ sur Si/SiO₂.

% at. Cr	V ³⁺	V ⁴⁺	V ⁵⁺
0	11 %	76 %	13 %
5	3 %	70 %	27 %
10	2 %	68 %	30 %

Dans les trois échantillons, l'état V^{4+} qui correspond au VO_2 est dominant. Les états de valence V^{5+} eux, sont attribués à la présence de vacances de vanadium. Dans notre cas, ces états V^{5+} augmentent avec le dopage. En effet, lors du dopage, le Cr^{3+} est présent dans la maille de VO_2 et joue le rôle d'accepteur d'électrons. Ce qui cause un transfert des électrons « d » des atomes de vanadium aux atomes de chrome pour établir deux paires : $V^{5+}-Cr^{4+}$ et $V^{4+}-V^{5+}$. La proportion de l'état de valence V^{3+} présente dans les échantillons est faible.

3.2.3 Caractérisation électrique : mesure quatre pointes de la résistivité

La variation de la résistivité en fonction de la température ($25\text{ °C} \leq T \leq 100\text{ °C}$) d'une couche mince de VO_2 dopée au chrome a été mesurée par la méthode quatre pointes. Grâce à cette caractérisation, nous pouvons observer la transition de phase de l'état isolant à métallique des échantillons (Fig 3.4 et Tableau 3.4).

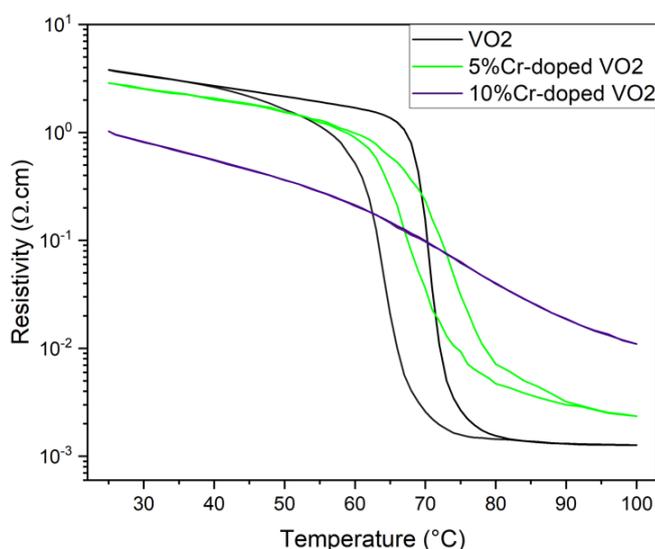


Figure 3.4 : Résistivité en fonction de la température pour des couches minces de $Cr_xV_{1-x}O_2$ ($x = 0, 5$ et 10%) sur Si/SiO_2 .

Tableau 3.4 : Rapport de résistivités ($\Delta\rho$) à 25 et 100 °C, température de transition (T_{up}) du cycle de chauffage, température de transition (T_{Down}) pour le cycle de refroidissement, température de transition (T_{IMT}) et largeur de l'hystérésis (ΔH) pour des couches minces de $Cr_xV_{1-x}O_2$ sur Si/SiO₂.

% at. Cr	$\Delta\rho$	T_{Down} (°C)	T_{Up} (°C)	T_{IMT} (°C)	ΔH (°C)
0	3.5	64	71	67.5	7
5	3.0	68	74	71	6
10	2.0	74	75	74.5	1

Les résultats obtenus sont cohérents avec d'autres résultats précédemment obtenus par Aminat Suleiman (INRS) pour le même type d'expérience réalisée dans le cadre de son doctorat [13]. En effet, le dopage « p » du vanadium avec du chrome induit une augmentation de la température de transition et une diminution du contraste de résistivité. Ce phénomène s'avère être intéressant dans la stabilisation de phases monocliniques pour des applications électroniques. En effet, grâce au dopage, les phases monocliniques sont maintenues à des températures plus élevées que pour des échantillons de VO₂ pur.

3.2.4 Caractérisations morphologiques

a) Microscope à force atomique (AFM)

La morphologie de surface des échantillons de $Cr_xV_{1-x}O_2$ de 150 nm déposés sur Si/SiO₂, par AFM a été étudiée afin de déterminer l'effet du dopage au chrome, dans nos conditions de dépôt, sur la rugosité de surface des couches minces.

Une structure granulaire avec une orientation aléatoire des grains est observée pour tous les échantillons (Fig 3.5). Toutefois, les grains de l'échantillon de VO₂ pur, sont plus fins et plus compacts que les grains des échantillons de VO₂ dopés 5 et 10%.

L'analyse statistique de la rugosité de surface RMS (R_q) montre une augmentation de $R_q = 10$ nm pour le VO₂ pur à environ $R_q = 20$ nm pour les échantillons dopés.

La hauteur des grains en z est différente selon le taux de dopage. En effet, pour l'échantillon de VO₂ pur, la hauteur maximale du profil de rugosité est de l'ordre de 64 nm. Elle est d'environ 115 nm pour les échantillons de VO₂ dopés 5% et 10%.

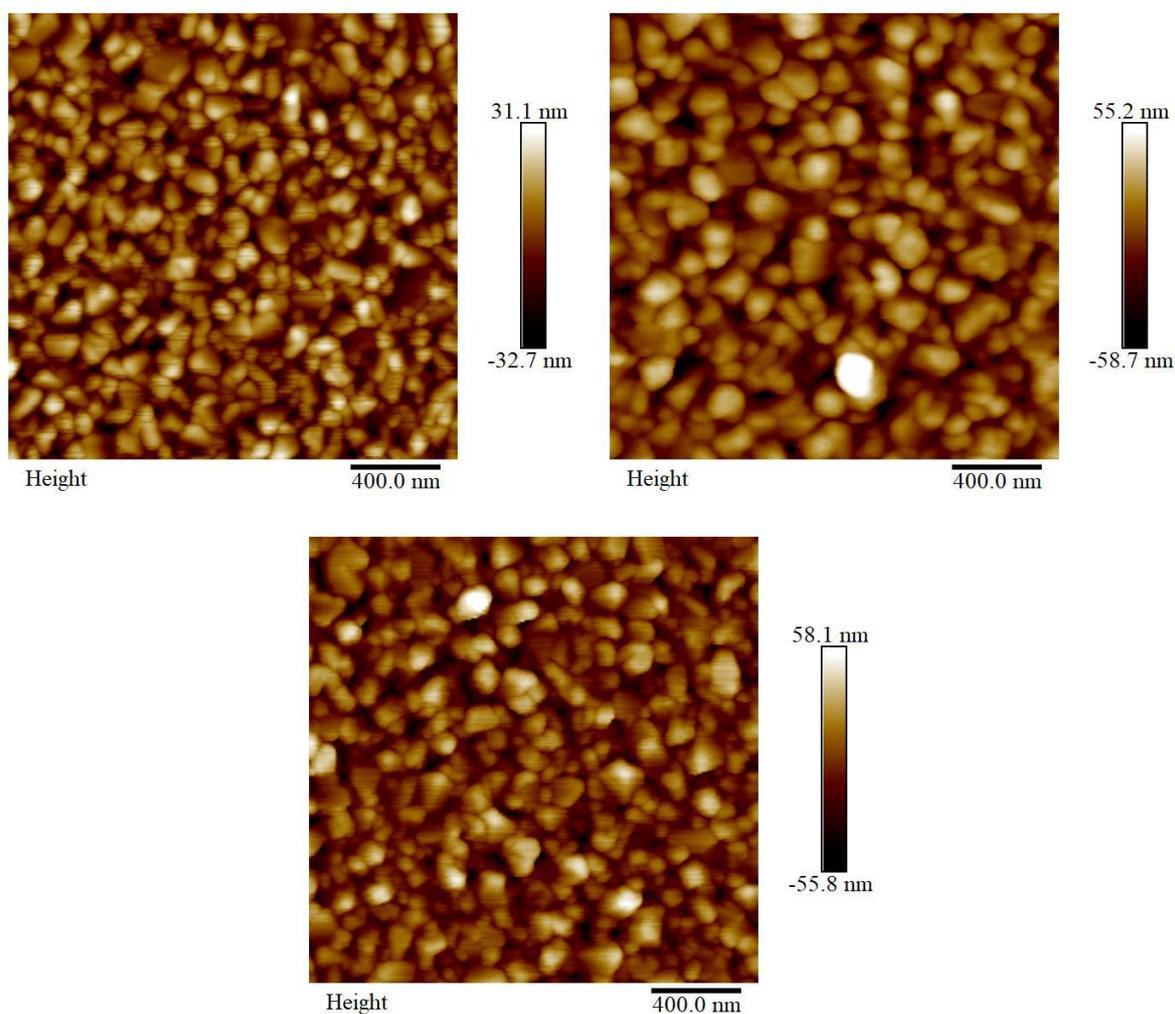


Figure 3.5 : Images AFM de la topographie de surface au centre des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 pour un dopage égal à 0% (haut gauche), 5% (haut droit) et 10% (bas).

b) Microscope électronique à balayage (MEB)

Nous avons effectué des images de la surface des échantillons par microscope électronique à balayage afin d'observer la morphologie des films en fonction du dopage (Fig 3.6).

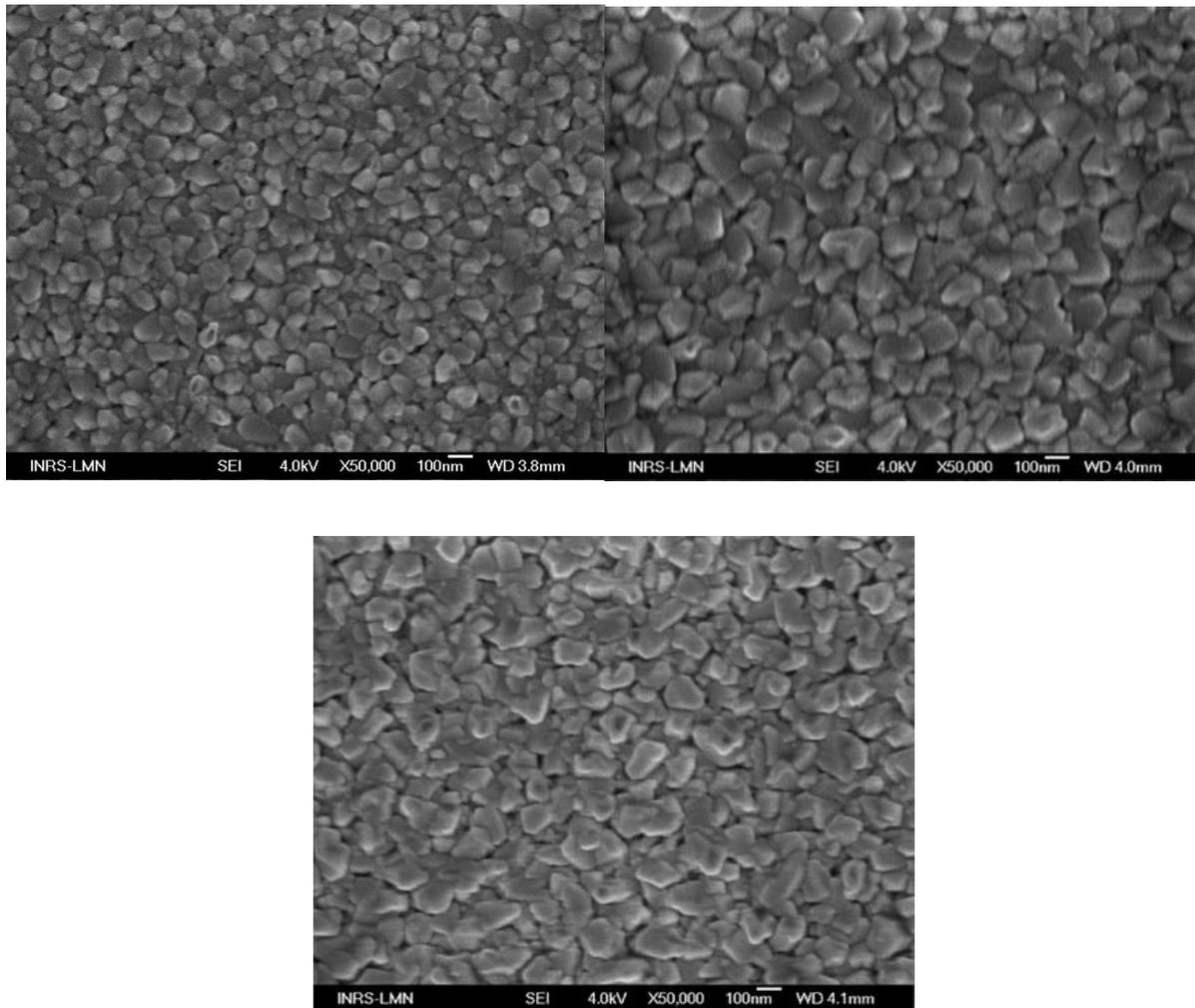


Figure 3.6 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 pour un dopage égal à 0% (haut gauche), 5% (haut droite) et 10% (bas).

Nous pouvons observer une augmentation de la taille des grains en x et y entre l'échantillon de VO_2 pur et les échantillons de VO_2 dopés. Aussi, les grains semblent plus ronds pour l'échantillon pur que pour les échantillons dopés.

c) Réflectométrie des rayons-X (XRR)

Dans le cadre de notre projet sur les batteries Li-ion, il est primordial de déterminer la masse de la couche mince déposée sur un substrat. En effet, les conditions pour la caractérisation électrochimique des électrodes sont basées sur la masse de matériau déposée sur les substrats. La méthode la plus fiable et la plus rapide disponible dans notre laboratoire est la réflectométrie des rayons-X.

Grâce à cette méthode, nous avons pu dans un premier temps déterminer l'angle critique de réflectométrie des films de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur des substrats de Si (Fig 3.7). Le silicium a été choisi pour sa faible rugosité de surface, mais aussi pour les bons résultats XRR précédemment observés par des membres de l'INRS, pour des films déposés sur ces derniers.

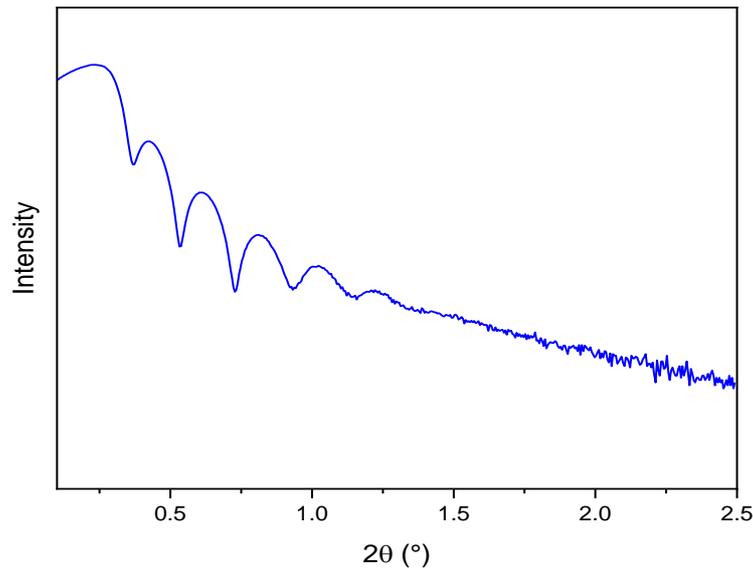


Figure 3.7 : Réflectométrie des rayons-X des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ déposées sur Si.

Le type d'oscillation et l'angle critique des échantillons restent les mêmes, peu importe le pourcentage de dopant. Les films de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ont un angle critique $\theta_c = 0.295^\circ$. Grâce à ce dernier, il est possible (moyennant quelques approximations) de déterminer la masse volumique des films qui est approximativement de 4.1 g/cm^3 , ce qui est plus faible que la masse volumique du matériau solide (4.57 g/cm^3).

Grâce à cette masse volumique, il est possible, en connaissant les épaisseurs de nos films précédemment mesurée au MEB, de déterminer la masse de matière déposée sur les substrats.

Pour des couches minces de 50, 100 et 150 nm, les masses sont respectivement de 0.02, 0.04 et 0.06 mg.

Afin de valider cette mesure, Wenqiang Xiang (INRS) a réalisé une seconde expérience afin de déterminer la masse de VO_2 déposée sur le substrat. La masse d'un substrat vierge a été déterminée à l'aide d'une balance (précision de 0.01 mg), puis une couche épaisse d'environ 1425 nm de VO_2 pur a été déposée sur ce substrat qui a été pesé en fin de dépôt.

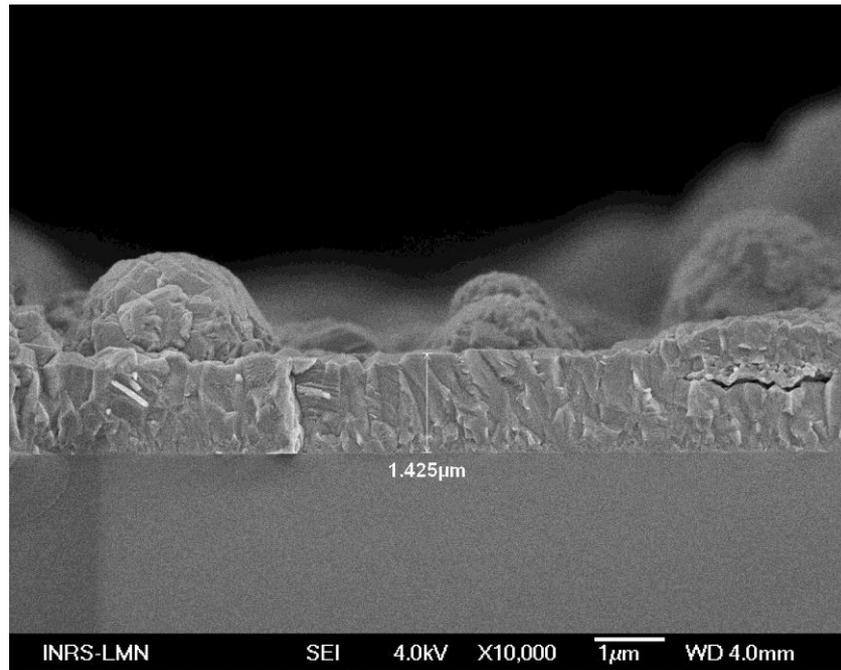


Figure 3.8 : Image MEB de la section transverse d'un dépôt de couche épaisse de VO₂ sur Si. Réalisé par Wenqiang Xiang.

La masse du substrat vierge est de 114.2 mg. Elle est de 115.0 mg après la synthèse de la couche mince de VO₂ pur. La masse de film déposé est donc de 0.8 mg. En fonction de la taille du substrat (1 cm²) et de l'épaisseur de la couche (1425 nm), la masse volumique du film est déduite : 5.6 g/cm³.

Nous remarquons que les valeurs ne sont pas énormément différentes que celles obtenues avec la mesure XRR. Les différences entre les deux expériences peuvent s'expliquer par plusieurs erreurs de mesures. Aussi, la masse des gouttelettes n'est pas prise en compte étant donné qu'une moyenne de l'épaisseur du film est prise en compte.

3.2.5 Caractérisations structurales

Des couches de Cr_xV_{1-x}O₂ de 150 nm sur des substrats de Si/SiO₂ ont été déposées à différents taux de dopage ($x = 0, 5$ et 10%) et ont été étudiées grâce à des mesures de diffraction des rayons-X (Fig 3.9).

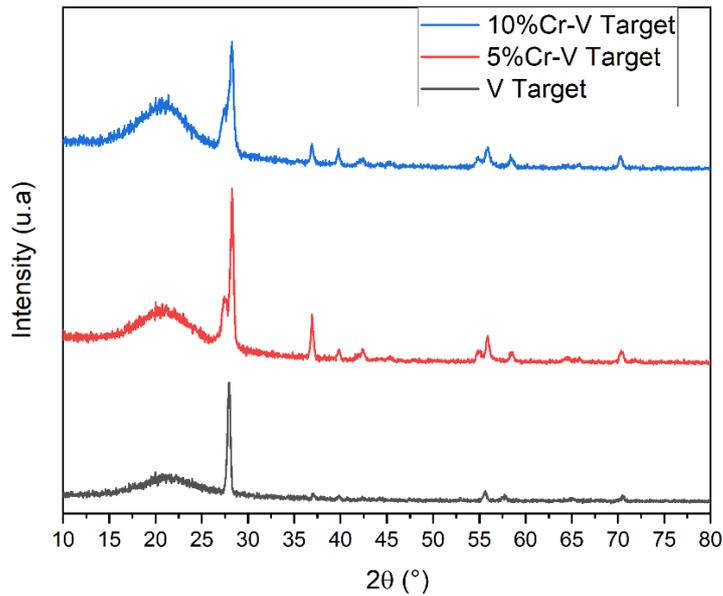


Figure 3.9 : Patron de diffraction des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 .

