



**HAL**  
open science

# Élaboration par pulvérisation magnétron réactive d'une couche thermochrome à base de dioxyde de vanadium. Application à la régulation passive de la température de panneaux solaires

Alan Corvisier

## ► To cite this version:

Alan Corvisier. Élaboration par pulvérisation magnétron réactive d'une couche thermochrome à base de dioxyde de vanadium. Application à la régulation passive de la température de panneaux solaires. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0024 . tel-01750682

**HAL Id: tel-01750682**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750682v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par :

**Alan CORVISIER**

---

**Élaboration par pulvérisation magnétron réactive d'une couche  
thermochrome à base de dioxyde de vanadium. Application à la  
régulation passive de la température de panneaux solaires.**

---

Thèse soutenue publiquement le 10 avril 2014 à Nancy devant le jury composé de :

<b>Patrick LAFFEZ</b>	Professeur, GREMAN, Université de Tours (Blois)	Président
<b>Nicolas MARTIN</b>	Professeur, Institut FEMTO-ST, ENSMM (Besançon)	Rapporteur
<b>Jean-Christophe VALMALETTE</b>	Professeur, IM2NP, Université Sud-Toulon-Var (Toulon)	Rapporteur
<b>Corinne CHAMPEAUX</b>	Professeur, SPCTS, Université de Limoges (Limoges)	Examineur
<b>David MERCS</b>	Responsable production et développement couches solaires, Viessmann Faulquemont SAS (Faulquemont)	Invité
<b>Jean-François PIERSON</b>	Professeur, IJL, Université de Lorraine (Nancy)	Directeur de thèse
<b>Fabien CAPON</b>	Maître de conférences, IJL, Université de Lorraine (Nancy)	Co-directeur de thèse

*Institut Jean Lamour Parc de Saurupt, 54 011 Nancy*





*À mes parents Bruno et Anne-Marie qui m'ont tant apporté,*

*À ma sœur Mélody pour son « soutien »,*

*À ma famille,*

*À tous ceux qui me sont chers,*



# Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord l'entreprise Viessmann Faulquemont SAS et son directeur général Mr Marc VIGNERON pour avoir financé mes travaux de thèse et m'avoir donné un premier contact avec le monde industriel. Cette expérience a été très enrichissante à bien des égards.

Je tiens également à remercier Mr Nicolas MARTIN et Mr Jean-Christophe VALMALETTE pour avoir accepté d'être les rapporteurs du mémoire de la thèse. Je remercie également Mme Corinne CHAMPEAUX et Mr Patrick LAFPEZ pour avoir accepté de faire partie du jury lors de la soutenance de mes travaux.

Je tiens à remercier Mr David MERCS pour la confiance qu'il m'a portée et la chance qu'il m'a donnée tout au long de ces années de thèse. Les conversations que nous avons eues ont permis de grandement améliorer la qualité des travaux réalisés.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse successifs Mr Jean-Philippe BAUER et Mr Jean-François PIERSON ainsi que mon co-directeur de thèse Mr Fabien CAPON pour leur savoir-faire et leur soutien durant le déroulement de la thèse. Leurs conseils et leurs disponibilités ont permis de faciliter grandement les travaux entrepris et d'améliorer leurs qualités de manière manifeste. Encore merci à vous pour le temps que vous m'avez consacré.

Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des personnes m'ayant aidé au déroulement de la thèse, à savoir Mme Christine GENDARME pour les questions relatives à l'utilisation du MEB, Mme Sylvie MIGOT-CHOUX pour les travaux que nous avons réalisés en microscopie en transmission, Mr André MÉZIN pour les mesures de contraintes effectuées sur les films ainsi que pour les quelques cafés que j'ai perdus, Mr Pascal BOULET pour les analyses que nous avons réalisées par diffraction des rayons X, Mr Sylvain WEBER et Mr Denis MANGIN pour les analyses effectuées au SIMS, Mr Aurélien RENARD pour les analyses effectuées par XPS, Mr Régis PEIGNIER pour avoir réglé à plusieurs reprises les quelques problèmes au sein de la salle de manipe, les informaticiens Mr Francis KOSIOR et Mr Patricio FRANCISCO, enfin à Mme Valérie TAMBURINI pour la logistique.



Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres de l'équipe 202 pour m'avoir accueilli et avoir facilité mon intégration lors de mon arrivée en 2010 : Mr David HORWAT (encore bravo pour ton HDR), Mr Silvère « l'Inquisiteur » BARRAT (tu arriveras à battre ta femme un jour j'en suis sûr), Mme Stéphanie BRUYERE (amuse-toi bien avec les nouveaux microscopes et encore merci pour tes connaissances en microscopie) ainsi que ceux dont je n'ai pu que croiser la réputation. Bonne chance aux deux nouveaux Mr Aurélien DIDELOT et Mr Émile HAYE (bonne chance à vous deux pour vos thèses respectives).

Je tiens à remercier également les quelques membres de l'équipe 201 dont j'ai pu croiser la route au cours de la thèse, Mr Thierry BELMONTE, Mr Thierry CZERWIEC, Mr Gérard HENRION, Mr Cédric NOEL, Mr Grégory MARCOS (le boss de la cafétéria), Mr Thomas « le chef » GRIES. Sans oublier tous les autres : à Aurore ANDRIEUX (le « goûter du jeudi » ce n'est pas si mal en fait), à Ahmad HAMDAN (encore félicitations pour ta thèse et bonne chance pour la suite), à Ayman ALTAWHEEL (bonne chance pour ta soutenance), à Irina SHCHEDRINA (une prochaine fois peut-être), à Alexandre NOMINE (bonne chance pour le reste de ta thèse), à tous les autres.

Une mention spéciale sera attribuée à celles et ceux que j'ai pu côtoyer au quotidien, comme voisins de bureau notamment à : Nolwenn TRANVOUEZ pour les gâteaux savoureux que tu as concoctés (et les discussions bien éloignées du travail que nous avons eues), Maud JULLIEN pour m'avoir initié à la RF (et au beurre salé), André MARLOT pour ton confortable bureau (même si je vais devoir le quitter), Alexandre MEGE-REVIL pour ses supers pouvoirs et ses blagues bien décalées (à cause de toi, je ne m'éloigne plus de mon ordi trop longtemps sans que le verrouillage soit activé), Mr Alexis BOILEAU pour la chasse aux écouteurs et les énigmes s'y rapportant (bonne chance chez les 201), William CHAMORRO pour la musique qu'il m'a fait découvrir au bureau, Manuel TRESSE (pour son petit jeu à base de VTT), Yong WANG (good luck for the thesis), notre nouveau membre Martin MICKAN (tu vas te plaire ici je pense) et enfin, la Plus Haute Autorité du bureau Mr David PILLOUD pour l'ensemble des discussions que nous avons eues ainsi que notre passion commune pour les montres (la concurrence va être rude pour travailler en Suisse maintenant).

Je remercie du fond du cœur les personnes qui m'ont permises de m'intégrer si vite au labo : Hong-Yuan ZANG (pour les quelques plats chinois que j'ai pu découvrir), Cyril SARRIEU (bonne chance pour ton post-doc et à une prochaine dans le Sud), Grégory Arnoult

(quand est-ce qu'on se refait un petit StarCraft 2 ?), Hugo VAN-LANDEGHEM (battle.net n'est pas très actif...), Nicolas THURIEAU (faudrait quand même monter un business de clopes électroniques un jour), Jonathan CHAVES (tes blagues laissent à désirer), Tony THIRIET (promis j'essaye de me remettre au vélo), Martin SCHWARTZ (le saut en parachute ne devrait pas tarder), Gwendal LE BARS (pour ton rhum), Mayerling MARTINEZ (pour le Diplomatico), Pascal MARTIN (vraiment sympa les quelques mois où j'ai pu travailler avec toi), Xavier DEVAUX (pour ses connaissances sur la microscopie), Jaafar GHANBAJA (pour notre passion commune pour les Audi).

Finalement, je tiens à remercier l'ensemble de ma famille et de mes potes pour leur soutien sans faille tout au long de ces années d'études. Merci à vous tous de m'avoir fait confiance.

# Table des Matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre I. Présentation du matériau VO<sub>2</sub>.....</b>	<b>15</b>
I.A Contexte de l'étude.....	15
I.A.1 Le solaire thermique .....	15
I.A.2 Problématique industrielle .....	17
I.A.3 Vers une application industrielle.....	17
I.B Etat de l'art sur le VO <sub>2</sub> .....	21
I.B.1 Les oxydes de vanadium .....	21
I.B.2 Quelques structures importantes de VO <sub>2</sub> .....	26
I.B.3 Les transitions semi-conducteur/métal (MIT) .....	32
I.B.4 Le VO <sub>2</sub> en couches minces .....	36
I.C Conclusions .....	49
<b>Chapitre II. Techniques expérimentales .....</b>	<b>67</b>
II.A Méthode de dépôt de films minces de VO <sub>2</sub> .....	67
II.A.1 La pulvérisation cathodique magnétron .....	67
II.A.2 L'Effet magnétron .....	69
II.A.3 Les dispositifs expérimentaux .....	71
II.B Caractérisations des films minces de VO <sub>2</sub> .....	74
II.B.1 Analyses structurales et surfaciques.....	74
II.B.2 Analyses en température des propriétés optiques et électriques en température des films minces de VO <sub>2</sub> .....	87
II.C Conclusions .....	91
<b>Chapitre III. Caractérisation structurale de films minces de VO<sub>2</sub> synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron .....</b>	<b>97</b>
III.A Dépôts et caractérisations de films minces de VO <sub>2</sub> à température ambiante et influence des paramètres expérimentaux.....	97
III.A.1 Synthèses et caractérisations de films minces d'oxydes de vanadium en fonction du débit d'oxygène.....	97
III.A.2 Dépôt d'une barrière de diffusion de SiO <sub>2</sub> à température ambiante et caractérisation du bicouche VO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	111