Différentes phases ont été détectées pour différentes concentrations de dopant. Pour le VO_2 pur, nous pouvons observer une phase M1 (JCPDS 00-043-1051) avec une croissance selon le plan préférentiel (011) aux alentours de 28° . Pour le VO_2 dopé (5 et 10%), une phase M2 est reconnaissable grâce à la séparation du pic préférentiel (011) en deux pics (-201/201) situés à 27.48 et 28.31° selon la fiche JCPDS 01-076-0674. Une autre séparation typique de cette phase métastable est présente aux alentours de 55° . En effet le pic (220) situé à 55.8° pour la phase M1 se sépare en deux pics (-421/421) à 54.93 et 55.89° .

La phase M2 obtenue grâce à la cible de vanadium dopée au chrome (5%) et plus particulièrement la séparation des pics préférentiels (-201/201) est plus marquée que celle pour la phase M2 obtenue grâce à la cible de vanadium dopée au chrome (10%) (Fig 3.10).

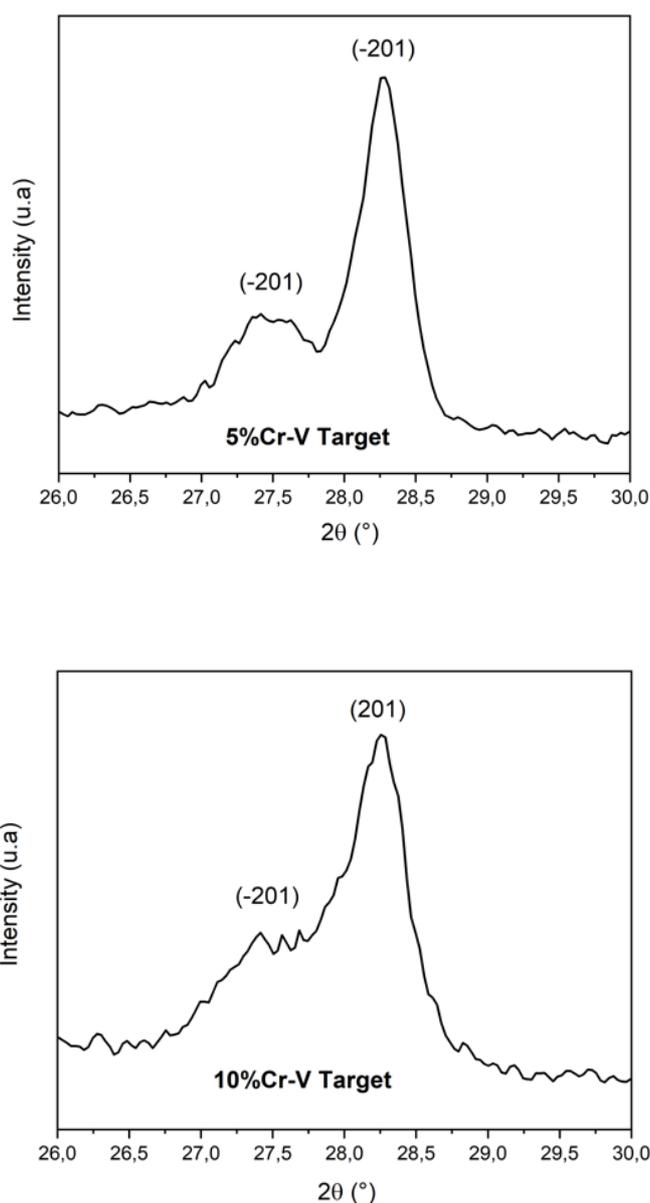


Figure 3.10 : Patron de diffraction réalisé entre 26 et 30° pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 .

Des mesures de diffraction des rayons-X pour des épaisseurs de film différentes ont mis en avant l'existence d'une épaisseur critique. En effet, pour 140 nm de film, il est impossible de clairement distinguer une phase M2 par diffraction des rayons-X (Fig 3.11).

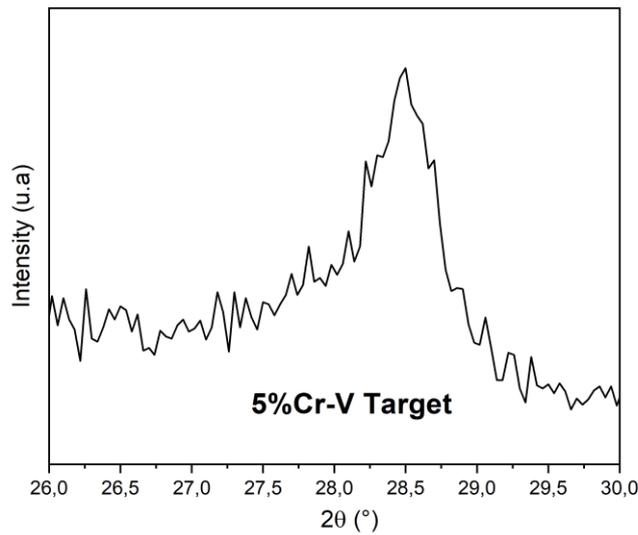


Figure 3.11 : Patron de diffraction réalisé entre 26 et 30° pour une couche mince (140 nm) de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO₂.

D'après le fichier **JCPDS 01-076-0674** précédemment utilisé pour discerner une phase M2 de dioxyde de vanadium, on remarque bien que ce patron de diffraction n'est pas un patron typique de phase M2. Ce n'est pas non plus un patron de diffraction typique de la phase M1. Il semblerait que ce soit un mélange des deux patrons dû à une possible formation progressive de cette phase métastable.

3.3 Effets du dopage et de la qualité cristalline sur les propriétés des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ déposées par système multi-cibles

Les dépôts par système multi-cibles ont été réalisés à l'IRCER. Dans ce cas, une cible de vanadium pur et une cible de chrome pur ont été utilisées. Afin de contrôler le pourcentage de dopant, une étude a été menée concernant le nombre de tirs à effectuer sur les différentes cibles.

3.3.1 Étapes préliminaires

Le but de ce paragraphe est d'étudier l'effet d'un dépôt séquentiel à partir de deux cibles, comparé à un dépôt en continu à partir d'une seule cible. En effet, lors de la synthèse des films dopés, les tirs laser sont réalisés séquentiellement sur la cible de vanadium, puis après le temps

de déplacement des cibles (3 s) pour amener la cible de dopage sous le faisceau, les tirs reprennent sur la cible de chrome.

En remplaçant la cible de dopage par une seconde cible de vanadium, nous pourrions obtenir des informations sur ce processus de synthèse du film.

Pour mesurer l'épaisseur des couches minces, une technique de profilométrie a été utilisée. Pour cela, un masque métallique a été placé sur la moitié d'un substrat durant un dépôt, afin de mesurer la différence de hauteur en z entre le substrat avec film et le substrat sans film, dans le but de déterminer le taux de dépôts des couches minces déposées avec différents taux de concentration en chrome (Fig 3.12).

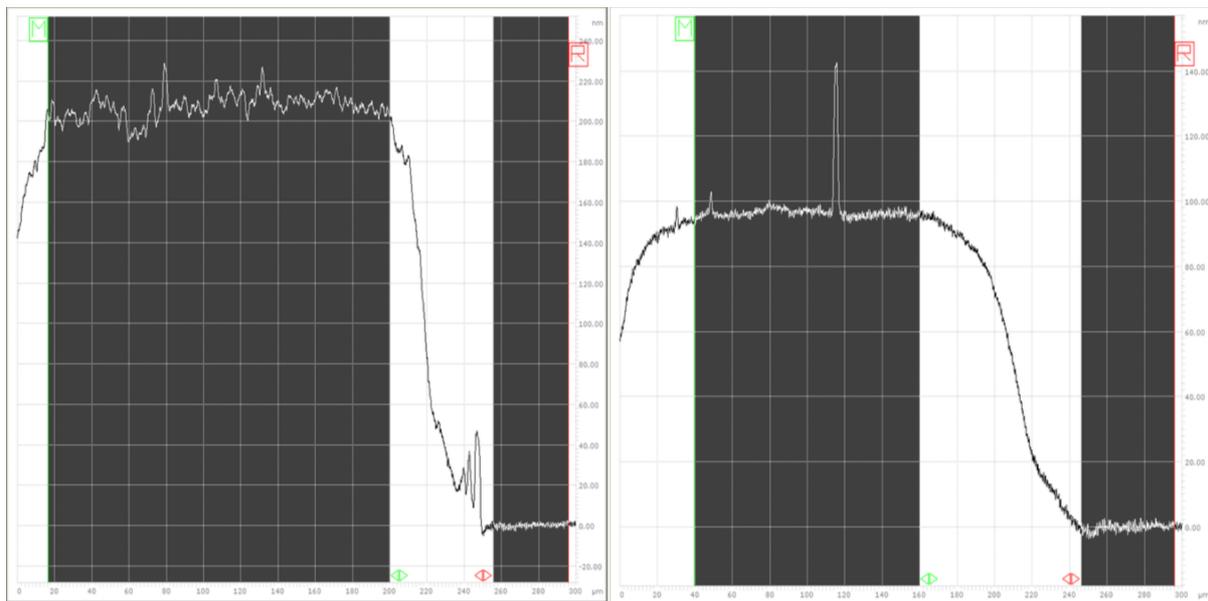


Figure 3.12 : Épaisseur des films pour 12.000 tirs sur une cible de V (gauche) et de Cr (droite).

Grâce à ces mesures, il est donc facile de contrôler le taux de dépôt des différents échantillons. En effet, pour un tir sur cible de vanadium, 0.017 nm de VO_2 est déposé sur le substrat tandis que pour un tir sur cible de chrome, 0.008 nm de Cr_2O_3 sont présents sur le substrat.

En utilisant une technique de dépôt séquentiel à partir de deux cibles, l'histoire temporelle de croissance des films de VO_2 est modifiée. En effet, le changement des cibles induit un temps de « repos » qui a des répercussions sur les propriétés des films.

Dans un premier temps, les propriétés électriques des films déposés par les techniques mono et multi-cibles ont été étudiées (Fig 3.13).

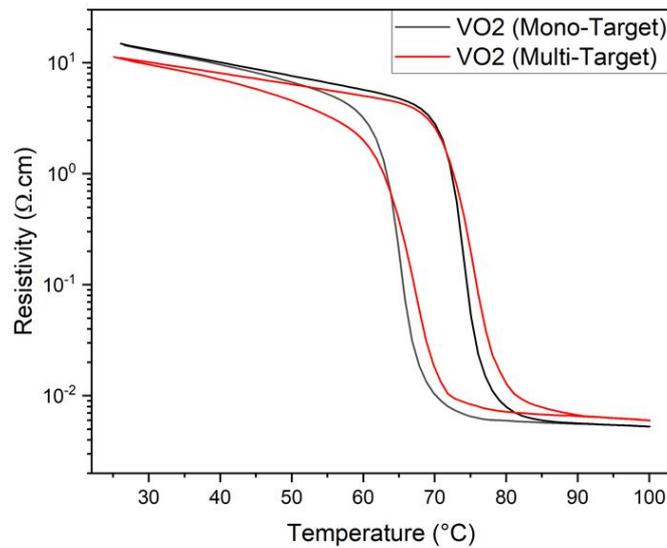


Figure 3.13 : Résistivité en fonction de la température pour des couches minces de VO₂ sur Si/SiO₂ de façon mono-cible et multi-cibles.

La mesure de résistivité des couches minces montre qu'un dépôt continu en utilisant une seule cible présente une température de transition égale à celle du dépôt effectué séquentiellement en utilisant deux cibles de vanadium et en effectuant 25 tirs sur l'une et 1 tir sur l'autre (70 °C). La dynamique de transition et la largeur d'hystérésis (9 °C) sont aussi inchangées avec des états métalliques et semi-conducteurs qui présentent des valeurs identiques.

La morphologie de surface de ces échantillons, a ensuite été imagée par AFM et MEB et montrent une structure granulaire avec une orientation aléatoire des grains pour tous les échantillons. Toutefois, les grains de l'échantillon de VO₂ pur synthétisé de façon mono-cible sont plus fins et plus ronds que ceux du VO₂ pur synthétisé de façon multi-cibles (Fig 3.14 et 3.15).

Ces observations sont confirmées par l'analyse statistique de la rugosité de surface RMS (R_q) et montrent une légère augmentation de $R_q = 14$ nm pour le VO₂ pur mono-cible et $R_q = 18$ nm pour le VO₂ pur multi-cibles. Cette augmentation de la rugosité entre les deux échantillons dopés s'explique par une période de repos entre deux cycles de tirs pour le deuxième échantillon. Cette période peut avoir l'effet d'un recuit, qui est reconnue comme étant une étape permettant aux grains de s'allonger.

La hauteur des grains en z est différente selon la méthode de dépôt. Pour l'échantillon de VO₂ mono-cible, la hauteur maximale du profil de rugosité est de 115 nm. Elle est de 145 nm pour l'échantillon multi-cibles (Fig 3.14).

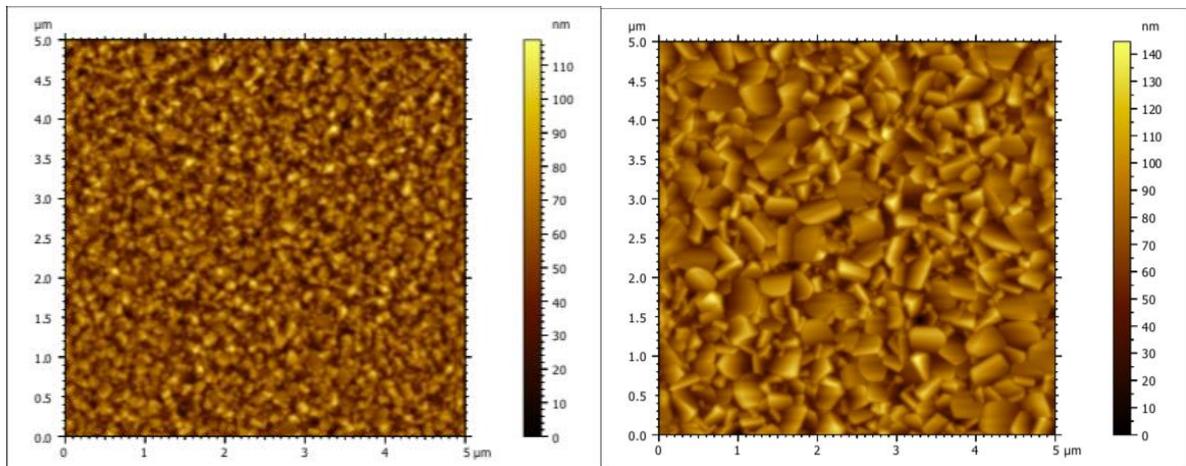


Figure 3.14 : Images AFM de la topographie de surface au centre des couches minces de VO₂ sur Si/SiO₂ déposées de façon mono-cible (gauche) et multi-cibles (droite).

Les images MEB montrent des cristaux plus compacts et plus gros pour le VO₂ multi-cibles (Fig 3.15).

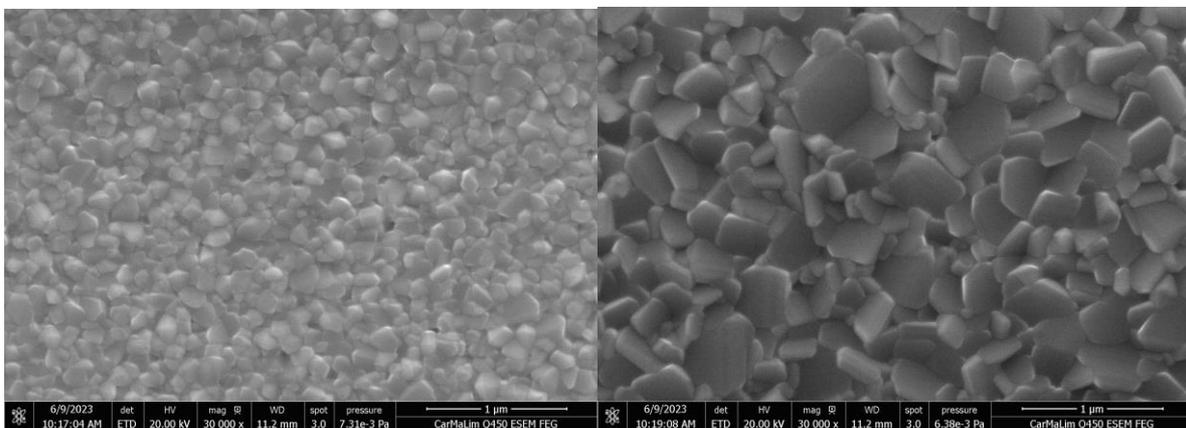


Figure 3.15 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces de VO₂ sur Si/SiO₂ déposées de façon mono-cible (gauche) et multi-cibles (droite).

Dans la suite de ce travail, nous comparerons les propriétés physiques des échantillons dopés avec celles de l'échantillon non-dopé, déposé de façon mono-cible.

Dans le but de réaliser des films de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ avec différents pourcentages de chrome, nous devons déterminer la quantité relative de tirs laser sur chaque cible en évitant de former une couche complète de chaque oxyde.

Nous savons grâce à différentes expériences réalisées à l'IRCER que les deux oxydes déposés à partir des cibles de vanadium et de chrome sont le VO_2 et le Cr_2O_3 [75].

Sachant que le volume déposé par tir laser est :

Équation 3.5 : Volume de film déposé par tir

$$\text{Volume depose par tir} = \text{Surface du substrat (mm}^2) \times \text{Epaisseur deposee par tir}$$

La masse déposée par tir sera déterminée à partir des masses volumiques de VO_2 et de Cr_2O_3 trouvées dans la littérature, respectivement égales à 4.57 et 5.22 g/cm³ selon :

Équation 3.6 : Masse de film déposée par tir

$$\text{Masse deposee par tir} = \text{Volume depose par tir} \times \text{Densite oxyde}$$

Afin de déterminer le nombre d'atomes de vanadium et de chrome déposés par tir, il est nécessaire auparavant de calculer le nombre de motifs de VO_2 et de Cr_2O_3 déposés par tir. Il sera ensuite multiplié par le nombre d'atomes de V et Cr dans un motif de VO_2 et Cr_2O_3 respectivement (en supposant les oxydes comme purs et parfaitement stœchiométriques).

Ce nombre de motifs est déterminé par les relations suivantes :

Équation 3.7 : Nombre de motifs de VO_2 et de Cr_2O_3

$$\text{Nombre de motifs de } \text{VO}_2 = \frac{\text{Masse deposee par tir}}{\text{Masse motif } \text{VO}_2}$$

$$\text{Nombre de motifs de } \text{Cr}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Masse deposee par tir}}{\text{Masse motif } \text{Cr}_2\text{O}_3}$$

Où les masses d'un motif de VO_2 et de Cr_2O_3 sont respectivement $m_{\text{VO}_2} = m_{\text{V}} + 2m_{\text{O}}$ et $m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 2m_{\text{Cr}} + 3m_{\text{O}}$, m_{V} étant la masse d'un atome de vanadium, m_{O} d'oxygène et m_{Cr} de chrome.

Alors, les nombres d'atomes de V et de Cr, respectivement n_V et n_{Cr} sont donnés par les relations suivantes :

Équation 3.8 : Nombre d'atomes de V et de Cr

$$n_V = 1 \times \text{Nombre de motifs de } VO_2$$

$$n_{Cr} = 2 \times \text{Nombre de motifs de } Cr_2O_3$$

Et connaissant le nombre de tirs sur chaque cible pour faire une boucle lors du dépôt de VO_2 dopé au chrome (m tirs sur la cible de V et n tirs sur la cible de Cr), les pourcentages de V et de Cr dans le film sont calculés à l'aide des relations suivantes :

Équation 3.9 : Pourcentage de V et de Cr dans un film

$$V(\text{pourcentage}) = \frac{n_V \times m_{tirs}}{(n_V \times m_{tirs}) + (n_{Cr} \times n_{tirs})} \times 100$$

$$Cr(\text{pourcentage}) = \frac{n_{Cr} \times n_{tirs}}{(n_V \times m_{tirs}) + (n_{Cr} \times n_{tirs})} \times 100$$

Grâce à ce calcul, il est possible de contrôler le dopage des couches minces en nous basant sur le nombre de tirs par « cycle » de dopage sur chaque cible. De plus, il faut prendre le soin de respecter au mieux le même temps par cycle pour chaque dépôt afin de respecter les mêmes conditions entre chaque échantillon. Il faut aussi trouver un bon ratio entre le nombre de pulses sur vanadium et sur chrome par cycle. En effet, le but du dopage utilisant plusieurs cibles est d'éviter la formation d'une monocouche d'un des deux oxydes. Il ne faut pas dépasser 26 pulses sur la cible de vanadium et 60 pulses sur la cible de chrome. Pour le cas du film dopé à 1%, nous n'avons pas d'autre choix que de dépasser ce seuil. La dernière condition à respecter est celle du nombre de tirs sur la cible de chrome. En effet, les tirs sur cette cible sont à minimiser afin de privilégier de faibles quantités d'oxyde de chrome par rapport au dioxyde de vanadium (Tableau 3.5).