III.B Synthèses et caractérisations de films minces de VO <sub>2</sub> à haute température.....	117
III.B.1 Étude de la synthèse de films minces de VO <sub>2</sub> en fonction des paramètres expérimentaux à haute température .....	117
III.B.2 Dépôts en température et caractérisations de films minces biphasés VO <sub>2</sub> +V <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	124
III.C Analyses par spectroscopie Raman et XPS de films minces d'oxydes de vanadium	132
III.D Conclusions .....	140
<b>Chapitre IV. Étude en température des propriétés optiques et électriques de films minces d'oxydes de vanadium .....</b>	<b>151</b>
IV.A Étude des propriétés optiques et électriques de films purs VO <sub>2</sub> et du système biphasé VO <sub>2</sub> +V <sub>4</sub> O <sub>9</sub> synthétisés à température ambiante .....	151
IV.A.1 Mesures de transmittance dans le domaine visible en fonction de la température de films minces d'oxydes de vanadium .....	151
IV.A.2 Mesures de réflectance en température dans le domaine infrarouge de films minces d'oxydes de vanadium .....	170
IV.A.3 Mesures de résistivité électrique en température de films minces d'oxydes de vanadium synthétisés à température ambiante.....	177
IV.B Étude des propriétés électriques et optiques de la phase VO <sub>2</sub> et du système biphasé VO <sub>2</sub> +V <sub>4</sub> O <sub>9</sub> synthétisés à la température de 500 °C .....	182
IV.B.1 Mesures de résistivité électrique en température de films minces d'oxydes de vanadium synthétisés à la température de 500 °C .....	182
IV.B.2 Mesures de réflectance et de transmittance en température dans le domaine infrarouge de films minces d'oxydes de vanadium synthétisés à haute température .....	185
IV.C Discussion de l'intérêt d'une phase parasite V <sub>4</sub> O <sub>9</sub> pour une application de régulation thermique .....	191
IV.D Conclusions .....	198
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>211</b>



# **Introduction générale**



# Introduction générale

Les oxydes dit « thermochromes » présentent une variation brusque et importante de leur résistance électrique et donc de leurs propriétés optiques en fonction de la température, c'est le cas d'un certain nombre d'oxydes ternaires, dont les pérovskites  $RMO_3$  (R=terre rare et M=métal de transition) qui ont fait l'objet d'intenses recherches au cours de ces dernières années, en particulier dans l'équipe Élaboration et Fonctionnalisation des Couches Minces de l'Institut Jean Lamour. Ces composés à transition métal isolant sont des matériaux particulièrement intéressants pour l'étude des relations structures/propriétés et ils présentent un intérêt dans certains types d'applications tel que la régulation thermique ou la furtivité infrarouge. Les travaux de l'équipe ont permis de montrer par exemple que des films de nickelate  $NdNiO_3$  peuvent être synthétisés lors d'un simple recuit sous air, et que le manganite de composition  $Sm_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$  possède une température de transition proche de la température ambiante avec un contraste optique dans le proche infrarouge. En conséquence, toute nouvelle étude touchant au potentiel d'un oxyde thermochrome est cohérente avec une des thématiques de l'équipe et c'est dans cet esprit que le présent travail a été entrepris.

L'étude porte sur un oxyde de vanadium simple qui est bien évidemment plus adapté à un procédé de fabrication industrielle et notre point de départ a été la mise en évidence du potentiel de films à base de  $VO_2$  capables de compléter avantageusement, voire de remplacer la couche absorbante des capteurs thermiques de la société Viessmann. Notre objectif est de mettre au point une couche sélective faiblement émissive à faible température et capable d'augmenter significativement son émissivité à haute température afin de réduire la température de stagnation du capteur. En effet, compte tenu de la haute sélectivité des couches solaires thermiques actuelles (absorption supérieure à 95 % et émissivité infrarouge à 100 °C supérieure à 6 %) la température de stagnation peut dépasser 220 °C et parfois atteindre 250 °C, ce qui entraîne l'utilisation d'isolants de hautes performances et une dégradation du fluide caloporteur en stagnation dans le panneau. Diverses voies de méthodes de synthèse (par CVD ou PVD) permettent de déposer la couche sélective. Toutefois, il est souhaitable d'utiliser une voie de synthèse simple et peu coûteuse, qui permet également d'obtenir des matériaux homogènes sur une vaste surface. C'est pourquoi, la pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives qui est actuellement utilisée en production par



la société Viessmann représente l'outil idéal pour envisager un transfert technologique vers une application industrielle à grande échelle.

L'étude effectuée sur la synthèse de ce matériau sous la forme d'une couche mince ainsi que les résultats concernant la régulation thermique seront présentés dans ce manuscrit qui se compose de quatre chapitres.