Tableau 3.5 : Détermination théorique du pourcentage de chrome dans les couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ de 150 nm.

Nombre de tirs sur V	Nombre de tirs sur Cr	% at. Cr	Période d'un « cycle »
57	1	1.0	11.8 s
19	1	3.0	8.0 s
22	2	5.0	8.4 s
23	3	7.1	8.6 s
21	4	10.0	8.5 s
19	5	13.3	8.4 s

Tous les échantillons ont été réalisés dans les mêmes conditions de température (500 °C) de pression (16 mTorr) et de refroidissement sous pression statique d'O₂.

3.3.2 Caractérisation de la composition chimique (XPS)

Différents spectres des couches minces ont été réalisés (0, 5 et 10%). Toutes les énergies de liaison ont été calibrées en utilisant le pic C 1s à 284.6 eV.

Les énergies de liaison du Cr 2p_{3/2} et Cr 2p_{1/2} ont été situées aux alentours de 576.5 et 586.4 eV.

Les stœchiométries des couches minces de VO₂, et de VO₂ dopé au chrome 5 et 10% sont respectivement : VO₂, Cr_{0.08}V_{0.92}O₂ et Cr_{0.13}V_{0.87}O₂. Nous pouvons donc affirmer que le dopage substitutionnel de nos films est cohérent avec le dopage théorique calculé grâce à la précédente formule, en sachant que l'incertitude des mesures XPS est de 2%.

3.3.3 Caractérisation électrique : mesure quatre pointes de la résistivité

L'évolution de la résistivité en fonction de la température ($25\text{ °C} \leq T \leq 100\text{ °C}$) des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ mesurée par la méthode quatre pointes en ligne est reportée Fig 3.16 et Tableau 3.8.

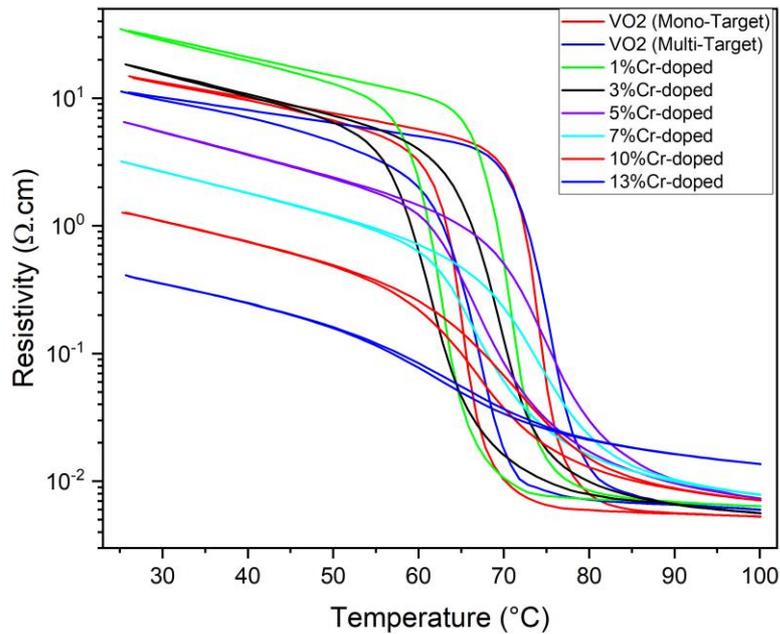


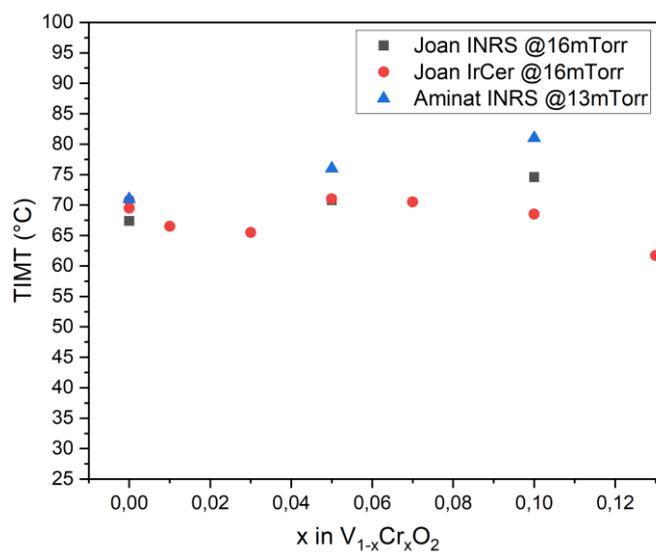
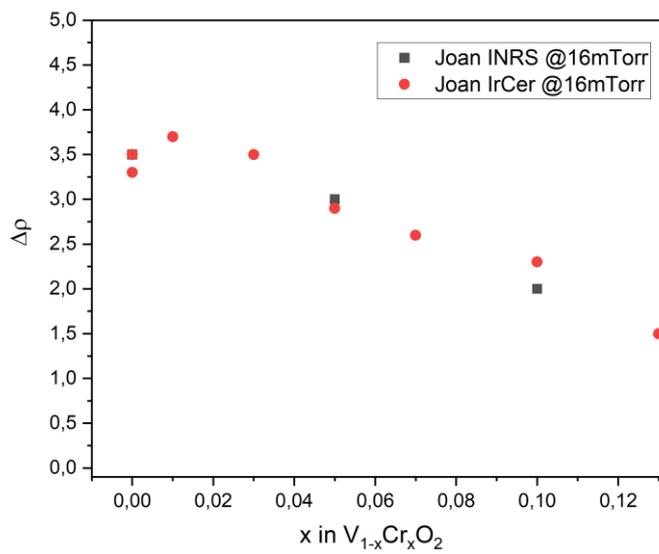
Figure 3.16 : Résistivité en fonction de la température pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ à 13%) sur Si/SiO_2 .

Ces mesures permettent d'extraire des informations sur la qualité du matériau ainsi que sur le taux de dopage.

Tableau 3.6 : Rapport de résistivités ($\Delta\rho$) à 25 et 100 °C, température de transition (T_{Up}) pour le cycle de chauffage, température de transition (T_{Down}) pour le cycle de refroidissement, température de transition (T_{IMT}) et largeur de l'hystérésis (ΔH) pour des couches minces de $Cr_xV_{1-x}O_2$ sur Si/SiO₂.

% at. Cr	$\Delta\rho$	T_{Up} (°C)	T_{Down} (°C)	T_{IMT} (°C)	ΔH (°C)
0	3.5	74	65	69.5	9
1	3.7	71	63	67	8
3	3.5	69	61	65	8
5	2.9	75	67	71	8
7	2.6	74	67	70.5	7
10	2.3	70	67	68.5	3
13	1.5	62	61	61.5	1

Nous pouvons remarquer que le dopage « p » du dioxyde de vanadium avec du chrome induit une diminution de la température de transition jusqu'à 3%. Cette dernière augmente ensuite jusqu'à 5% et diminue de nouveau jusqu'aux pourcentages les plus élevés. Nous observons aussi une amélioration du contraste de résistivité pour l'échantillon à 1%. La variation de résistivité décroît ensuite pour les dopages supérieurs. Ce paramètre met en avant la qualité du film qui diminue au fur et à mesure que le dopage augmente. C'est une manière de confirmer l'augmentation du taux de dopage. Enfin, nous remarquons une décroissance de la largeur d'hystérésis au fur et à mesure que le dopage augmente. Toutes ces observations sont cohérentes avec les mêmes expériences réalisées pour du dopage mono-cible par Aminat Suleiman (Fig 3.17) [13]. Cependant, il faudrait mesurer les échantillons avec les mêmes dispositifs pour pouvoir mieux les comparer.



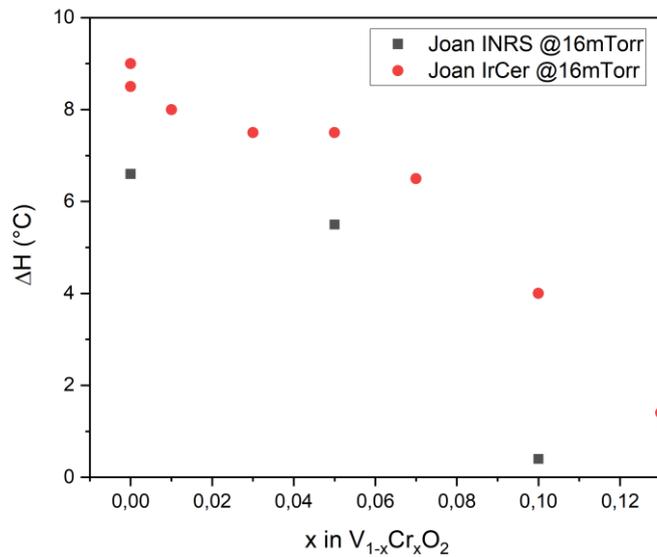


Figure 3.17 : Comparaison du contraste de résistivité (haut), de la température de transition (milieu) et de la largeur d’hystérésis (bas) pour des couches minces de $Cr_xV_{1-x}O_2$ ($x = 0$ à 13%) sur Si/SiO₂ réalisées à l’INRS et à l’IRCER.

3.3.4 Caractérisation morphologiques

a) Microscope à force atomique (AFM)

La morphologie de surface des échantillons de $Cr_xV_{1-x}O_2$ de 150 nm déposés sur Si/SiO₂, imagée par AFM a été étudiée.

Ces mesures montrent une structure granulaire avec une orientation aléatoire des grains pour tous nos échantillons. Cependant, plus le dopage augmente, plus nous revenons à une tendance de grains de même taille et de même forme, avec des grains de plus en plus petits et de plus en plus ronds.

Les résultats de l’analyse statistique de la rugosité de surface RMS (R_q) montrent une rugosité $R_q = 13$ nm pour le VO₂ dopé à 1%, une augmentation de cette dernière avec $R_q = 21$ nm pour les échantillons dopés 3 et 5% et finalement une diminution de rugosité avec $R_q = 16, 11$ et 9 nm pour les échantillons dopés 7, 10 et 13%.

De plus, la hauteur des grains en z est différente selon le taux de dopage. En effet, elle diminue de 115 nm à 90 nm à entre 0 et 1% de dopant. Elle augmente de 90 à 175 nm entre 1 et 5% et diminue de 175 à 70 nm entre 5 et 13% (Fig 3.18).

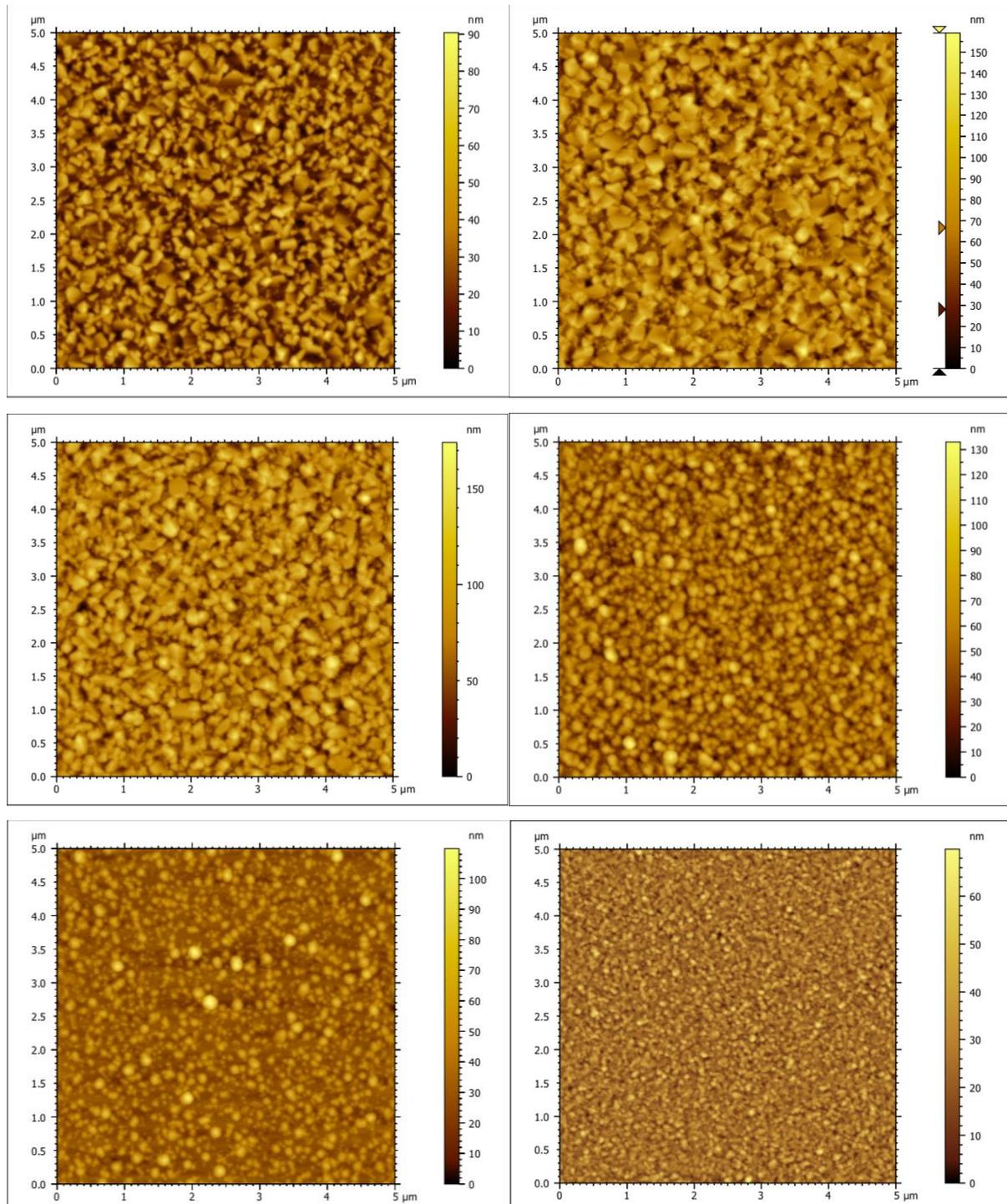


Figure 3.18 : Images AFM de la topographie de surface au centre des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 , avec plusieurs taux de dopage de 1 à 13% (de gauche à droite et de haut en bas).

Toutes ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues à l'INRS comme le montre la Fig 3.19.

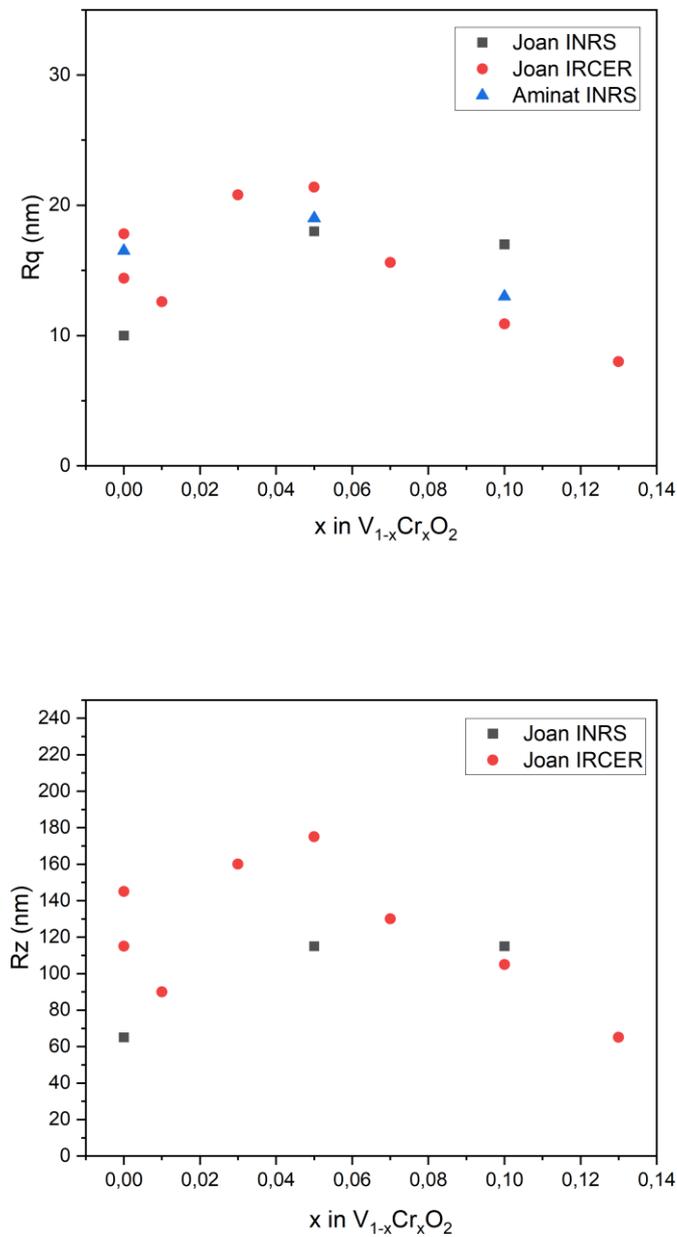


Figure 3.19 : Comparaison de la rugosité R_q (gauche) et de la hauteur des grains R_z (droite) pour des couches minces de $Cr_xV_{1-x}O_2$ ($x = 0$ à 13%) sur Si/SiO_2 réalisées à l'INRS et à l'IRCER.

b) *Microscope électronique à balayage (MEB)*

Nous avons effectué des images MEB afin d'observer la morphologie des films dans le but d'étudier et de confirmer les effets du dopage (Fig 3.20).

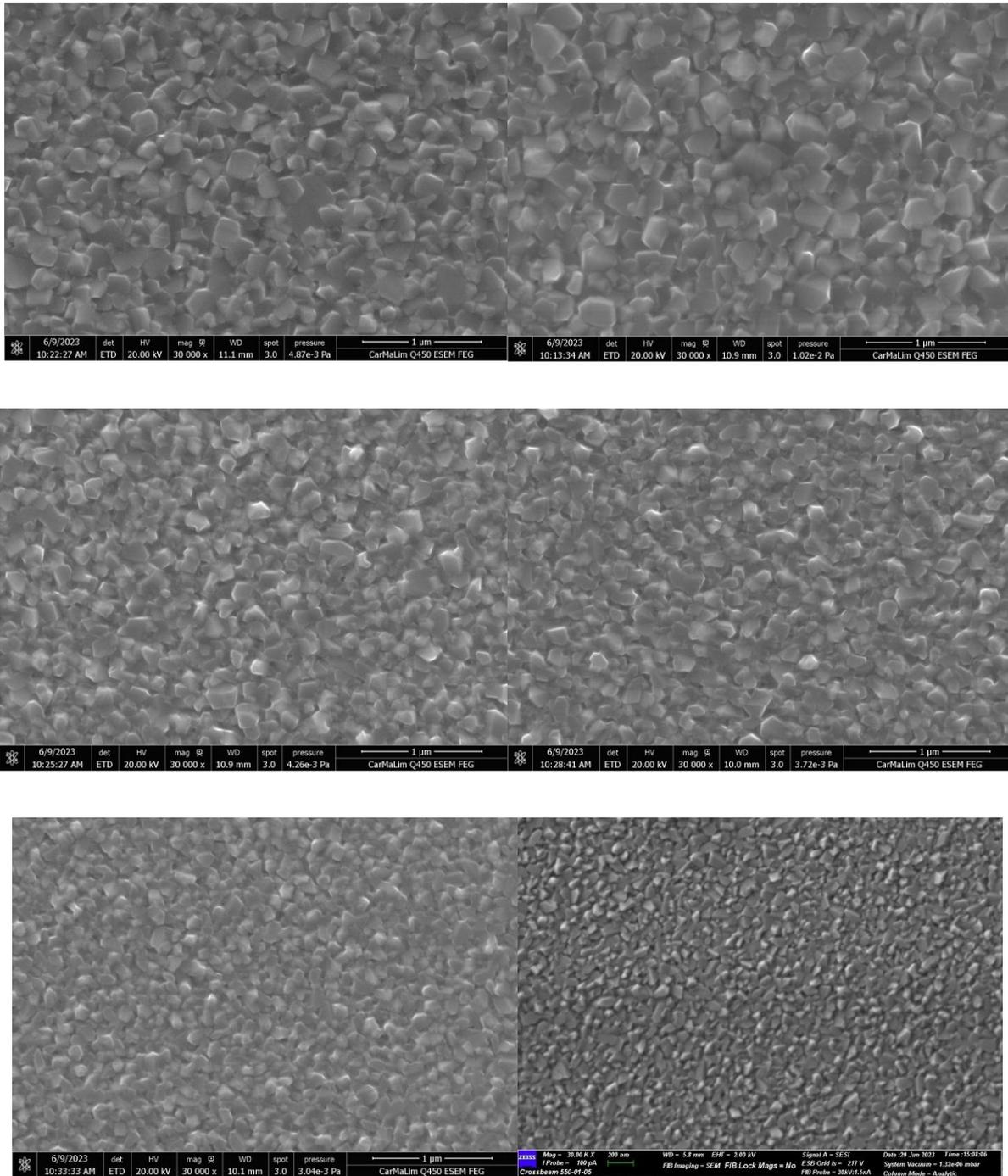


Figure 3.20 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO_2 avec plusieurs taux de dopage (0, 1, 3, 5, 7, 10 et 13% (de gauche à droite et de haut en bas)).