Le premier chapitre sera dédié à une étude bibliographique générale concernant l'état de l'art sur la famille des oxydes de vanadium. Une partie plus détaillée sera consacrée au dioxyde de vanadium, notamment les descriptions de sa structure cristallographique en fonction de sa température mais aussi de sa structure de bandes électroniques afin de mieux comprendre ses propriétés physiques. Les différentes méthodes de synthèse ainsi que les nombreux domaines d'applications du matériau seront aussi présentés.

Le second chapitre présentera la méthode de synthèse par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives de films minces à base de dioxyde de vanadium. Les différents appareils ayant permis la synthèse des revêtements ainsi que ceux ayant permis leurs caractérisations (DRX, MEB, EDX, MET, XPS, Raman, FTIR) seront décrits.

Le troisième chapitre illustrera les différents procédés de fabrication mis en place pour la synthèse des films. Ces dépôts comme nous le verrons ont été effectués à température ambiante pour la plupart avec quelques dépôts réalisés à 500 °C via l'utilisation d'un porte-substrat chauffant. L'influence des paramètres de la synthèse sur la structure cristalline des films avec les problèmes liés à la formation de la phase VO<sub>2</sub> seront exposés avec à la clef une méthode de synthèse inédite de VO<sub>2</sub>. Enfin, nous mettrons en avant les résultats obtenus sur le système biphasé VO<sub>2</sub>/V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> qui a été très peu étudié dans la littérature jusqu'à maintenant.

Le quatrième chapitre de cette thèse sera consacré à l'étude des propriétés physiques en température des films élaborés selon les différents procédés exposés dans le chapitre III. Les propriétés électriques ainsi que les propriétés optiques dans le domaine visible-proche infrarouge et infrarouge moyen seront présentées avec une attention particulière accordée à l'effet thermochrome. Nous mettrons en avant l'influence majeure de certains paramètres tels que la taille moyenne de grains ou encore les contraintes et leurs effets sur le matériau.

Enfin, une conclusion générale sur nos travaux et sur les perspectives qui s'y rattachent seront présentées.





# **Chapitre I. Présentation du matériau VO<sub>2</sub>**



## Chapitre I. Présentation du matériau VO<sub>2</sub>

Le premier chapitre de ce manuscrit se décompose en deux grandes parties. La première partie vise à exposer la problématique industrielle telle que présentée au laboratoire avant le démarrage de cette thèse CIFRE. Après le descriptif des panneaux solaires et de leurs possibilités d'amélioration, nous présenterons l'intérêt de l'utilisation du matériau VO<sub>2</sub> pour une application dans le domaine de la régulation thermique de ce type de panneau. La seconde partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude bibliographique de la famille des oxydes de vanadium. De manière plus générale, nous présenterons également les matériaux à transition de type semi-conducteur/métal. Une partie plus détaillée sera consacrée à la description du matériau VO<sub>2</sub>, notamment les structures cristallographiques majeures de ce composé ainsi que sa structure de bandes électroniques où les mécanismes de la transition de phases seront présentés. Les diverses méthodes de synthèses de VO<sub>2</sub> en couches minces ainsi que certains domaines d'applications, où les propriétés thermochromes de VO<sub>2</sub> sont mises à profit, seront aussi présentés. Une rapide synthèse de quelques travaux réalisés sur le dopage de films minces de VO<sub>2</sub> clôtureront ce chapitre.

### I.A Contexte de l'étude

#### I.A.1 Le solaire thermique

La question énergétique est au cœur de notre époque. Puiser les ressources nécessaires à la production d'énergie là où elles se trouvent (gisements de gaz ou de pétrole, mines de charbon...) et utiliser efficacement les énergies renouvelables (énergie hydroélectrique, éolienne, solaire...) sont devenus des grands challenges pour notre civilisation. La mise en place de moyens permettant l'exploitation et la production de ces diverses sources d'énergie a entraîné de vastes avancées en matière de technologies et de recherches fondamentales. À titre d'exemple la construction de barrages toujours plus imposants a permis la production de toujours plus d'énergie hydroélectrique mais ceci s'est fait, au détriment de la nature et des populations environnantes. Ce type de problèmes envers les Hommes et la nature a été également rencontré dans l'exploitation de gisements pétroliers dans les fonds marins

(catastrophe écologique lors de la destruction de la plateforme pétrolière de la société BP en 2010), ainsi que lors des deux catastrophes majeures en matière de production d'énergie nucléaire (Tchernobyl en 1986 et Fukushima en 2011). La production d'énergie à bas coût, de manière fiable et sûre est l'un des enjeux de l'industrie des futures décennies. C'est dans cette thématique que s'inscrivent nos travaux de thèse. La problématique de la fabrication de panneaux solaires thermiques pour récupérer une partie importante de l'énergie émise par le soleil afin de la convertir en chaleur est l'une des réponses pour palier localement à la demande de production d'une énergie propre.