Sur ces images, nous pouvons voir que la tendance de la longueur des cristaux en x et en y suit celle de la hauteur en z . En effet, pour des dopages faibles, les grains semblent moins allongés que ceux du film de dioxyde de vanadium pur. Ils semblent s'allonger pour des dopages proches de 5% et diminuer de nouveau pour les plus hauts dopages (de 7 à 13%)

c) *Réflectométrie des rayons-X (XRR)*

Comme dans la partie précédente, des mesures XRR ont été réalisées afin de connaître la masse volumique des couches minces synthétisées et d'en déduire par la suite la masse, primordiale pour les tests électrochimiques.

Dans le cas des couches minces déposées par système multi-cibles, le type d'oscillation et l'angle critique de nos échantillons sont égaux aux incertitudes de mesure près (Tableau 3.9).

Tableau 3.7 : Angle critique, masse volumique et masse des films de 100 nm de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$

% at. Cr	Angle critique (°)	Masse volumique (g/cm³)	Masse (mg)
0	0.29	4.1	0.003
1	0.31	4.1	0.003
3	0.29	4.0	0.003
5	0.29	4.1	0.003
7	0.29	4.1	0.003
10	0.29	4.1	0.003

Ces mesures mettent en avant la similitude entre les masses volumiques des couches minces synthétisées à différents taux de dopage, mais aussi la similitude entre les valeurs obtenues pour le système mono-cible de l'INRS et le système multi-cibles de l'IRCER.

3.3.5 Caractérisations structurales

a) Diffraction des rayons-X (XRD)

L'analyse de diffraction des rayons-X en configuration Bragg-Brentano a été réalisée entre 20 et 80°. Cependant, les mesures en configuration Bragg-Brentano sur des couches minces ont la propriété d'étouffer le signal de la couche au profit de celui du substrat. De plus, le travail a été effectué sur des substrats amorphes qui entraînent une croissance et une cristallisation difficile. Les mesures ont donc été concentrées sur une plage entre 25 et 30° afin de n'analyser que le pic préférentiel (011) le plus intense (Fig 3.21).

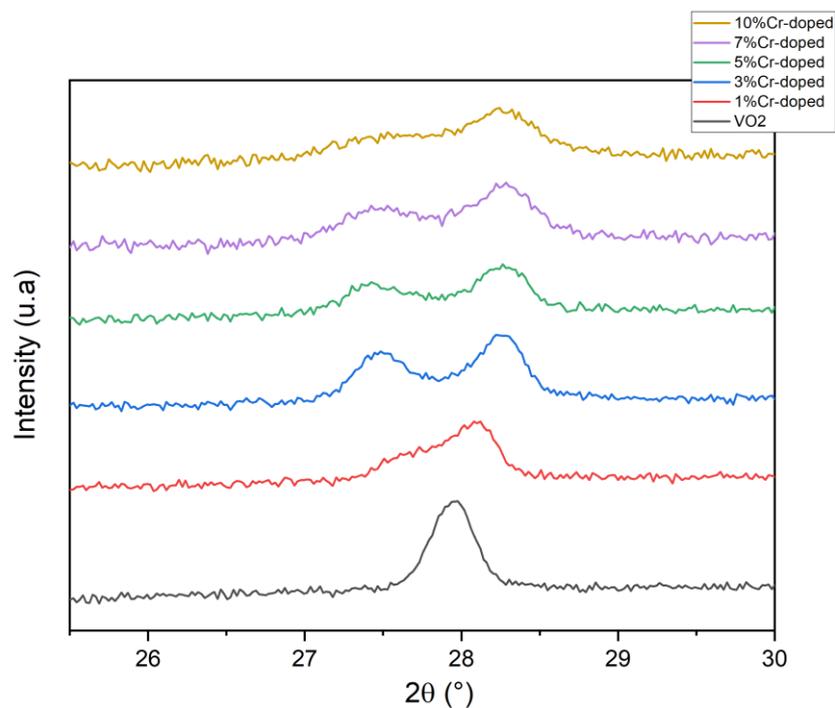


Figure 3.21 : Patron de diffraction pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur Si/SiO₂.

En utilisant les mêmes conditions et les mêmes substrats, nous avons stabilisé différentes phases pour différentes concentrations de dopage. D'après le fichier **JCPDS 00-043-1051**, pour le VO₂ pur, nous pouvons observer une phase M1 avec une croissance selon le plan préférentiel (011) aux alentours de 27.9°. Pour le VO₂ dopé 1%, nous distinguons une phase T, reconnaissable grâce à la séparation du pic préférentiel (011) en deux pics (-201/201) situés à 27.48 et 28.31°. Elle se distingue de la phase M2 par un premier pic bien plus faible que cette dernière.

Pour les dopages supérieurs à 1%, nous distinguons une phase M2 selon la fiche **JCPDS 01-076-0674**. Elle est reconnaissable grâce à la même séparation du pic préférentiel (011), de manière beaucoup plus intense.

Nous pouvons comparer nos observations avec un diagramme des différentes phases de VO₂ en fonction de la température et du dopage (Fig 1.6).

Dans ce diagramme, nous remarquons bien qu'à température ambiante (300 K), pour une couche mince de VO₂ pur, nous obtenons une phase M1. Pour des dopages compris entre 1 et 2%, nous nous trouvons en présence d'une phase T, aussi appelée M3 dans la littérature. Pour finir, pour des dopages supérieurs à 3%, il est possible d'obtenir une phase M2 à température ambiante.

Cependant, les analyses XRD en configuration Bragg-Brentano ne suffisent pas à affirmer ce comportement précisément. En effet, il est bien trop complexe de déterminer une différence précise entre la phase T et la phase M2 avec une simple analyse XRD. Il est donc nécessaire de confirmer ces résultats grâce à des mesures de spectroscopie Raman.

b) Spectroscopie Raman

L'analyse des spectres Raman a été réalisée à température ambiante, en mode « point », à une longueur d'onde de 532 nm (Fig 3.22).

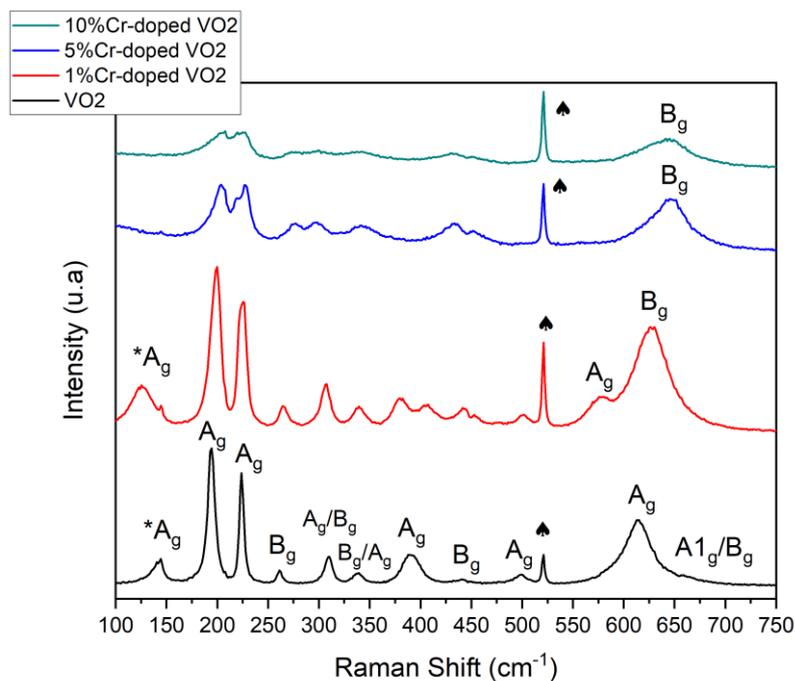


Figure 3.22 : Spectres Raman des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ sur Si/SiO₂.

Plus le dopage augmente, plus les bandes Raman s'élargissent et le signal s'atténue. En effet, le spectre est plus facilement lisible pour la couche de VO₂ pur, que pour celle de VO₂ dopé 10%. Une hypothèse à ce phénomène peut être un phénomène de luminescence induit par le chrome. Ceci peut aussi s'expliquer par la présence de défauts causés par les ions dopants dans le réseau, ce qui affecte de manière non négligeable les modes vibrationnels des couches sondées par le spectromètre.

Cependant, nous pouvons identifier plusieurs bandes Raman appartenant aux modes de symétrie A_g et B_g pour des phases monocliniques [71, 72]. La différence que nous pouvons observer entre ces modes est l'intensité, qui est plus élevée pour les modes A_g que pour les modes B_g .

Pour rendre l'analyse plus facile, le traitement des données est seulement axé sur les 5 bandes nécessaires à la détermination de la phase monocliniques, c'est-à-dire les 3 premiers et le dernier modes A_g , ainsi que le dernier mode B_g (Tableau 3.10).

Tableau 3.8 : Principaux modes Raman et phase associée au dopage.

% at. Cr	A_g (1)	A_g (2)	A_g (3)	A_g (7)	B_g (5)	Phase
0	143 cm ⁻¹	194 cm ⁻¹	224 cm ⁻¹	612 cm ⁻¹	-	M1
1	125 cm ⁻¹	200 cm ⁻¹	225 cm ⁻¹	577 cm ⁻¹	626 cm ⁻¹	T/M3
5	-	202 cm ⁻¹	227 cm ⁻¹	-	646 cm ⁻¹	M2
10	-	202 cm ⁻¹	227 cm ⁻¹	-	646 cm ⁻¹	M2

Les 9 premières bandes du spectre sont attribuées aux modes de flexion des liaisons vanadium-oxygène tandis que les deux dernières résultent probablement des modes d'étirement des liaisons de pontage V-O-V [13]. Lorsque les films sont dopés avec un élément comme le chrome (5%), ces liaisons vont se rétrécir et créer un « redshift » (décalage vers la droite).

3.4 Conclusion chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé et caractérisé des couches minces de VO₂ dopé au chrome dans deux laboratoires différents, mais avec les mêmes conditions, à savoir une

fluence de 3 J/cm^2 , une pression d' O_2 de 16 mTorr et une température de substrat d'environ $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

La seule différence entre les deux procédés reste la méthode de dépôt liée aux cibles et la méthode de refroidissement des échantillons. En effet, à l'INRS, nous avons utilisé une seule cible dopée en amont avec un refroidissement du substrat sous vide tandis qu'à l'IRCER, nous avons utilisé une cible pour le dépôt de VO_2 pur et deux cibles pour le dopage, avec un refroidissement sous pressions statique d'oxygène. Il a donc été intéressant d'étudier les effets du dopage au chrome mais aussi de comparer les deux méthodes.

Le pourcentage relatif de chrome par rapport au vanadium au sein des couches minces a été étudié. Ce dernier s'avère être en accord avec le taux de dopage théorique car seulement différent de 3% au maximum. Nous avons aussi pu confirmer la théorie des états de valence. En effet, grâce au dopage au chrome, la proportion d'états de valence V^{5+} augmente. C'est un paramètre intéressant qui induit l'abaissement du niveau de Fermi du matériau d'électrode et pourrait permettre à la cathode d'augmenter sa tension de travail durant les tests électrochimiques.

Les mesures électriques ont mis en avant la similitude entre les mesures des échantillons synthétisés grâce à une cible et ceux produits grâce à un système bi-cibles.

Ces mesures ont montré une diminution du rapport de résistivité entre état isolant et état métallique (diminution de 3.5 pour le VO_2 pur à 1.5 pour le VO_2 dopé 13%), excepté pour l'échantillon dopé 1% ($\Delta\rho = 3.7$). Dans ce cas, les contraintes induites par le dopage dans le film semblent être favorables pour un meilleur contraste. La largeur d'hystérésis diminue lorsque le dopage augmente (diminution de $9 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le VO_2 pur à $1 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le VO_2 dopé 13%). Aussi, dans le même temps, la température de transition varie légèrement entre 61 et 75 $^\circ\text{C}$ en fonction du taux de dopage.

Cependant, une différence dans la morphologie des films a été observée. A cause du recuit induit par le changement de cible, les grains sont plus gros dans le cas du système bi-cibles ($R_z = 145 \text{ nm}$) que dans le mono-cible ($R_z = 115 \text{ nm}$). En fonction du dopage, les grains sont de taille et de forme différente. Ces grains sont ronds pour des dopages inférieurs à 5%, s'allongent pour des dopages allant jusqu'à 7% et redeviennent ronds pour les dopages élevés. La rugosité et la hauteur des grains diminuent pour des dopages inférieurs à 3%, augmentent jusqu'à un taux de dopage de 5% diminuent de nouveau par la suite.

Enfin, des mesures Raman et XRD ont mis en avant la phase de VO₂ synthétisée en fonction du dopage. Pour les mêmes conditions de dépôt, le dioxyde de vanadium pur est un VO₂(M1). Lorsque le dopage au chrome est de 1% le polymorphe associé au dioxyde de vanadium est triclinique (T). Pour les couches minces synthétisées à des taux de dopage supérieurs, la phase M2 est observée.

Les similitudes entre les propriétés électriques, morphologiques et structurales ont permis de mettre en avant la très bonne reproductibilité de la synthèse de dioxyde de vanadium dopé au chrome, avec deux laser différents, pour deux systèmes différents.

CHAPITRE 4 : EFFET DU DOPAGE SUR LES PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES DES COUCHES MINCES DE VO₂ DÉPOSÉES SUR TITANE

L'objet de ce chapitre est d'étudier les effets du dopage au chrome sur les performances électrochimiques des couches minces de VO₂. Des films de différentes épaisseurs de V_{1-x}Cr_xO₂ avec différents pourcentages de chrome (allant de 0 à 10%) ont été déposés sur des substrats de titane de 1 cm² de surface et 0.025 cm d'épaisseur. Nous avons choisi des substrats de titane car ils sont de très bons conducteurs et par conséquent de très bons collecteurs de courant pour les cathodes de batteries. Cependant, le dépôt sur de tels substrats reste un challenge car la croissance du VO₂ sur ces derniers s'avère être différente.

Le dopage au chrome a été réalisé par deux méthodes différentes d'ablation laser, comme précédemment, à savoir par dépôt à partir de cibles dopées et par ablation multi-cibles, dans les mêmes conditions que celles réalisées sur des substrats de Si/SiO₂.

Chaque dépôt a subi des analyses de la morphologie des films par MEB et des analyses structurales par diffraction des rayons X. Les propriétés optiques, elles, ont été mesurées par réflexion en fonction de la température à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Des tests électrochimiques des électrodes ont été effectués afin d'en tirer leurs propriétés.

4.1 Élaboration de films de VO₂ dopé au chrome sur des substrats de titane par système mono-cible

L'objet du paragraphe est d'étudier les premiers effets du dopage du VO₂ par du chrome sur les performances électrochimiques.

Des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ de plusieurs épaisseurs (50, 100 et 150 nm) ont été déposées sur des substrats de titane à $T = 500$ °C et $P_{O_2} = 16$ mTorr en ablatant des cibles de 3'' de vanadium et de vanadium dopé (concentration en Cr de 5% et 10%) à une fluence de 3 J/cm².

Déposer différentes épaisseurs nous a permis d'étudier l'effet de ce paramètre sur les performances électrochimiques des électrodes.

4.1.1 Caractérisations optiques (FT-IR)

Les substrats étant métalliques, nous n'avons pas pu étudier les caractéristiques électriques des couches minces et donc déterminer la température de transition de nos échantillons par la méthode quatre pointes. Pour pallier ce problème, nous avons choisi une autre caractérisation qui permet de déterminer ce paramètre : la mesure de réflectance en fonction de la température. Cette mesure a été réalisée entre 20 et 100 degrés, à longueur d'onde fixe de 8000 nm, sur les échantillons de 100 nm (Fig 4.1 et Tableau 4.1). La longueur d'onde de la mesure a été choisie, de sorte à pouvoir présenter des phénomènes d'hystérésis physiquement acceptables. En effet, pour des longueurs d'onde plus faibles, nous observons des hystérésis chaotiques, mais des valeurs de température de transition presque similaires à celles que nous obtenons actuellement.

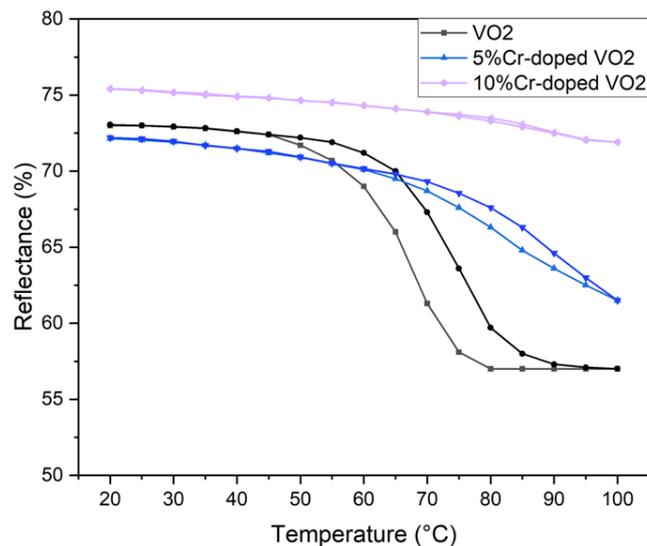


Figure 4.1 : Réflectance à 8 μm en fonction de la température des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 5$ et 10%) déposées sur titane.

Tableau 4.1 : Température de transition des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur titane.

% at. Cr	T_{IMT} (°C)
0	72
5	85
10	90

Les résultats sont cohérents avec les précédents résultats obtenus sur Si/SiO₂. En effet, le dopage « *p* » du vanadium avec du chrome induit une transition métal/isolant et une

augmentation de la température de transition, et ce même sur titane. Nous pouvons noter une réduction de la variation de réflectivité $\Delta R_{\text{réf}}$ en fonction du dopage. De plus, nous observons des températures de transition plus importantes pour des couches de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ déposées sur titane que pour des couches de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ déposées sur Si/SiO_2 . Ce phénomène est dû à l'arrangement du dioxyde de vanadium sur le substrat. Lorsque celui-ci est différent, il peut induire un changement dans les propriétés du matériau. Les contraintes induites par le substrat peuvent aussi expliquer cette évolution de la température de transition du dioxyde de vanadium. C'est un phénomène qui a déjà été observé entre le Si/SiO_2 et l' Al_2O_3 par exemple.

4.1.2 Caractérisation morphologique (MEB)

Les couches minces déposées sur des substrats de titane, nous ne pouvons pas effectuer de caractérisation morphologique à l'aide du microscope à force atomique, du fait de l'état de surface des substrats de titane (Fig 4.2).

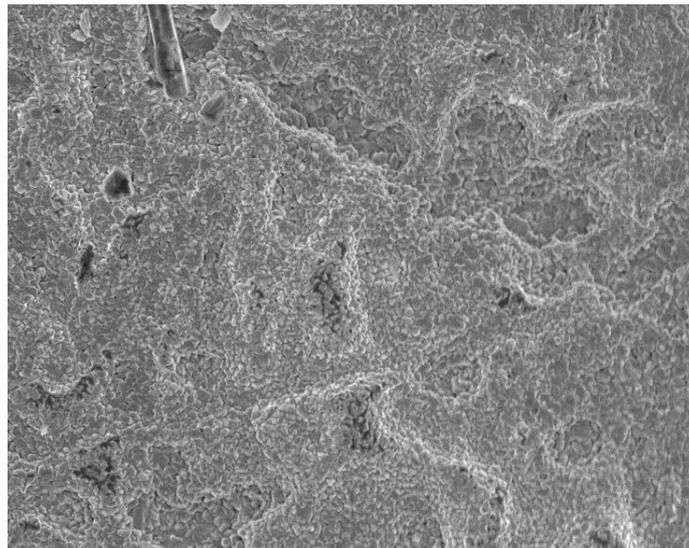


Figure 4.2 : Image MEB (x 9500) de la surface d'une couche mince de VO_2 sur titane.