Les capteurs solaires thermiques conçus par la société Viessmann sont composés d'un film mince d'absorbeur solaire (partie bleue sur la figure I-1<sup>c</sup>), qui est actuellement une bicouche CrN/CrON déposée par pulvérisation cathodique magnétron sur une bande en aluminium (voir figure I-1<sup>a</sup>). Pour augmenter le rendement du capteur solaire, un film anti-réflexion de silice recouvre l'ensemble. Une protection en verre (partie blanche brillante sur la figure I-1<sup>c</sup>) vient recouvrir et isoler l'absorbeur solaire dans un cadre en aluminium (partie grise sur la figure I-1<sup>c</sup>). Le panneau est traversé par un serpentin de cuivre soudé sur la face arrière de l'aluminium dans lequel s'écoule un fluide caloporteur permettant d'évacuer les calories vers la chaudière (figure I-1<sup>b</sup> et I-1<sup>c</sup>). Enfin, une mousse en polyuréthane permet d'isoler thermiquement le panneau solaire de l'habitat (partie blanche ondulée sous le serpentin de cuivre sur la figure I-1<sup>c</sup>). Le poids total de ce type de panneau est de 40 kg environ et la surface totale est de 2,3 m<sup>2</sup>. Ils sont destinés à être installés sur les toits en pente des habitats que ce soit dans le sens vertical ou horizontal. Ces panneaux ont été étudiés pour résister à la corrosion afin de garantir une grande longévité et un rendement important. Les panneaux solaires thermiques Viessmann sont garantis pour une durée de vie de 25 ans.



*Figure I-1 : Capteur solaire thermique plat de la société Viessmann (a), schéma de principe de son utilisation (b) et vue en coupe du capteur solaire (c)*

## I.A.2 Problématique industrielle

Afin de réaliser un panneau solaire thermique efficace, il est nécessaire de rechercher un matériau ayant une absorption maximale (supérieure à 90 %) dans le domaine visible ( $0,4 < \lambda < 0,8 \mu\text{m}$ ) et dans le domaine du proche infrarouge ( $0,8 < \lambda < 2,5 \mu\text{m}$ ) ainsi qu'une émissivité infrarouge minimale (inférieure à 10 %) pour des longueurs d'onde typiquement comprises entre 6 et 10  $\mu\text{m}$ , afin d'absorber au maximum l'énergie solaire tout en limitant au maximum les pertes d'énergie par rayonnement thermique lorsque le panneau est chaud. Lorsque le panneau solaire thermique est en fonctionnement normal, l'énergie solaire est convertie par convection thermique en chaleur qui est évacuée via le fluide caloporteur, tant que ce fluide circule dans le panneau. Au voisinage du panneau, la température reste comprise entre 100 et 120 °C.

En revanche, lorsque l'eau du réservoir a atteint la température souhaitée, la circulation du fluide caloporteur est stoppée. Il n'évacue plus l'énergie emmagasinée par le panneau, qui demeure soumis au rayonnement solaire. La température du panneau augmente alors jusqu'à une température d'équilibre dite de stagnation qui peut aisément atteindre une température comprise entre 220 à 250 °C pour un ensoleillement de 1000 W/m<sup>2</sup>. Une température de stagnation aussi élevée entraîne une dégradation rapide du fluide caloporteur, ainsi que la mise en place de système hydraulique pour gérer les surpressions (vase d'expansion), ce qui est vecteur de coûts de production et d'entretien supplémentaires.

## I.A.3 Vers une application industrielle

Dans le but de palier au problème lié à la température de stagnation du fluide caloporteur, des solutions existent déjà, notamment la mise en place d'un circuit secondaire afin de limiter la stagnation. Toutefois, cette solution implique un coût d'installation supplémentaire. Afin d'éviter ces contraintes, une idée innovante a été imaginée pour garantir le maintien des propriétés du fluide caloporteur même lors de fortes périodes d'ensoleillement du panneau solaire thermique et ce, de manière entièrement passive. La figure I-2 présente le schéma de principe de la régulation thermique pour une application dans le domaine spatial d'un film



mince de  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [1], ce type de matériau présentant une transition de type isolant/métal. Lorsque le matériau est dans un état isolant ( $T < T_{MI}$ ), la chaleur est conservée dans le satellite (faible émissivité), en revanche lorsqu'il est dans un état métallique ( $T > T_{MI}$ ), la chaleur peut être évacuée (forte émissivité), ce qui permet de réguler la température du satellite. Cependant, la faible température de transition de ce matériau (environ  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) ne permet pas son utilisation pour une application visant à réguler la température d'un capteur solaire thermique où le changement d'émissivité est attendu entre  $80$  et  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Un autre matériau est capable de répondre à ce besoin: le dioxyde de vanadium de formule  $\text{VO}_2$ .

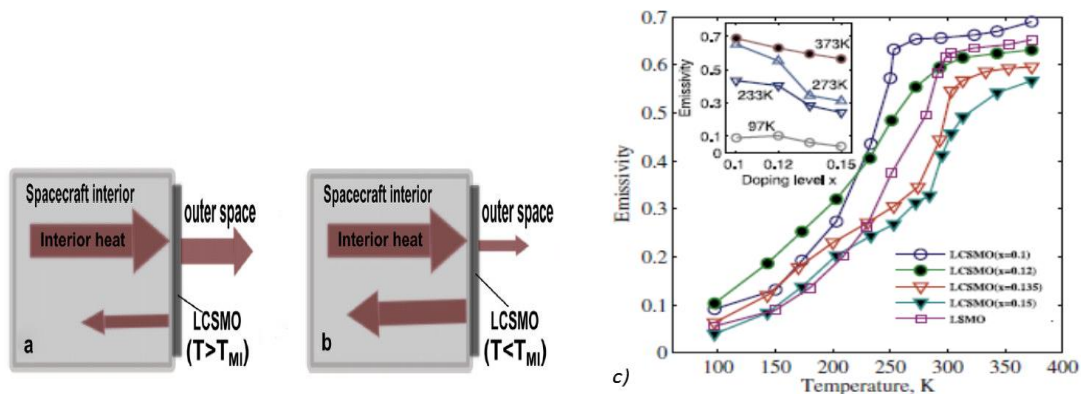


Figure I-2 : Schéma du principe de la régulation thermique d'un satellite par un film mince de manganite dans l'état métallique ( $T > T_{MI}$ ) (a) et dans l'état isolant ( $T < T_{MI}$ ) (b), courbe d'émissivité en fonction de la température (c) [1]

La figure I-3 présente une image thermique réalisée sur un capteur en aluminium partiellement revêtu d'un film mince d'oxyde de vanadium  $\text{VO}_2$  (partie notée «  $\text{VO}_x$  » sur la figure I-3<sup>a</sup>). Ce matériau thermochrome présente un changement d'état à la température critique de  $68\text{ }^\circ\text{C}$  et transite d'un état semi-conducteur à basse température vers un état métallique à haute température. Nous pouvons remarquer que la partie non revêtue du capteur par du  $\text{VO}_2$  mais recouverte de la sous-couche absorbante (zone ciblée par le curseur sur la partie notée « BASA » de la figure I-3<sup>a</sup>) possède une émissivité voisine de 30 % pour une température ambiante de  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Lorsque que le capteur est chauffé à une température de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , la partie non revêtue par l'oxyde de vanadium voit son émissivité (notée  $\varepsilon$ ) chuter à 7 % (zone ciblée par le curseur sur la partie notée « BASA » de la figure I-3<sup>b</sup>) et courbe noire en pointillée annotée «  $\varepsilon < 10\text{ }%$  » de la figure I-3<sup>d</sup>). En revanche, lorsque la partie du capteur

revêtue par le  $\text{VO}_2$  est portée à haute température (zone ciblée par le curseur sur la partie notée «  $\text{VO}_x$  » de la figure I-3<sup>c</sup>), son émissivité infrarouge augmente comme le montre la courbe d'évolution de la température apparente de la couche en fonction de la température réelle imposée par la plaque chauffante (courbe bleue de la figure I-3<sup>d</sup>). Ces courbes ont été réalisées à l'aide d'un pyromètre réglé avec une émissivité constante et égale à 10 % (courbe rouge en pointillé de la figure I-3<sup>d</sup>).