Sur l'image, nous voyons la difficulté de déposer des films homogènes sur des substrats aussi rugueux que le titane. De plus, sur un substrat comme le titane, le mode de croissance n'est plus un mode couche par couche mais un mode de croissance par îlots. Le film a tendance à croître selon la surface et la rugosité du substrat.

Nous avons donc effectué des images de la surface des couches de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ déposées sur titane afin d'avoir une idée de la tendance que suit la morphologie en fonction du dopage sur ces

substrats. Ces images nous ont aussi permis de montrer que le VO₂ se dépose sur l'intégralité du substrat ou si la couche mince présente des discontinuités (Fig 4.2).

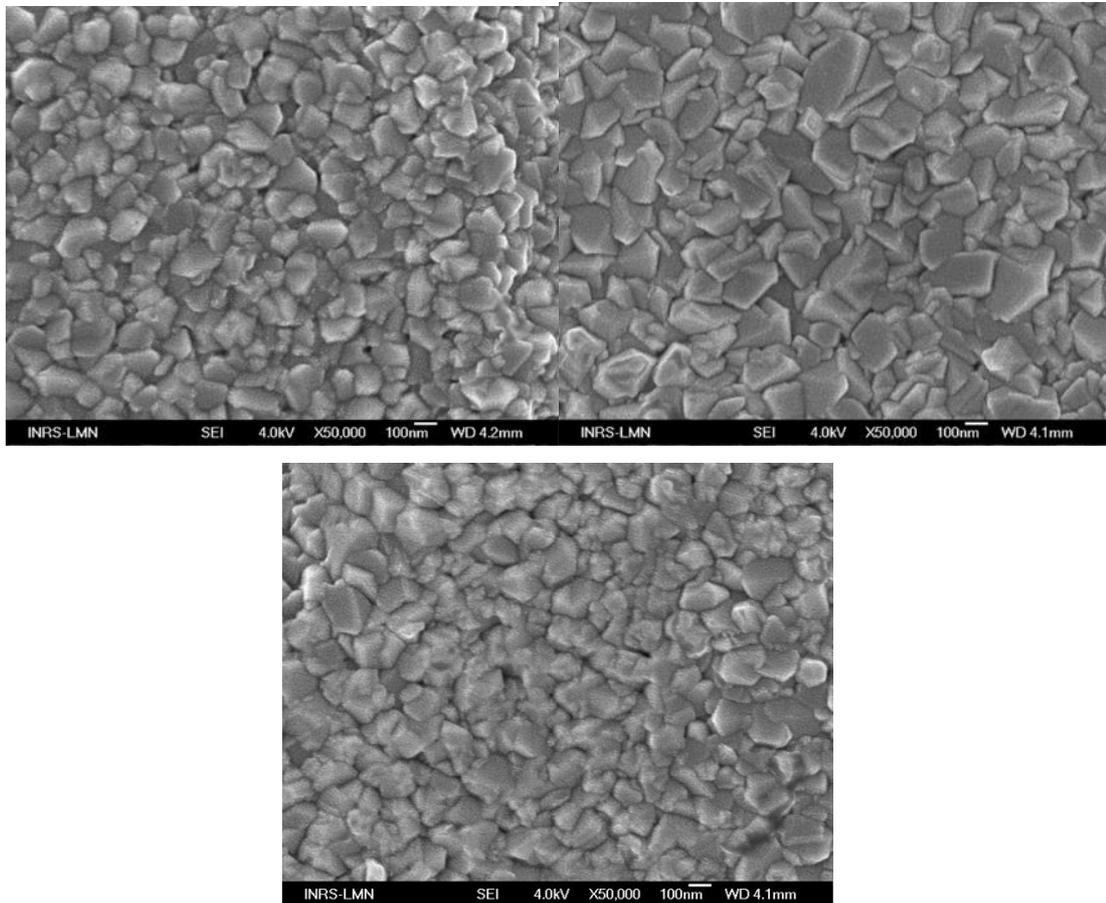


Figure 4.3 : Images MEB de la surface des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ sur titane pour un dopage égal à 0% (haut gauche), 5% (haut droite) et 10% (bas).

Globalement, nous observons la même tendance que pour nos couches minces déposées sur Si/SiO₂. Les grains semblent plus volumineux pour les couches minces dopées que pour le VO₂ pur. Cependant, le VO₂ dopé 10% possède des grains plus petits que le VO₂ dopé 5%. Pour ce qui est de la morphologie globale, nous pouvons voir que pour le VO₂ pur et le VO₂ dopé 10%, les grains sont plus ronds et moins compacts que les grains du VO₂ dopé 5% qui semblent plus allongés et plus compacts.

Ces paramètres morphologiques sont importants pour la suite de nos caractérisations et notamment pour les tests électrochimiques et le paramètre de diffusion du lithium pendant la réaction.

Toutefois, en ayant sondé différentes régions de l'échantillon, nous avons vu que le mode de croissance du film n'est pas un mode de croissance couche par couche, en effet nous observons un profil plus rugueux.

4.1.3 Caractérisations structurales

a) Diffraction des rayons-X (XRD)

Des mesures de diffraction des rayons-X en incidence rasante, entre 10 et 80°, avec un angle tel que $\omega = 0.5^\circ$ ont été réalisées pour les échantillons purs et dopés (Fig 4.4).

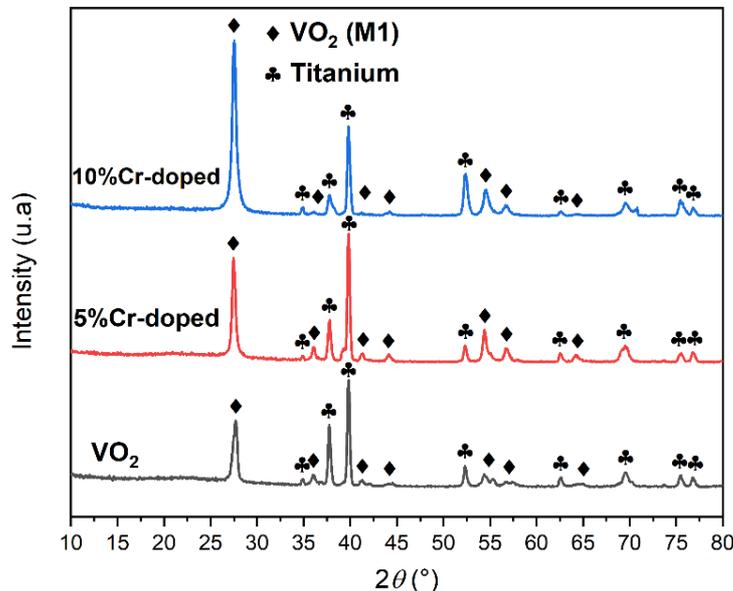


Figure 4.4 : Patron de diffraction pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur titane.

Toutes les couches sont des couches de VO₂ monoclinique (M1) avec une croissance préférentielle suivant l'orientation (011). Cette phase a été déterminée grâce au fichier **JCPDS No. 00-043-1051**.

Cependant, les pics de chaque échantillon sont décalés. Les substrats de titane induisent des contraintes différentes dans les films de celles des substrats amorphes. Ceci induit un décalage des pics entre une couche de VO₂ déposée sur un substrat amorphe et les couches de VO₂ déposées sur titane. De plus, ce décalage peut aussi être associé au dopage du dioxyde de vanadium avec un élément qui possède un rayon atomique plus grand. Plus le dioxyde de vanadium est dopé, plus les pics de diffraction sont décalés vers des angles plus faibles. Ici, les

pics préférentiels sont décalés de 27.7° à 27.6° à 27.5° en fonction du dopage croissant. Cependant, le décalage de nos pics présents sur les patrons de diffraction reste minime est peut aussi être dû à l'incertitude de mesure ou au pas de mesure qui est de 0.1°.

L'augmentation de l'intensité du signal diffracté pour le pic (011) lorsque le pourcentage de chrome augmente de 0 à 5% et la diminution de l'intensité de ce pic en augmentant le dopage à 10% peut s'expliquer par le nombre plus ou moins important de plans orientés selon la même direction.

L'équation de Debye-Scherrer a permis de déterminer la taille approximative des cristallites du pic préférentiel :

Équation 4.1 : Formule de Debye-Scherrer

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

où ***L*** la taille des cristallites (valeur plus petite ou égale que la taille des grains)

K une constante égale à 0.89

λ la longueur d'onde de nos rayons-X

B la largeur à mi-hauteur du pic étudié

θ l'angle de Bragg.

La taille des cristallites pour le plan (011) est du même ordre de grandeur pour tous les échantillons (entre 15 et 20 nm).

4.1.4 Caractérisations électrochimiques

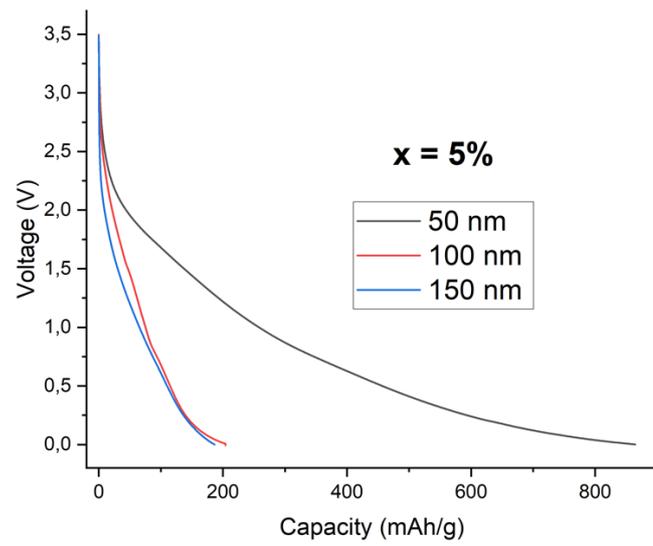
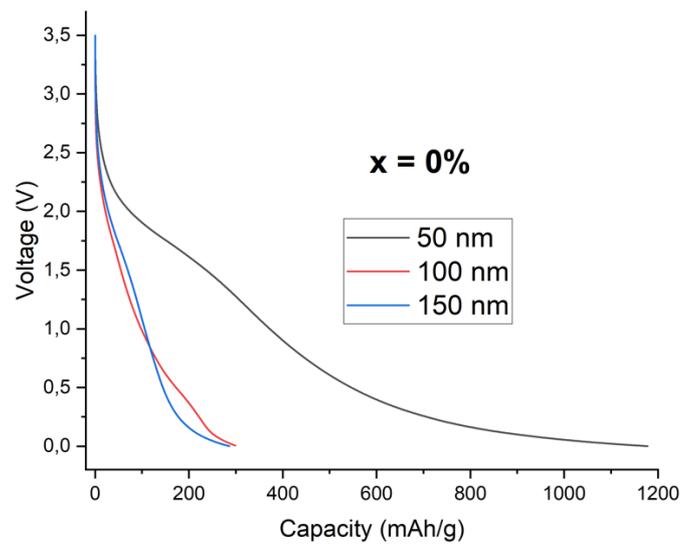
Nous avons testé les performances des échantillons en tant qu'électrodes à l'aide d'une expérience de cyclage galvanostatique, qui permet d'obtenir des courbes de charge/décharge et la capacité spécifique de la cellule électrochimique. Les conditions dans lesquelles les tests se sont effectués sont spécifiques à chaque échantillon (Tableau 4.2). Elles dépendent de l'épaisseur de la couche mince, de sa masse volumique et par conséquent de sa masse.

Tableau 4.2 : Conditions appliquées pour les expériences de cyclage galvanostatique en fonction de l'épaisseur de la couche mince.

Échantillons	50 nm	100 nm	150 nm
VO ₂ pur et dopé au chrome (5 et 10%)	<p>Masse approximative de 0.021 mg</p> <p>$I = 0.0011$ mA, pour une densité de courant de 50 mA/g</p> <p>5 cycles de charge/décharge</p> <p>Entre 0.005 V et 3.5 V vs Li/Li⁺</p>	<p>Masse approximative de 0.041 mg</p> <p>$I = 0.0021$ mA, pour une densité de courant de 50 mA/g</p> <p>5 cycles de charge/décharge</p> <p>Entre 0.005 V et 3.5 V vs Li/Li⁺</p>	<p>Masse approximative de 0.062 mg</p> <p>$I = 0.0031$ mA, pour une densité de courant de 50 mA/g</p> <p>5 cycles de charge/décharge</p> <p>Entre 0.005 V et 3.5 V vs Li/Li⁺</p>

Pour simplifier la lecture et l'analyse de nos résultats, nous avons essentiellement tenu compte du second cycle de décharge qui est moins sujet aux réactions secondaires et à la formation d'une couche d'interphase à électrolyte solide (SEI), formée à partir des matériaux de décomposition associés à l'électrolyte de la batterie. Cette SEI est un facteur modifiant principalement la première décharge, mais c'est un facteur fondamental dans la conception et le fonctionnement des batteries hautes performances. Cette couche SEI empêche la décomposition supplémentaire de l'électrolyte pour maintenir la capacité de cyclage. Cela nécessite que la couche SEI adhère bien au matériau d'électrode, présente de bonnes propriétés d'isolation électronique, mais aussi la capacité de conduire les ions lithium [73].

Les premiers tests que nous avons réalisés ont servi de comparaison entre les performances des différentes épaisseurs de film déposées (Fig 4.5).



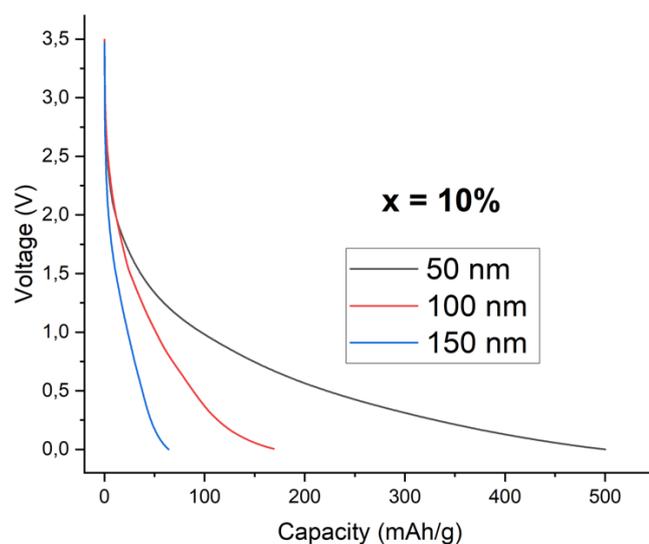


Figure 4.5 : Seconde décharge des cycles galvanostatiques des échantillons de 50, 100 et 150 nm de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 5$ et 10%).

Les performances capacitatives de nos électrodes baissent lorsque l'épaisseur de matériau augmente. En effet, la valeur de la capacité lorsque la décharge se termine diminue lorsque l'épaisseur augmente. Ce phénomène s'explique par la réduction du temps de diffusion du lithium dans le film lorsque l'épaisseur est réduite. Cependant, le comportement des courbes de décharge pour les échantillons de 50 nm est bien trop différent du comportement des autres courbes. En effet, nous notons une exagération du profil incliné de la courbe. Ceci est dû à la faible épaisseur de matériau déposé sur le substrat. En effet, pour les échantillons les plus fins, nous remarquons des réactions du substrat conducteur, mais aussi des réactions de surface qui viennent influencer les mesures électrochimiques. Ces réactions de surface s'expliquent par un plus gros ratio surface oxydée/épaisseur de film. Il faut donc trouver un compromis entre les faibles épaisseurs qui sont sujettes à des réactions de surface et les fortes épaisseurs qui sont un frein à la diffusion du lithium pendant la réaction ; et ce dans le but d'étudier seulement les performances du matériau, tout en minimisant l'effet du substrat.

C'est pourquoi nous avons basé les tests sur la comparaison des performances électrochimiques des échantillons de 100 nm (Fig 4.6).

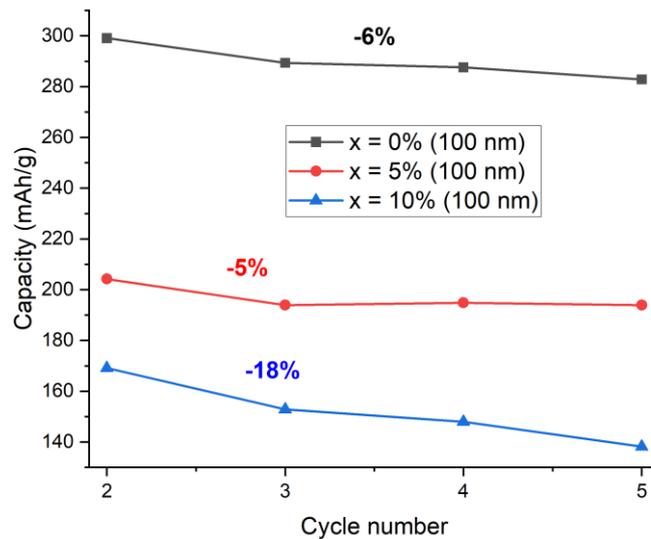
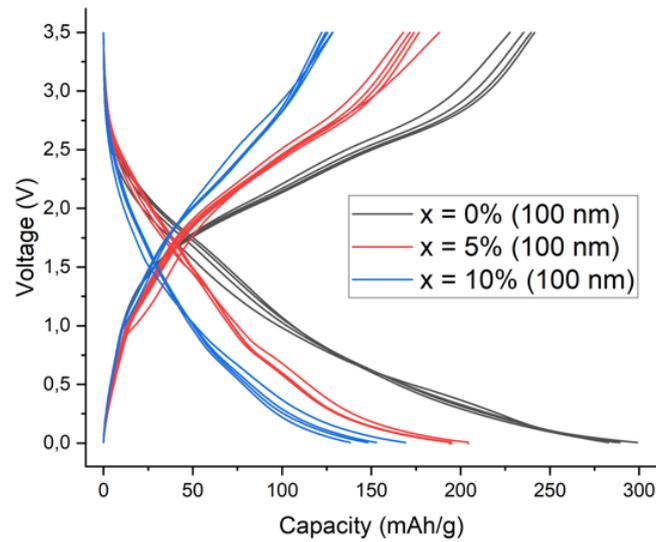


Figure 4.6 : Cycles de charge/décharge (haut) et cyclabilité des couches minces (100 nm) de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ (bas).

Nous observons une diminution de la capacité à tension équivalente au fur et à mesure que le dopage augmente. Ce phénomène est en partie dû à l'augmentation de la taille de grains qui limite la diffusion du lithium durant la réaction.

Cependant, lorsque nous observons attentivement les valeurs de capacité à chaque fin de décharge, nous pouvons observer une meilleure cyclabilité de nos électrodes grâce à une meilleure capacité de rétention en lithium. En effet, les électrodes perdent moins en capacité au

fur et à mesure des cycles pour les échantillons dopés que pour les échantillons purs (Fig 4.9). Nous pouvons aussi observer un plateau rédox autour de 2.0 V pour l'échantillon de VO₂ pur et deux plateaux rédox autour de 0.71 et 1.45 V pour l'échantillon de VO₂ dopé 5%. En général, les plateaux sont responsables de la valeur de la capacité de la batterie et se produisent aux potentiels redox des matériaux actifs. Ces plateaux sont dus à l'intercalation des ions Li à l'intérieur du matériau actif de l'électrode. Ces plateaux sont généralement plus visibles au cours des tests de voltampérométrie cyclique.

4.2 Élaboration de films de VO₂ dopé au chrome sur des substrats de titane par système multi-cibles

L'objet du paragraphe est d'étudier les effets du dopage du VO₂ par du chrome de manière multi-cibles sur les performances électrochimiques.

Des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ de 100 nm ont été déposées sur des substrats de titane à $T = 500$ °C et $P_{O_2} = 16$ mTorr à une fluence de 3 J/cm².

Grâce au dopage multi-cibles, il a été possible de synthétiser des films dopés avec un très bon contrôle du taux de dopage.

4.2.1 Caractérisation morphologique (MEB)

Comme pour la partie précédente, nous avons observé les couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ au microscope électronique à balayage afin d'en connaître la morphologie de surface (Fig 4.7).

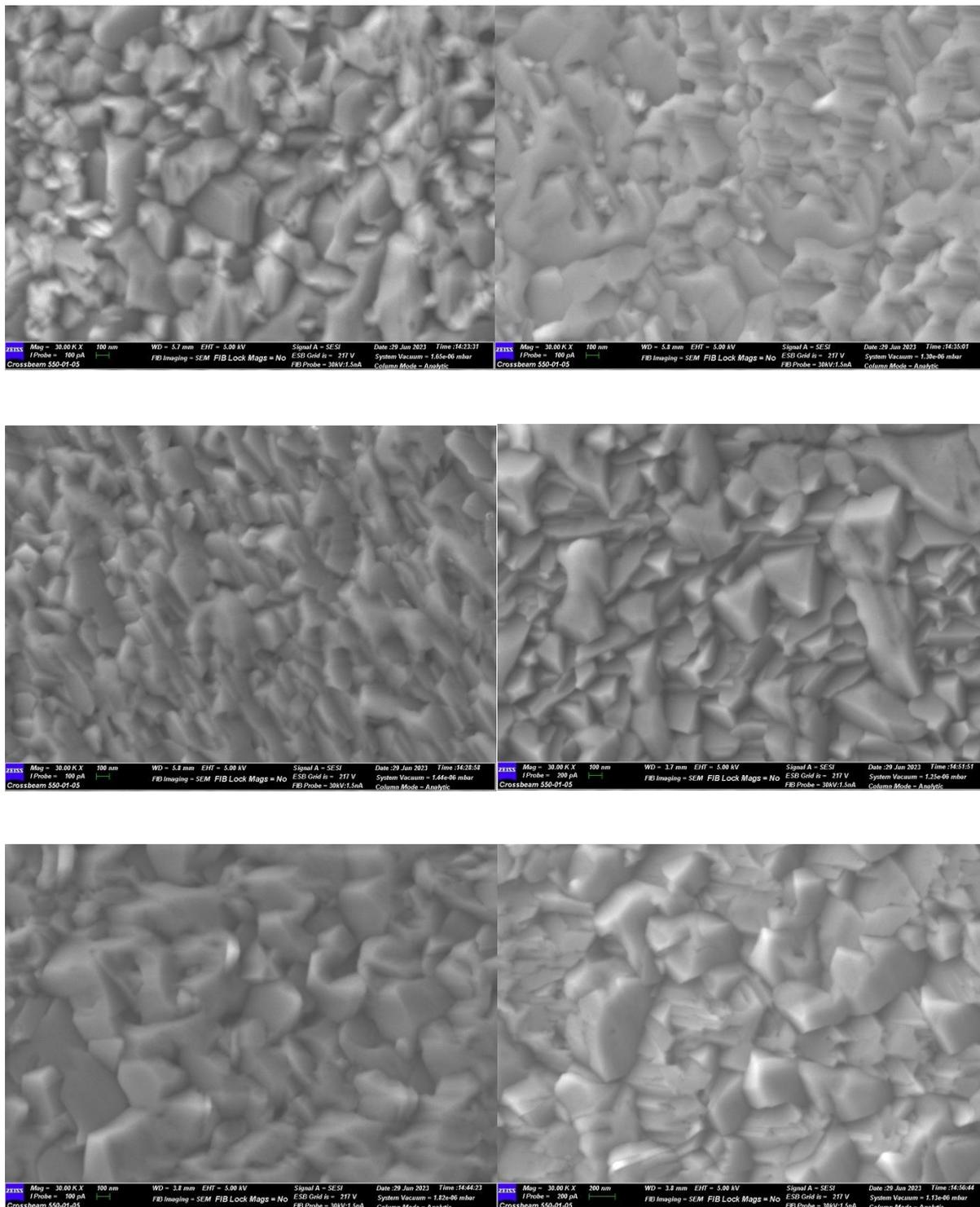


Figure 4.7 : Images MEB de la surface des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur titane pour un dopage allant de 0% à 10% (de gauche à droite et de bas en haut).

Toutes les couches minces, présentent un mélange de grains compacts et de différentes tailles. Certains grains semblent orientés, comme pour le VO_2 dopé à 3%.

Le mode de croissance du film n'est pas un mode de croissance couche par couche, mais plutôt un mode de croissance par îlots.

4.2.2 Caractérisations structurales

a) Diffraction des rayons-X (XRD)

Les analyses de diffraction des rayons-X ont été réalisées en configuration Bragg-Brentano, entre 20 et 80° (Fig 4.8).

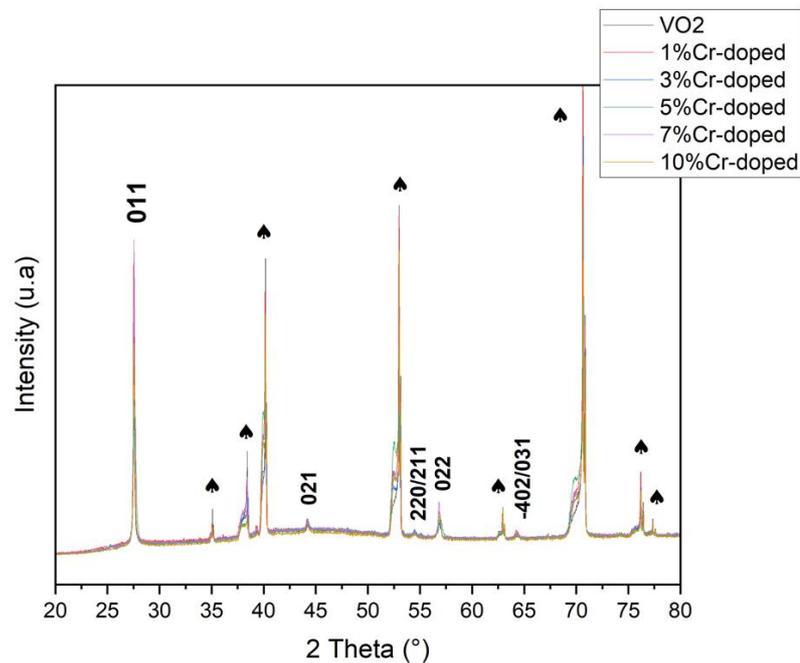


Figure 4.8 : Patron de diffraction pour des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur titane.

Toutes les couches présentent une signature de VO₂ monoclinique (M1) avec une croissance préférentielle suivant les plans (011) d'après le fichier JCPDS No. 00-043-1051.

Il est à noter que dans ce cas, aucun décalage n'est observé concernant le pic préférentiel (011), sauf pour l'échantillon dopé 1% qui est à 27.7° au lieu de 27.6° pour le reste des échantillons.

La taille approximative des cristallites du plan (011) est donnée dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Taille des cristallites (011) calculée en fonction du dopage.

% at. Cr	Taille des cristallites (011)
0	49
1	60
3	49
5	27
7	56
10	39

Dans le cas des échantillons déposés par la méthode multi-cibles, la taille des cristallites des plans (011) est bien plus importante que celle des échantillons déposés de manière mono-cible. Ceci est dû au phénomène de « repos » induit par le changement de cible, qui cause des changements dans la microstructure des couches minces.

4.3 Conclusion chapitre 4

Des couches minces de VO₂ dopé au chrome ont été déposées sur des substrats de titane, dans les mêmes conditions de fluence (3 J/cm²), pression d'O₂ (16 mTorr) et température du substrat (500 °C).

Un mode de croissance différent que sur les précédents substrats amorphes a été observé. Le mode de croissance est en îlots sur les substrats de titane.

Les mesures Raman et DRX ont montré que peu importe le dopage, la phase de VO₂ stabilisée reste la monoclinique M1. La taille des cristallites (011) est plus grande pour les films synthétisés en configuration bi-cibles.

Par spectroscopie IR, nous avons confirmé les résultats que nous avons sur Si/SiO₂. En effet, la température de transition augmente bien avec le dopage. La variation de réflectance entre état isolant et état métallique diminue.

Pour la partie électrochimie, il apparait que l'épaisseur la plus adaptée aux tests est 100 nm. En effet, cette épaisseur s'affranchit des réactions secondaires dues au substrat et à l'épaisseur excessive de la couche mince.

De meilleures performances concernant la cyclabilité pour les échantillons dopés 5% par rapport au VO₂ pur ont été observées. Les échantillons dopés 5% présentent une meilleure rétention en lithium entre chaque décharge. Aussi, des réactions redox supplémentaires ont lieu durant les décharges.

CHAPITRE 5 : CONDITIONS OPTIMALES DE STABILISATION DES PHASES MÉTASTABLES DE VO₂

Dans cette partie du projet, nous nous focalisons sur l'étude de la stabilisation de phases métastables du VO₂, à savoir les phases triclinique (T) et monoclinique (M2) en fonction du dopage au chrome et des conditions de dépôt (P_{O_2} et T).

5.1 Stabilisation de VO₂(M2) sur des substrats de titane par système monocible

Les expériences précédentes ont permis de synthétiser des couches minces de VO₂(M2) sur des substrats amorphes, à l'aide d'un système d'ablation laser en configuration simple faisceau.

L'objectif est maintenant de déterminer les conditions optimales à la stabilisation de la phase M2 du dioxyde de vanadium sur des substrats conducteurs et de tester ce matériau en tant qu'électrode pour les batteries Li-ion.

Grâce aux précédentes expériences et à notre connaissance du VO₂(M2) à travers la littérature, nous connaissons les paramètres importants qui influencent la synthèse d'une phase particulière, à savoir la pression d'oxygène et la température du substrat à l'origine du changement de structure cristallographique.

5.1.1 Optimisation des paramètres de dépôt dans la recherche de VO₂(M2)

Des mesures de diffraction des rayons-X ont été réalisées par Aminat Suleiman avec pour but d'observer ces phases métastables T et M2 sur des substrats amorphes de SiO₂, en fonction des conditions du dépôt par ablation laser (Fig 5.1) [13].

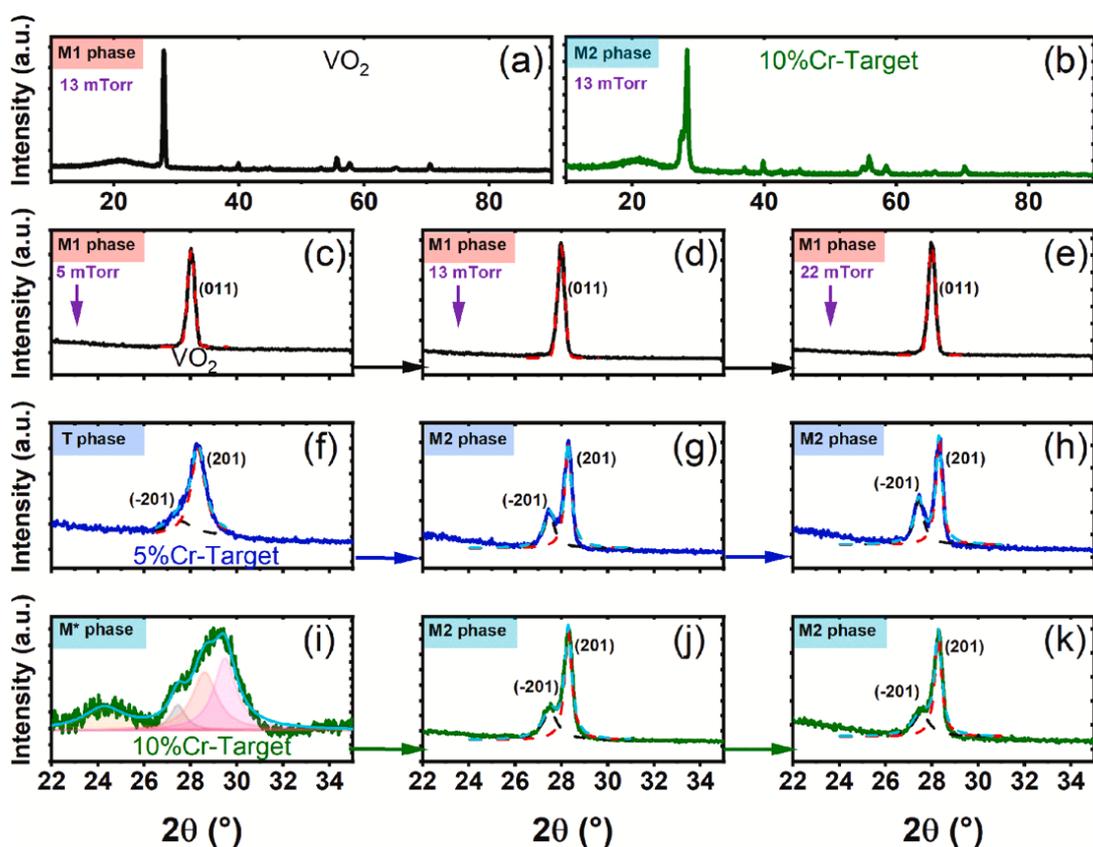


Figure 5.1 – Patrons de diffraction de (a) VO_2 (M1), (b) VO_2 dopé 10% au chrome (M2), (c-e) pics préférentiels M1 (011), (g-h, j-k) pics préférentiels M2 (-201/201), (f) pics préférentiels T (-201/201) et (i) phase M^* en fonction de la pression d'oxygène et du pourcentage de dopant [13].

D'après nos précédents résultats, nous savons qu'il est possible d'obtenir une phase M2 pour $P_{O_2} = 16$ mTorr et $T = 500$ °C.

D'après la figure 5.1, la phase M2 avec la cible de vanadium dopée au chrome (5%) a été obtenue pour des pressions de 13 et 22 mTorr, et la phase T pour une pression de 5 mTorr.

Dans cette partie, l'objectif est de compléter et préciser les travaux antérieurs afin de déterminer les phases en fonction des paramètres de pression, température et de dopant, sur des substrats de titane (Tableau 5.1). Seul le dopage à 5% en chrome a été retenu dans cette étude.

Tableau 5.1 : Conditions de dépôt pour notre optimisation de paramètres dans la recherche de nouvelles phases de VO₂ dopé 5% sur titane.

P _{O2} (mTorr)	T (°C)
5	400
5	500
16	400
16*	500*
22	400
22	500

*Conditions déjà réalisées dans le chapitre précédent.

5.1.2 Caractérisations structurales (XRD)

Les mesures de diffraction des rayons-X en incidence rasante entre 10 et 80° pour un angle d'incidence optimal tel que $\omega = 0.5^\circ$ sont présentées dans la Fig 5.2.

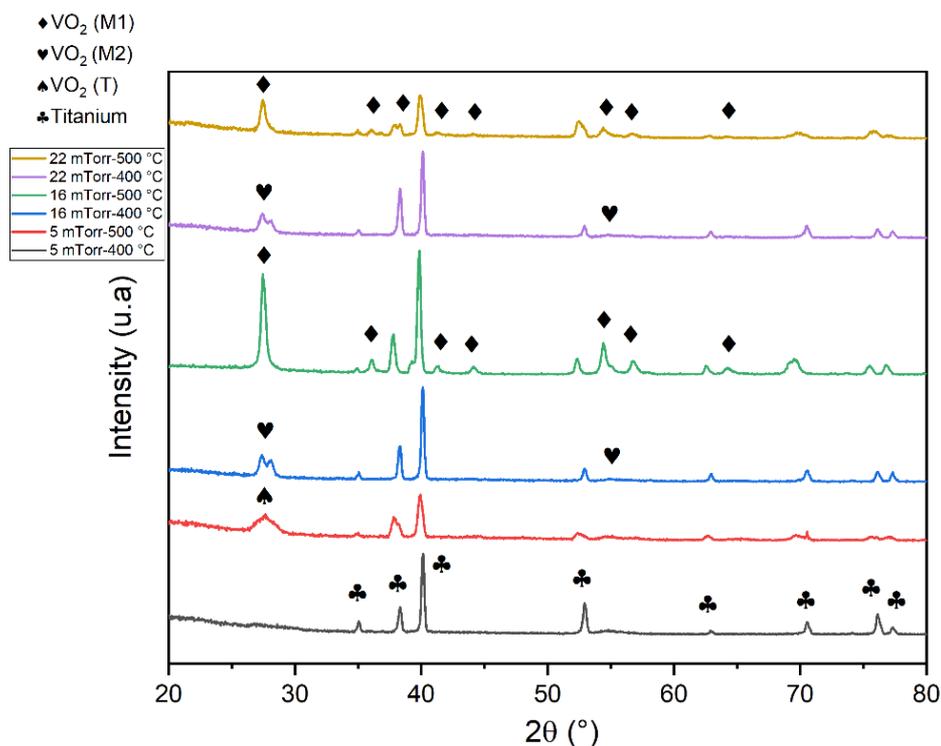


Figure 5.2 : Patrons de diffraction des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ (x = 5%) pour différentes pressions d'oxygène et différentes températures sur titane

Ces mesures indiquent les phases détectées selon les conditions, qui sont reportées dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Phases identifiées du VO₂ sur titane en fonction de la pression d'oxygène et de la température du dépôt.

T (°C) / P _{O2} (mTorr)	5	16	22
400	Amorphe	M2	M2
500	T/M1(difficilement discernable)	M1	M1

Pour la suite de notre étude, nous nous focalisons sur la phase M2 la plus intense détectée sur le patron de diffraction, celle obtenue à P_{O2} = 16 mTorr et T = 400 °C (Fig 5.3).

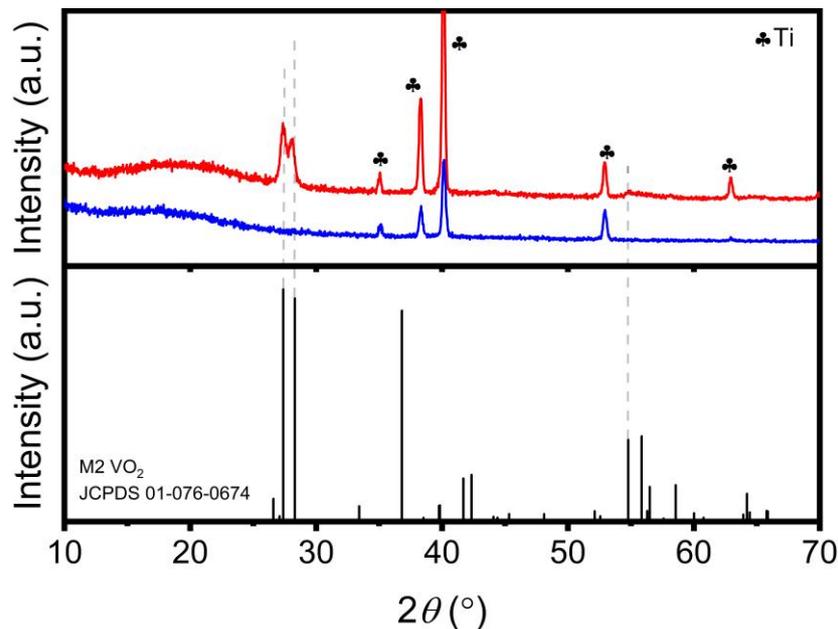


Figure 5.3 : Patron de diffraction d'un substrat de titane (bleu) et d'une couche mince de Cr_xV_{1-x}O₂ dopée 5% sur titane pour P_{O2} = 16 mTorr et T = 400 °C.

D'après le fichier JCPDS 01-076-0674, nous pouvons affirmer que la structure cristallographique de la couche mince (P_{O2} = 16 mTorr et T = 400 °C) est bien de type monoclinique M2. En effet, nous distinguons bien les pics préférentiels (-201/201) situés respectivement à 27.4° et 28.3°.

De plus, nous pouvons noter un changement important sur les intensités relatives des pics de M2 par rapport à la stabilisation de cette phase sur Si/SiO₂. Cette fois-ci les intensités ainsi que les positions de ces pics préférentiels se superposent bien avec le modèle JCPDS.

5.2 Caractérisations électrochimiques de VO₂(M2) sur des substrats de titane par système mono-cible

Deux échantillons de VO₂(M2) dopés au chrome 5% obtenus à deux pressions d'oxygène différentes ont été testés à l'aide d'une expérience de cyclage galvanostatique, afin d'obtenir des courbes de charge/décharge et la capacité spécifique de la cellule électrochimique (Fig 5.4).

Ils ont ensuite été comparés à des performances obtenues dans la littérature pour des phases VO₂(M1) (Fig 5.5).

Les conditions dans lesquelles les tests se sont effectués sont répertoriées dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Conditions appliquées pour les expériences de cyclage galvanostatique en fonction de la masse de la couche mince.