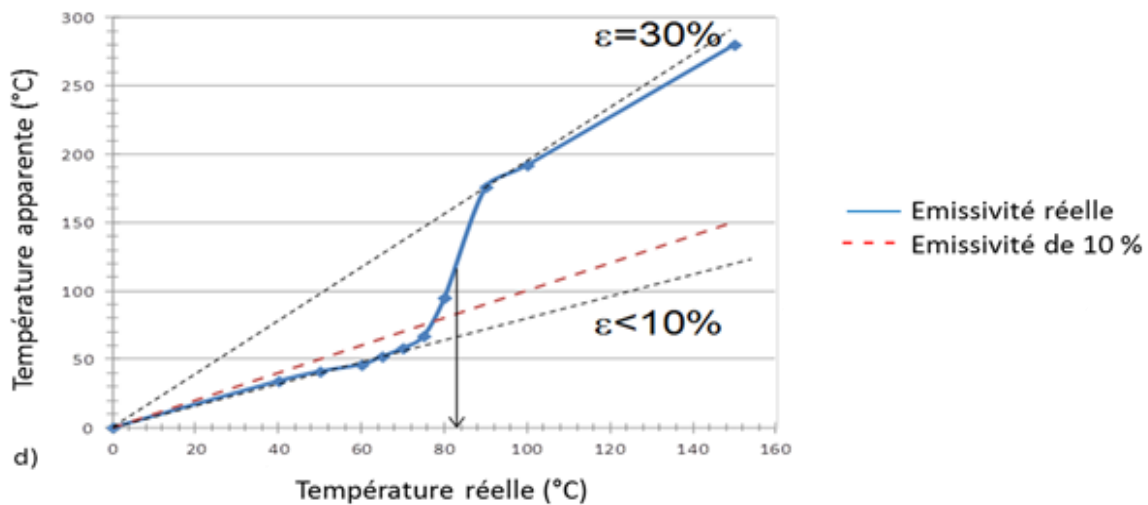
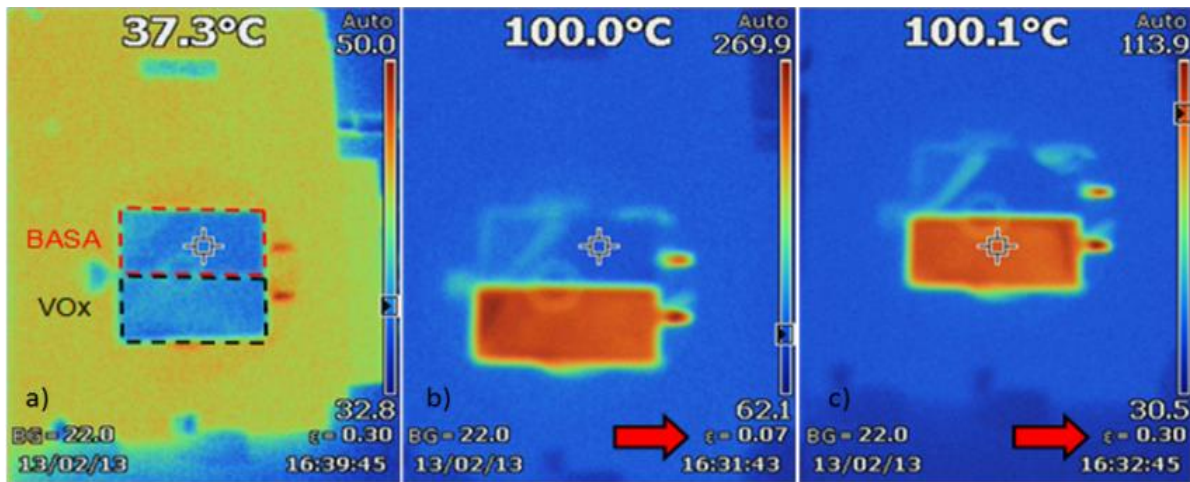


Figure I-3 : Image thermique avec mesure d'émissivité d'un capteur recouvert de la sous-couche sélective (partie « BASA ») à basse température (a), image thermique avec mesure d'émissivité d'un capteur recouvert de la sous-couche sélective (partie « BASA ») à haute température (b), image thermique avec mesure d'émissivité d'un capteur recouvert de la sous-couche sélective et revêtu d'un film mince d'oxyde de vanadium (partie «  $\text{VO}_x$  ») dans l'état métallique à haute température (c) et courbe d'émissivité infrarouge en fonction de la température du système couche-sélective/ $\text{VO}_x$  (d)

Cette augmentation de l'émissivité infrarouge à haute température rend ce matériau VO<sub>2</sub> intéressant pour réguler passivement la température du capteur solaire afin de pouvoir évacuer les calories inutilisées du panneau lors de fortes températures. Cette hausse de l'émissivité infrarouge s'explique à haute température grâce à la nature du substrat, l'aluminium, qui est un excellent réflecteur des infrarouges. En effet, à basse température, la couche VO<sub>2</sub> est transparente aux IR et l'émissivité globale du matériau est gouvernée par l'émissivité du support. En revanche, à haute température, la couche de VO<sub>2</sub> est opaque aux IR et l'émissivité globale ne dépend plus que de celle de la couche de VO<sub>2</sub>. Si l'émissivité IR du substrat est plus faible que l'émissivité IR de la couche de VO<sub>2</sub>, l'émissivité IR globale du matériau augmente avec la température et inversement. Avec d'autres substrats présentant une émissivité supérieure à celle de VO<sub>2</sub> comme le silicium par exemple, le comportement est inversé [2].

L'émissivité  $\varepsilon$  d'un matériau pour une longueur d'onde est calculée en utilisant la formule tenant compte de sa transmittance  $Tr$  et de sa réflectance  $Re$  selon :

$$\varepsilon = 1 - Re - Tr \quad (\text{I-1})$$

Dans le cas du système Al/VO<sub>2</sub><sup>1</sup>, l'aluminium étant totalement opaque aux rayonnements infrarouges, la transmittance du système peut être prise comme nulle, soit  $Tr = 0$ . L'émissivité du système Al/VO<sub>2</sub> s'écrit finalement :

$$\varepsilon = 1 - Re \quad (\text{I-2})$$

Ainsi, l'étude par spectrométrie FTIR des propriétés de réflectance dans l'IR des couches de VO<sub>2</sub> déposées sur un support opaque aux IR (aluminium) nous permettra directement d'estimer la variation d'émissivité en fonction de la température.