Échantillon	150 nm
VO ₂ dopé 5% à $T = 400^{\circ}\text{C}$ et $P_{O_2} = 16$ et 22 mTorr	<p>Masse approximative de 0.062 mg</p> <p>$I = 0.0031$ mA, pour une densité de courant de 32 mA/g</p> <p>5 cycles de charge/décharge</p> <p>Entre 0.005 V et 3.5 V vs Li/Li⁺</p>

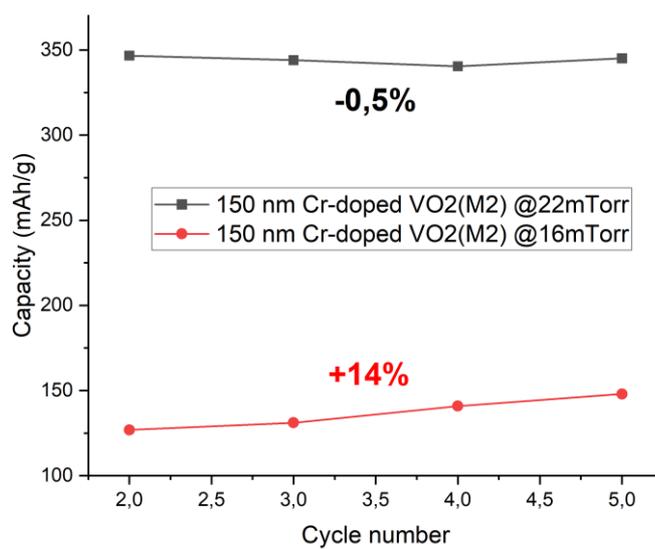
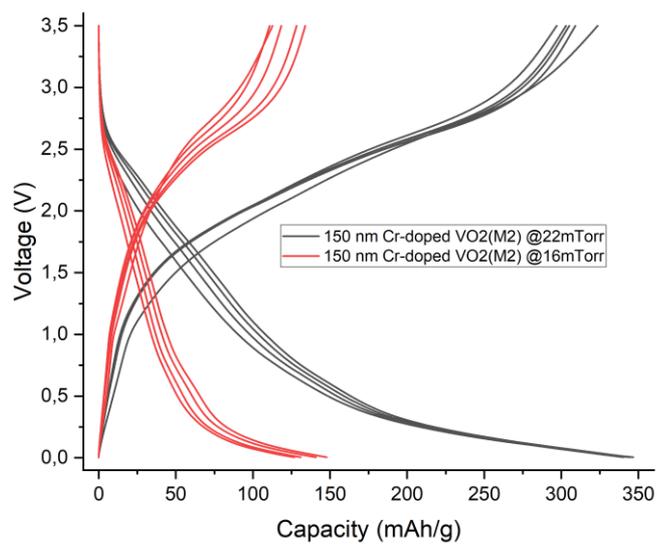


Figure 5.4 : Cycles de charge/décharge (haut) et cyclabilité des couches minces de VO₂(M2) dopé au chrome 5% à 22 mTorr (rouge) et 16 mTorr (noir) sur titane (bas).

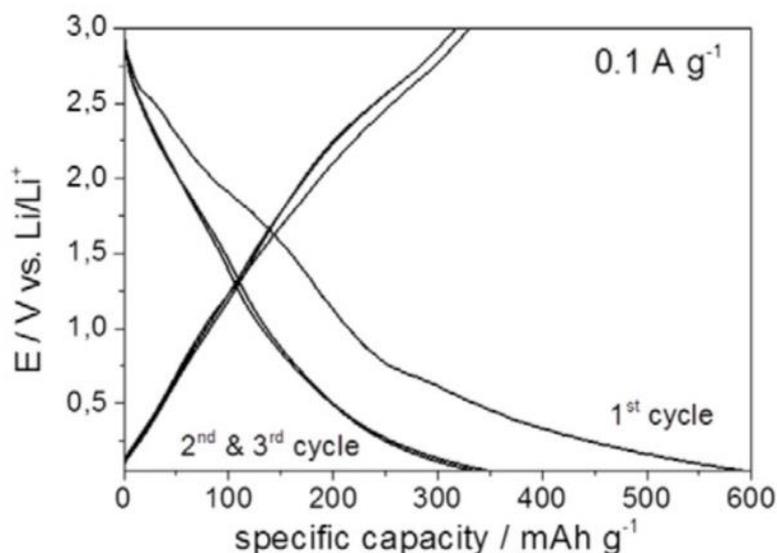


Figure 5.5 : Cycles de charge/décharge des couches minces de VO₂(M1) obtenues par Lübke et al. [67].

La figure 5.4 montre que le VO₂(M2) est un matériau qui réagit électrochimiquement avec le lithium. En effet, il supporte plusieurs cycles de charge/décharge. De plus, les performances capacitives de ce matériau sont équivalentes au VO₂(M1) de référence trouvée dans la littérature (environ 350 mAh/g), notamment pour l'échantillon obtenu à 22 mTorr (Fig 5.5). Pour les deux échantillons, nous remarquons une meilleure cyclabilité (capacité de rétention du lithium entre le second et le cinquième cycle) que pour le VO₂(M1). En effet la perte de performance capacitive entre 2nd et 5^{ème} cycle est de 8% pour le VO₂(M1), 0,5% pour le VO₂(M1) synthétisé à 16 mTorr à l'INRS. En fin de cinquième cycle, l'échantillon synthétisé à 22 mTorr voit même cette performance s'améliorer (14%), ce qui est un résultat encourageant pour des tests plus poussés (charge/décharge sur 100 cycles).

5.3 Conclusion chapitre 5

L'objectif a été de stabiliser différentes phases métastables du VO₂ sur titane en jouant sur les conditions de dépôt (pression d'O₂ et température du substrat) et le dopage. Ce chapitre reflète un travail novateur. Les phases M2 et T du VO₂ n'avaient jamais été obtenues sur des substrats conducteurs d'après la littérature. Elles n'ont donc jamais été testées pour des applications de batterie.

D'après les simulations (DFT) ces phases semblent électrochimiquement actives et présentent des propriétés intéressantes (tension de travail élevées).

Nous avons testé deux températures différentes (500 et 400°C) et trois pressions d'oxygène différentes (5, 16 et 22 mTorr) pour un dopagé en chrome égal à 5%.

La phase M2 est identifiée pour deux conditions de dépôt ($T = 400$ °C et $P_{O_2} = 16$ et 22 mTorr).

Cette phase M2 a été testée électrochimiquement en tant que matériau de cathode. Le matériau est électrochimiquement actif. Il présente un comportement capacitif similaire au VO₂(M1) trouvé dans la littérature, mais avec un meilleur maintien de la rétention en lithium (cyclabilité) sur 5 cycles. Il semble même améliorer ses performances au cours de ces premiers cycles.

CHAPITRE 6 : CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Tout au long de ce projet, le VO₂ a été étudié pour ces nombreuses propriétés liées à sa transition de phase, avec pour objectif de remplacer les matériaux de travail actuels des batteries au lithium. Pour améliorer ses performances et stabiliser des phases métastables, nous avons synthétisé des couches minces de VO₂ dopé au chrome par ablation laser nanoseconde, dans deux configurations différentes : mono-cible à l'INRS (cible contenant le dopage voulu) et multi-cibles à l'IRCER (dopage in-situ à partir d'une cible de chrome et une de vanadium), sur deux substrats différents : Si/SiO₂ et titane, avec des épaisseurs de couche mince et des taux de dopage différents. Les paramètres de dépôt sont identiques entre les substrats, à savoir une fluence de 3 J/cm², une pression d'oxygène de 16 mTorr et une température de substrat d'environ 500°C. De nombreuses caractérisations électriques, optiques, chimiques, structurales et morphologiques ont été réalisées sur les échantillons.

Nous avons mis en avant l'introduction d'états V⁵⁺ au sein des couches minces en fonction du dopage.

Globalement, une diminution du contraste de résistivité ainsi que de la largeur d'hystérésis des couches minces est observée. La température de transition est modulable en fonction du pourcentage de chrome introduit. A l'INRS, elle ne cesse d'augmenter pour des dopages de 5 et 10%. Grâce au dopage multi-cibles, nous avons pu sonder plus de pourcentages de dopant, ce qui nous a montré que T_{IMT} diminue jusqu'à 3%, augmente jusqu'à 7% et diminue de nouveau par la suite.

La morphologie des échantillons est granulaire et dépend du système (mono ou multi-cibles). Pour le système multi-cibles, les grains sont plus gros et plus hauts que ceux du système mono-cible. Ceci est à corrélérer au temps de chauffage plus long nécessaire à l'obtention de couches minces d'épaisseur identique et au « recuit » de 3 secondes effectué entre chaque changement de cible.

Une morphologie granulaire a aussi été observée pour tous les échantillons avec différentes tailles et différentes formes en fonction du dopage. En système mono-cible, la rugosité et la hauteur des grains augmentent entre les échantillons purs et les échantillons dopés. En système multi-cibles, ces paramètres diminuent jusqu'à 3% de dopant, augmentent jusqu'à 5% et diminuent jusqu'à 13%.

Sur des substrats de Si/SiO₂, différentes phases de VO₂ sont identifiées en fonction du taux de dopage : pour du VO₂ pur, phase M1 ; pour un dopage proche de 1%, phase T ; au-delà, phase M2. Ces mesures sont en accord avec les diagrammes de phases du VO₂ en fonction du dopage et de la température.

Dans les mêmes conditions ($P_{O_2} = 16$ mTorr et $T = 500^\circ\text{C}$), sur substrat de titane, qui est conducteur (mesures électriques impossibles), la température de transition des couches minces augmente (FT-IR). La contraste de réflectance entre les états métalliques et isolants diminue lorsque le dopage augmente. Les couches ont le même comportement sur titane que sur Si/SiO₂.

Quel que soit le dopage, sur des substrats de titane, nous observons une phase M1. Les mesures de spectroscopie Raman ont confirmé cette tendance.

Par la suite, des mesures électrochimiques ont été réalisées sur ces couches minces de VO₂ pur et dopé au chrome déposé sur titane. Ces résultats nous ont permis d'observer un meilleur comportement (sur 5 cycles) concernant la cyclabilité des électrodes (capacité de rétention du lithium), avec un dopage équivalent à 5%. Ces mesures ont aussi mis en avant un nombre plus important de réactions rédox pour l'échantillon dopé à 5%, par rapport à l'échantillon pur.

Finalement, des couches minces de VO₂(M2) ont été synthétisées sur des substrats de titane ($P_{O_2} = 16$ et 22 mTorr et $T = 400^\circ\text{C}$), ce qui n'avait jamais été étudié au préalable pour des applications de batterie. Les simulations (DFT) ont démontré que cette phase métastable pouvait s'avérer électrochimiquement réactive et présenter des performances intéressantes (meilleure tension de travail). Des tests électrochimiques ont donc été réalisés sur ces couches minces. Ces derniers ont mis en avant les performances similaires en termes de capacité et de tension de travail entre les échantillons de VO₂(M2) produits et des échantillons de VO₂(M1) testés dans la littérature. Cependant, les couches minces de VO₂(M2) présentent une excellente cyclabilité sur 5 cycles. En effet, elles ont une capacité de rétention quasi-totale et améliorent même cette dernière durant les premiers cycles.

Étant donné que ce travail est novateur, de nombreux phénomènes restent inexpliqués et de nouvelles expériences, dans des conditions différentes, sont à prévoir. Cette sous partie est axée sur les perspectives possibles et autour de ce thème, qui pourraient contribuer à mieux comprendre certains phénomènes et améliorer les performances de nos applications.

(i) Au cours de cette étude sur les batteries Li-ion et le dopage du VO₂ au chrome, nous sommes basés sur deux types de substrats conducteurs : le titane et l'aluminium. Ces substrats sont considérés comme fonctionnels pour les applications de batteries et sont largement utilisés pour leur bonne conductivité, leur stabilité électrochimique et leur coût abordable. Cependant, des études basées sur les matériaux ont prouvé que d'autres substrats peuvent s'avérer tout aussi prometteurs. En effet, d'autres matériaux possèdent de bonnes conductivités et de bonnes stabilités électrochimiques : la fibre de carbone et l'acier inoxydable. Il serait donc intéressant de prolonger l'étude du dopage « *p* » au chrome, ou à l'aide de tout autre élément de valence supérieure au vanadium, mais cette fois-ci sur les types de substrats précédemment cités. Ces expériences pourraient peut-être améliorer la microstructure de nos couches minces et augmenter les performances électrochimiques des électrodes [74].

(ii) Parmi les substrats utilisés par l'équipe de l'INRS : titane et aluminium au cours de cette étude, et cuivre lors des études précédentes, tous ont été testés sous forme de « feuille ». Cette structure est souvent utilisée pour son aspect simple, son prix abordable et sa facilité de production. Cependant, elle est aussi connue pour ses médiocres performances. Il serait donc intéressant de se fier aux études des matériaux et des structures de ces derniers, afin de tester différents aspects de métaux. Parmi les structures prometteuses, nous connaissons : la maille (augmente le transfert de charges et réduit les contraintes mécaniques), la mousse (augmente la vitesse de diffusion du Li), les substrats gravés (surface rugueuse, conductivité augmentée) et les substrats « coatés » (augmentation des performances électrochimiques, surface lithiophile) [74].

(iii) Durant cette étude, les tests électrochimiques ont été réalisés pour des couches minces synthétisées par ablation laser afin de réaliser un travail exclusivement basé sur le matériau de cathode pur et de pouvoir réaliser des comparaisons avec les simulations DFT. Or, de nombreuses références littéraires ont mis en avant de très bonnes performances pour les matériaux de cathode en nanoparticules de VO₂ en phase B. Il serait intéressant de trouver un moyen de synthétiser ces nanoparticules de VO₂, par ablation laser, dans une phase monoclinique (M1 ou M2).

(iv) Tout au long de ce projet, nous avons utilisé du chrome comme dopant. Ce dernier a été choisi dans un but de prolonger les études déjà menées par notre équipe auparavant et d'explorer des manières de contrôler le dopage grâce au système multi-cibles à l'IRCER. Nous savions que le dopage au chrome, de type « *p* », permettait d'augmenter la température de transition IMT, de stabiliser certaines phases métastables (M2 et T) et nous supposons de par

les simulations (DFT) que ce dernier pouvait mener à un accroissement des performances de nos électrodes.

Toutefois, des études expérimentales ont prouvé que d'autres éléments (Al), induisant un dopage « p » par substitution, augmentaient aussi de manière significative la température de transition MIT et permettaient la stabilisation de phases métastables de dioxyde de vanadium.

Il serait donc important de pousser l'étude jusqu'aux applications de batteries Li-ion, afin de développer notre connaissance sur le dopage « p » du VO₂ en tant que matériau d'électrode pour les batteries Li-ion.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Outlook, IEA Global EV. "Accelerating ambitions despite the pandemic." *International Energy Agency: Paris, France* (2021).
- [2] Petroleum, British. "Statistical Review of World Energy 2020. 2020." (2020).
- [3] Yan, Bo, et al. "Superior sodium storage of novel VO₂ nano-microspheres encapsulated into crumpled reduced graphene oxide." *Journal of Materials Chemistry A* 5.10 (2017): 4850-4860.
- [4] Shklover, V., et al. "Crystal Structure of the Product of Mg²⁺ Insertion into V₂O₅ Single Crystals." *Journal of solid-state chemistry* 123.2 (1996): 317-323.
- [5] Moretti, Arianna, et al. "V₂O₅ electrodes with extended cycling ability and improved rate performance using polyacrylic acid as binder." *Journal of Power Sources* 293 (2015): 1068-1072.
- [6] Chiku, Masanobu, et al. "Amorphous vanadium oxide/carbon composite positive electrode for rechargeable aluminum battery." *ACS applied materials & interfaces* 7.44 (2015): 24385-24389.
- [7] Zhu, Yun-Hai, et al. "Reconstructed orthorhombic V₂O₅ polyhedra for fast ion diffusion in K-ion batteries." *Chem* 5.1 (2019): 168-179.
- [8] Hayashi, M., et al. "Electrochemical insertion/extraction of calcium ions using crystalline vanadium oxide." *Electrochemical and solid-state letters* 7.5 (2004): A119.
- [9] Liu, Fei, et al. "V₂O₅ nanospheres with mixed vanadium valences as high electrochemically active aqueous zinc-ion battery cathode." *Nano-Micro Letters* 11.1 (2019): 1-11.
- [10] Xu, Kang. "Electrolytes and interphasial chemistry in Li ion devices." *Energies* 3.1 (2010): 135-154.
- [11] Morin, F. J. "Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature." *Physical review letters* 3.1 (1959): 34.
- [12] Berglund, C. N., and H. J. Guggenheim. "Electronic Properties of VO₂ near the Semiconductor-Metal Transition." *Physical Review* 185.3 (1969): 1022.
- [13] Suleiman, Aminat Oyiza, et al. "Tuning VO₂ phase stability by a combined effect of Cr doping and oxygen pressure." *Applied Surface Science* 571 (2022): 151267.

- [14] Chae, Byung-Gyu, et al. "Abrupt metal–insulator transition observed in VO₂ thin films induced by a switching voltage pulse." *Physica B Condensed Matter* 369.1-4 (2005): 76-80.
- [15] Cavalleri, Andrea, et al. "Femtosecond structural dynamics in VO₂ during an ultrafast solid-solid phase transition." *Physical review letters* 87.23 (2001): 237401.
- [16] Cao, J., et al. "Extended mapping and exploration of the vanadium dioxide stress-temperature phase diagram." *Nano letters* 10.7 (2010): 2667-2673.
- [17] Shibuya, Keisuke, Masashi Kawasaki, and Yoshinori Tokura. "Metal-insulator transition in epitaxial V_{1-x}W_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.33) thin films." *Applied Physics Letters* 96.2 (2010): 022102.
- [18] Zhang, Yanqing, et al. "Recent progress on vanadium dioxide nanostructures and devices: Fabrication, properties, applications and perspectives." *Nanomaterials* 11.2 (2021): 338.
- [19] Eyert, Volker. "The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach." *Annalen der Physik* 514.9 (2002): 650-704.
- [20] Huffman, T. J., et al. "Insulating phases of vanadium dioxide are Mott-Hubbard insulators." *Physical Review B* 95.7 (2017): 075125.
- [21] Longo, John M., and Peder Kierkegaard. "A refinement of the structure of VO₂." *Acta Chem. Scand* 24.2 (1970): 420-426.
- [22] Strelcov, Evgheni, et al. "Doping-based stabilization of the M2 phase in free-standing VO₂ nanostructures at room temperature." *Nano letters* 12.12 (2012): 6198-6205.
- [23] Marezio, M., et al. "Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO₂." *Physical Review B* 5.7 (1972): 2541.
- [24] Kikalov, D. O., et al. "Optical properties of thin films of amorphous vanadium oxides." *Technical Physics Letters* 25.4 (1999): 331-333.
- [25] Rini, Matteo, et al. "Optical switching in VO₂ films by below-gap excitation." *Applied Physics Letters* 92.18 (2008): 181904.
- [26] Kozhevnikov, A. V., V. I. Anisimov, and M. A. Korotin. "Calculation of the electronic structure of the vanadium dioxide VO₂ in the monoclinic low-temperature phase M1 using the generalized transition state method." *The Physics of Metals and Metallography* 104.3 (2007): 215-220.
- [27] Abbate, M., et al. "Soft-x-ray-absorption studies of the electronic-structure changes through the VO₂ phase transition." *Physical Review B* 43.9 (1991): 7263.

- [28] Pierce, J. W., and J. B. Goodenough. "Structure of orthorhombic $V_{0.95}Cr_{0.05}O_2$." *Physical review B* 5.10 (1972): 4104.
- [29] Fang, Vivian, et al. *A review of near infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures*. GNS Science, 2013.
- [30] Émond, Nicolas. "Synthese Et Caracterisation De Couches Minces De VO_2 Et De $W_xV_{1-x}O_2$ Pour Des Applications Dans Les Domaines Infrarouge Et Terahertz." (2017).
- [31] Koo, Hyun, et al. "Thermochromic properties of VO_2 thin film on SiN_x buffered glass substrate." *Applied surface science* 277 (2013): 237-241.
- [32] Voti, R. Li, et al. "Optimization of thermochromic VO_2 based structures with tunable thermal emissivity." *Journal of Applied Physics* 112.3 (2012): 034305.
- [33] Mlyuka, N. R., Gunnar A. Niklasson, and Claes-Göran Granqvist. "Thermochromic multilayer films of VO_2 and TiO_2 with enhanced transmittance." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.9 (2009): 1685-1687.
- [34] Xu, Gang, et al. "Thickness dependence of optical properties of VO_2 thin films epitaxially grown on sapphire (0 0 0 1)." *Applied Surface Science* 244.1-4 (2005): 449-452.
- [35] Kang, Litao, et al. "Effects of annealing parameters on optical properties of thermochromic VO_2 films prepared in aqueous solution." *The Journal of Physical Chemistry C* 114.4 (2010): 1901-1911.
- [36] Axelbaum, R. L., and H. Brandt. "The effect of substrate surface preparation on the optical properties of a black chrome solar absorber coating." *Solar energy* 39.3 (1987): 233-241.
- [37] Mott, Nevill F. "The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals." *Proceedings of the Physical Society. Section A* 62.7 (1949): 416.
- [38] Pergament, Alexander, Elena Kazakova, and Andreas Morak. "The photoinduced Mott transition from metal to insulator: the problem of critical concentration." *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.7 (2005): 1151.
- [39] Gebhard, Florian. "Metal-insulator transitions." *The Mott Metal-Insulator Transition*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1997. 1-48.
- [40] Leroy, Jonathan. *Caractéristiques électriques non-linéaires de la transition isolant-métal du dioxyde de vanadium (VO_2): Application à la conception de métamatériaux accordables dans le domaine térahertz*. Diss. Limoges, 2013.

- [41] Parker, J. C. "Raman scattering from VO₂ single crystals: A study of the effects of surface oxidation." *Physical Review B* 42.5 (1990): 3164.
- [42] Schilbe, Peter. "Raman scattering in VO₂." *Physica B: Condensed Matter* 316 (2002): 600-602.
- [43] Madiba, I. G., et al. "Effects of gamma irradiations on reactive pulsed laser deposited vanadium dioxide thin films." *Applied Surface Science* 411 (2017): 271-278.
- [44] Wang, Jin, et al. "Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts." *Journal of the American Chemical Society* 131.34 (2009): 12290-12297.
- [45] Zhang, Haibao, Jyh-Shiarn Cherng, and Qiang Chen. "Recent progress on high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS): The challenges and applications in fabricating VO₂ thin film." *AIP Advances* 9.3 (2019): 035242.
- [46] Hood, P. J., and J. F. DeNatale. "Millimeter-wave dielectric properties of epitaxial vanadium dioxide thin films." *Journal of applied physics* 70.1 (1991): 376-381.
- [47] Maruyama, T., and Y. Ikuta. "Vanadium dioxide thin films prepared by chemical vapour deposition from vanadium (III) acetylacetonate." *Journal of materials science* 28.18 (1993): 5073-5078.
- [48] Chae, Byung-Gyu, et al. "Highly oriented VO₂ thin films prepared by sol-gel deposition." *Electrochemical and solid-state letters* 9.1 (2005): C12.
- [49] Eason, Robert, ed. *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons, 2007.
- [50] Lysenko, S., et al. "Light-induced ultrafast phase transitions in VO₂ thin film." *Applied Surface Science* 252.15 (2006): 5512-5515.
- [51] Vardi, Naor, et al. "Ramp-reversal memory and phase-boundary scarring in transition metal oxides." *Advanced Materials* 29.21 (2017): 1605029.
- [52] Bae, Sung-Hwan, et al. "The memristive properties of a single VO₂ nanowire with switching controlled by self-heating." *Advanced Materials* 25.36 (2013): 5098-5103.
- [53] Chen, Shi, et al. "Gate-controlled VO₂ phase transition for high-performance smart windows." *Science advances* 5.3 (2019) : eaav6815.
- [54] Strelcov, Evgheni, Yigal Lilach, and Andrei Kolmakov. "Gas sensor based on metal-insulator transition in VO₂ nanowire thermistor." *Nano letters* 9.6 (2009): 2322-2326.

- [55] G. M. Rebeiz, « RF MEMS: Theory, Design and Technology», Hoboken, New Jersey: Wiley- Interscience, 2003.
- [56] Kats, Mikhail A., et al. "Vanadium dioxide as a natural disordered metamaterial: perfect thermal emission and large broadband negative differential thermal emittance." *Physical Review X* 3.4 (2013): 041004.
- [57] Li, Wenbin, et al. "Polycrystalline VO₂ (M) with well-dispersed crystalline zones for enhanced electroactivity of lithium-ion batteries." *Journal of Alloys and Compounds* 812 (2020): 152122.
- [58] Housel, Lisa M., et al. "Investigation of conductivity and ionic transport of VO₂ (M) and VO₂ (R) via electrochemical study." *Chemistry of Materials* 30.21 (2018): 7535-7544.
- [59] Brown, B. L., et al. "Electrical and optical characterization of the metal-insulator transition temperature in Cr-doped VO₂ thin films." *Journal of Applied Physics* 113.17 (2013): 173704.
- [60] Chaillou, Jérémie, et al. "Combined Role of Substrate and Doping on the Semiconductor-to-Metal Transition of VO₂ Thin Films." *ACS Applied Electronic Materials* 4.4 (2022): 1841-1851.
- [61] Quirouette, Christian. "Étude du dopage de couches minces de VO₂ déposées par ablation laser par des éléments légers (B et C)." (2018).
- [62] Smith, Howard M., and A. F. Turner. "Vacuum deposited thin films using a ruby laser." *Applied Optics* 4.1 (1965): 147-148.
- [63] Hass, G., and J. B. Ramsey. "Vacuum deposition of dielectric and semiconductor films by a CO₂ laser." *Applied optics* 8.6 (1969): 1115-1118.
- [64] Rethfeld, Baerbel, et al. "Modelling ultrafast laser ablation." *Journal of Physics D: Applied Physics* 50.19 (2017): 193001.
- [65] Tselev, A., A. Gorbunov, and W. Pompe. "Cross-beam pulsed laser deposition: General characteristic." *Review of Scientific Instruments* 72.6 (2001): 2665-2672.
- [66] Trinh, Ngog Duc, et Nove Mbire. "*Nouvelle méthode d'analyse rapide pour déterminer la capacité de charge du LiFePO₄*".
- [67] Lübke, Mechthild, et al. "VO₂ nano-sheet negative electrodes for lithium-ion batteries." *Electrochemistry Communications* 64 (2016): 56-60.

- [68] Belhadj, Nadra. « *Etude par voltamétrie cyclique de l'efficacité inhibitrice de nouveaux composés organiques bases de Schiff vis à vis de la corrosion d'un acier destiné à la construction dans un milieu simulant l'eau interstitielle du béton* ». Diss. 2018.
- [69] Park, Sangbaek, et al. "Heteroepitaxy-induced rutile VO₂ with abundantly exposed (002) facets for high lithium electroactivity." *ACS Energy Letters* 1.1 (2016): 216-224.
- [70] Koch, Daniel, and Sergei Manzhos. "Can doping of transition metal oxide cathode materials increase achievable voltages with multivalent metals?" *International Journal of Quantum Chemistry* 121.2 (2021): e26439.
- [71] Louloudakis, Dimitrios, et al. "Atmospheric pressure chemical vapor deposition of amorphous tungsten doped vanadium dioxide for smart window applications." *Advanced Materials Letters* 7.3 (2016): 192-196.
- [72] Pan, Mei, et al. "Raman study of the phase transition in VO₂ thin films." *Journal of Crystal Growth* 268.1-2 (2004): 178-183.
- [73] Soni, Chhail Bihari, Vipin Kumar, and Zhi Wei Seh. "Understanding the Cathode–Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries." *Energy Technology* 10.9 (2022): 2200421.
- [74] P. Zhu, D. Gastol, J. Marshall, R. Sommerville, V. Goodship and E. Kendrick, *Journal of Power Sources* 485, 229321 (2021).
- [75] Bleu, Yannick, et al. "Polymorphism of VO₂ thin film: M1, T, and M2 single phase synthesis using pulsed laser deposition." *Materials Today Communications* 35 (2023): 105564.
- [76] Zaabi, Rafika. *Films minces intelligents à propriétés commandables pour des applications électriques et optiques avancées: dopage du dioxyde de vanadium*. Diss. Université de Limoges, 2015.

ANNEXE

A-1 Élaboration de films de VO₂ dopé au chrome sur des substrats d'aluminium par système mono-cibles

Dans cette partie, des substrats d'aluminium polis ont été utilisés pour le dépôt de VO₂ pur et dopé au chrome.

Des couches minces de Cr_xV_{1-x}O₂ de plusieurs épaisseurs (50, et 150 nm) ont été déposées sur des substrats d'aluminium (1x1x0.05 cm) à $T = 500$ °C et $P_{O_2} = 16$ mTorr à partir des cibles de 3'' de vanadium et de vanadium dopé (concentration en Cr de 5% et 10%) à une fluence de 3 J/cm².

A.1.1 Caractérisations optiques (FT-IR)

Les substrats d'aluminium étant métalliques, et encore plus conducteurs que les substrats de titane, nous n'avons pas pu étudier les caractéristiques électriques des dépôts ni de déterminer la température de transition par la méthode quatre pointes. En revanche, des mesures de réflectance en fonction de la température ont été effectuées. Ces mesures ont été réalisées entre 20 et 100 degrés, sur les échantillons de 100 nm (Fig A.1 et Tableau A.1).

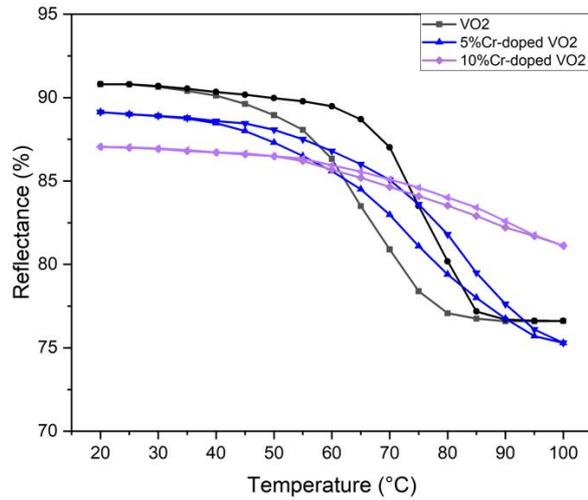


Figure A.1 : Réflectance à 8 μm en fonction de la température des couches minces de 100 nm de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur aluminium.

Tableau A.1 : Température de transition des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur aluminium.

% at. Cr	T_{IMT} (°C)
0	70
5	80
10	88

Les résultats sont cohérents avec les précédents résultats obtenus sur Si/SiO₂ et sur titane. En effet, le dopage « *p* » du vanadium avec du chrome induit une augmentation de la température de transition. Nous pouvons noter une réduction de la variation de réflectivité $\Delta R_{\text{éf}}$ en fonction du dopage. De plus, nous observons des températures de transitions moins hautes pour des couches de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur aluminium que pour des couches de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ déposées sur titane.

A.1.2 Caractérisations morphologiques (MEB)

Les images MEB de la surface des couches déposées sur substrats d'aluminium sont reportée Fig A.2.

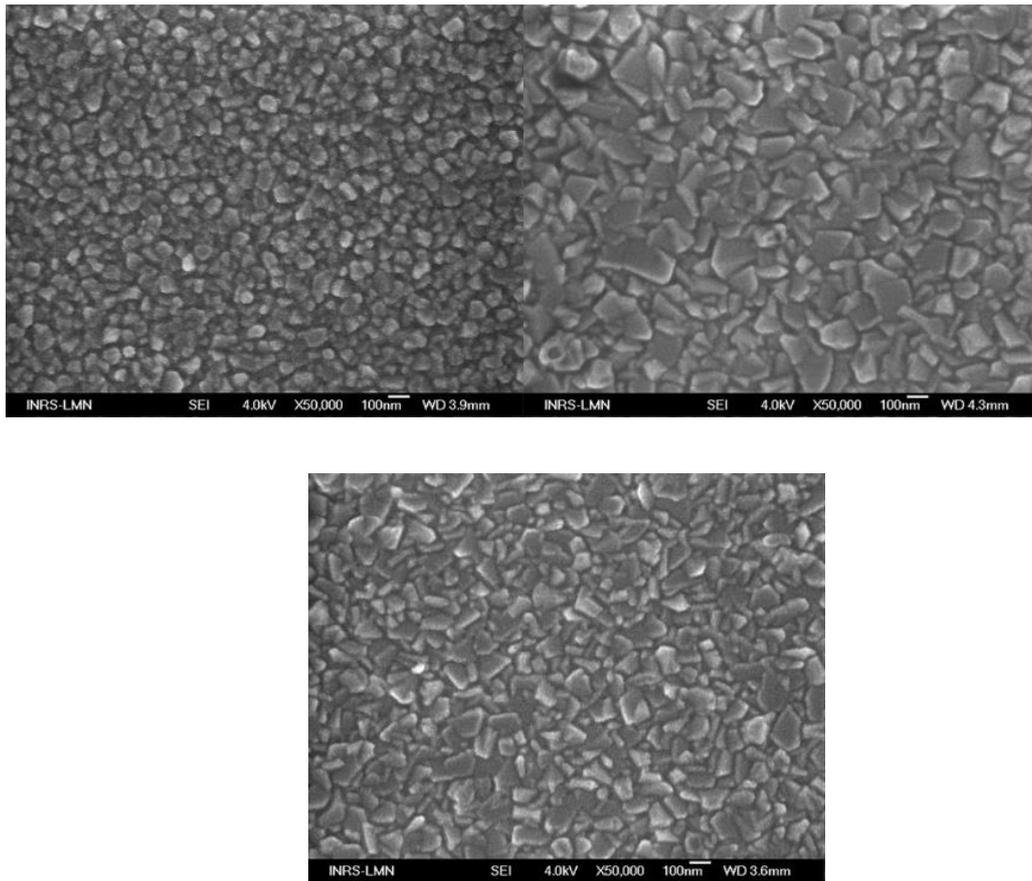


Figure A.2 : Images MEB de la surface des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur aluminium pour un dopage égal à 0% (haut gauche), 5% (haut droite) et 10% (bas).

Globalement, nous observons la même tendance que pour nos couches minces déposées sur Si/SiO₂ et sur titane. Les grains semblent plus volumineux pour les couches minces dopées. Cependant, le VO₂ dopé ($x = 10\%$) possède des grains plus petits que le VO₂ dopé ($x = 5\%$). Pour ce qui est de la morphologie globale, nous pouvons voir que pour le VO₂ pur, les grains sont plus ronds et dispersés que les grains du VO₂ dopé ($x = 5$ et 10%) qui semblent plus allongés et plus compacts.

Dans la globalité, on remarque que la surface de nos couches minces sur aluminium semble être plus uniformes que celle des couches minces déposées sur titane. Ce phénomène est dû à la rugosité du substrat qui est plus élevée pour le titane que pour l'aluminium poli. On remarque que le mode de croissance ici s'apparente plus à un mode de croissance couche par couche, similaire au Si/SiO₂.

A.1.3 Caractérisations structurales

a) Diffraction des rayons-X (XRD)

Des mesures de diffraction des rayons-X en incidence rasante ont été réalisées entre 10 et 80°, avec un angle $\omega = 0.5^\circ$ (Fig A.3).

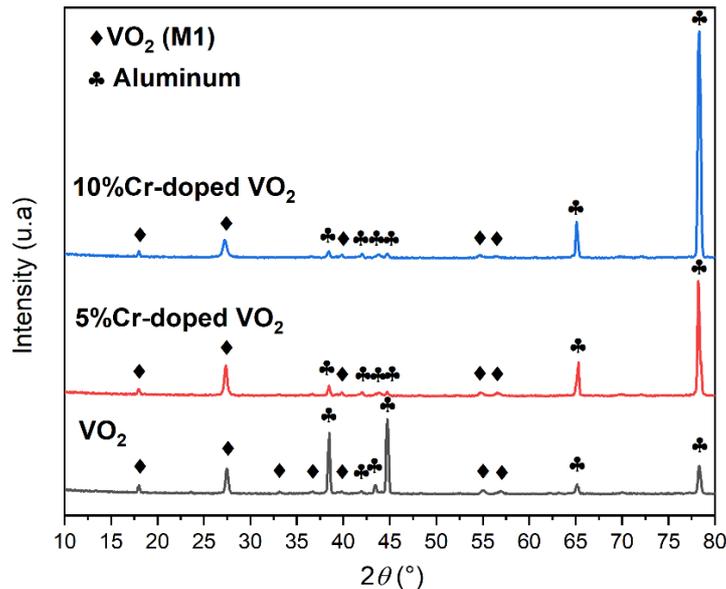


Figure A.3 : Patron de diffraction des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur aluminium.

Toutes les couches sont principalement des couches de VO₂ monoclinique (M1) avec une croissance préférentielle suivant le plan (011).

Nous remarquons un décalage vers les angles inférieurs de nos pics. Les pics préférentiels sont décalés de 27.5°, à 27.4°, à 27.2° en fonction du dopage croissant.

Dans ce cas précis, sur aluminium, l'intensité des pics (011) décroît entre les échantillons.

La taille des cristallites, reste constante et environ égale à 20 nm pour les couches minces de VO₂ pur, VO₂ dopé 5 et 10% respectivement.

b) Spectroscopie Raman

Afin de déterminer avec certitude la phase des couches minces, nous avons réalisé des mesures par spectroscopie Raman à température ambiante (Fig A.4).

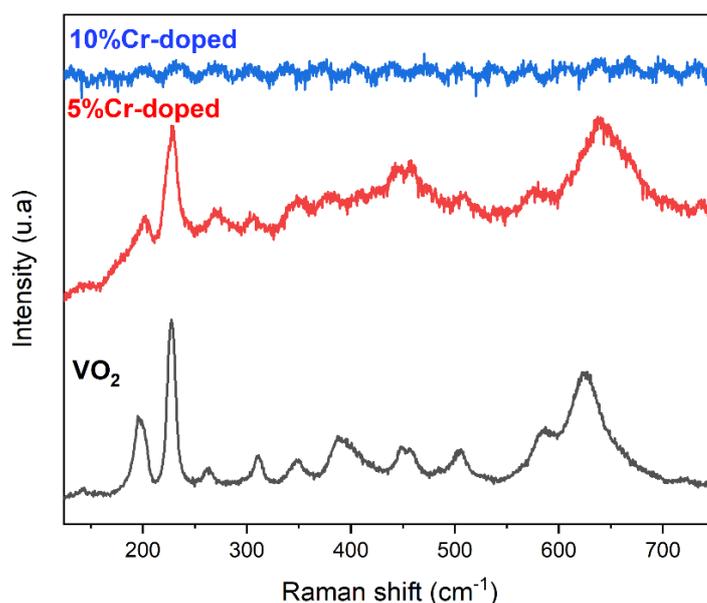


Figure A.4 : Spectre Raman des couches minces de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ sur aluminium.

Plus on augmente le dopage, plus les bandes Raman s'élargissent et le signal s'atténue.

Cependant, pour l'échantillon de VO_2 , nous pouvons reconnaître 7 bandes Raman appartenant à un mode de symétrie A_g et 5 bandes appartenant à un mode de symétrie B_g pour une phase monoclinique [71, 72]. C'est donc plus de modes que pour les couches minces que nous avons précédemment déposées sur titane. Ces bandes sont situées à 196, 228, 311, 391, 502, 587 et 622 cm^{-1} pour le premier mode de symétrie et 263, 347, 448, 457, et 489 pour le second. Les 10 premières bandes du spectre sont attribuées aux mouvements de flexion des liaisons vanadium-oxygène tandis que les deux dernières résultent probablement des modes d'étirement des liaisons de pontage V-O-V. Lorsque l'on dope les films avec un élément comme le chrome (5%), ces liaisons vont se rétrécir et induisent un « redshift ». Par exemple, la bande initialement à 622 cm^{-1} se situe à 641 cm^{-1} après dopage.

A.1.4 Caractérisations électrochimiques

Nous avons testé les performances des électrodes à l'aide d'une expérience de cyclage galvanostatique, afin d'obtenir des courbes de charge/décharge et la capacité spécifique de la cellule électrochimique. Les conditions dans lesquelles les tests se sont effectués sont les mêmes que pour les échantillons sur titane.

Cependant, aucun résultat ne s'est avéré concluant. En effet, après le premier cycle de décharge, l'échantillon étant trop endommagé, il était impossible de recharger la cellule. Ce phénomène peut s'expliquer grâce à trois raisons différentes :

Cet échec peut s'expliquer par des réactions secondaires lors de la réaction ou par la mauvaise adhérence de la couche SEI.

Ces mauvaises performances peuvent être dues à la formation d'un alliage entre l'aluminium et le lithium au cours de la réaction. La solution à ce problème peut être de tester les électrodes sur une plage de tension plus faible. Cependant, notre étude se base sur les performances des électrodes sur la plage entière de réaction chimique entre le lithium et le matériau de travail. En réduisant la plage de tension des tests, il est fort probable que nous coupions la réaction avant son terme, ce qui n'est pas intéressant dans notre cas.

Finalement, nous avons utilisé des substrats d'aluminium polis, afin d'obtenir un dépôt de meilleure qualité et plus homogène. Or, nous savons que la rugosité d'un film ou d'un substrat n'est pas forcément un paramètre négatif concernant les performances électrochimiques (cf titane). Peut-être aurait-il été préférable d'utiliser des substrats d'aluminium non-polis, avec une surface plus rugueuse afin de privilégier l'insertion des ions lithium.