---

<sup>1</sup> Nous utiliserons la notation Al/VO<sub>2</sub> au cours de ce chapitre pour désigner un film de VO<sub>2</sub> déposé sur un substrat d'aluminium

## I.B Etat de l'art sur le VO<sub>2</sub>

### I.B.1 Les oxydes de vanadium

#### I.B.1.i *Le vanadium et présentation du diagramme de phases vanadium-oxygène*

Le vanadium est un métal ductile dit de transition de couleur grise. Il est situé dans la 5<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique des éléments. Son numéro atomique est le 23 et sa configuration électronique est [Ar] 3d<sup>3</sup> 4s<sup>2</sup>. Il est principalement connu pour ses utilisations en tant qu'éléments d'addition dans les aciers (outils de bricolage ou matériels chirurgicaux) ou dans les alliages à base de titane, ainsi que pour sa résistance à la corrosion par les acides (chlorhydrique et fluorhydrique notamment). Il est actuellement étudié afin de stocker de l'énergie électrique dans un nouveau type de batteries nommées batteries à flux dont la recharge serait plus rapide [3]. Ces nouvelles batteries sont destinées aux appareils électriques de petites tailles et plus tard à l'industrie automobile. Le vanadium est aussi étudié pour des applications dans les gaines à combustible des réacteurs à neutrons en raison de sa relativement faible section efficace de capture de neutrons. Du vanadium a aussi été utilisé dans l'industrie en tant que dopant dans une matrice de zircon en raison de sa couleur bleue [4]. Toutefois, c'est sous sa forme d'oxydes qu'il est le plus employé.

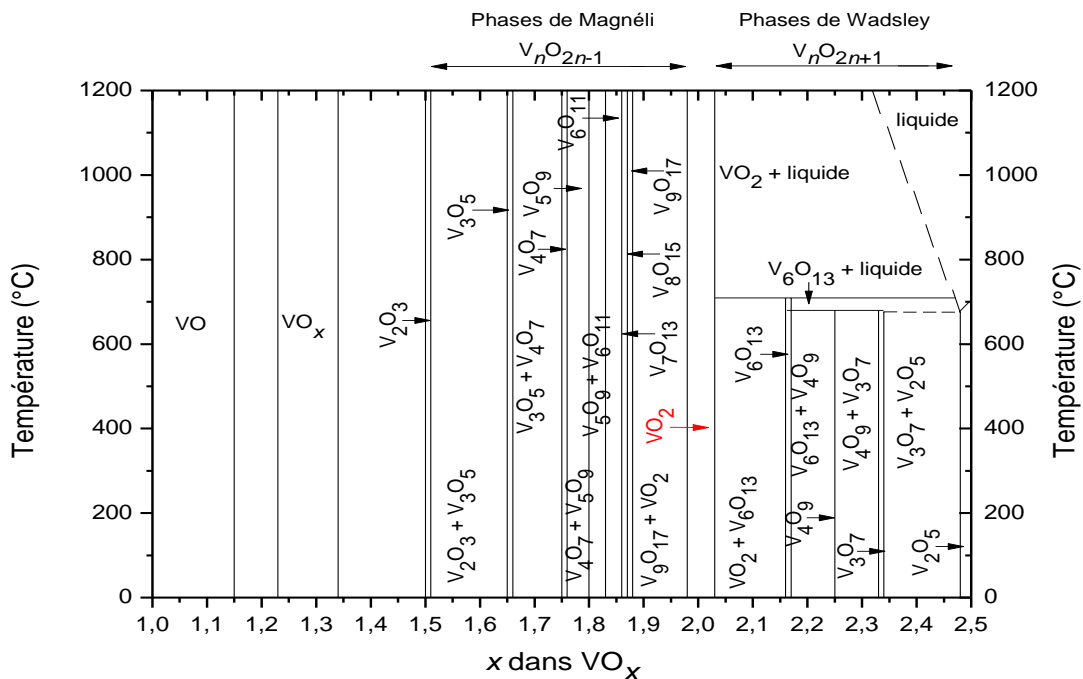
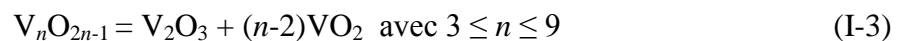


Figure I-4 : Diagramme de phases vanadium-oxygène

Comme le montre la figure I-4 [5], les différents oxydes de vanadium présentent un degré d'oxydation du vanadium qui est compris entre +II (phase VO pour  $x < 1,15$ ) et +V (phase  $V_2O_5$  pour  $x > 2,5$ ). La multitude de composés intermédiaires nécessite, lors de l'élaboration d'un oxyde de vanadium donné, un contrôle très précis de la composition en oxygène pour éviter la formation de couches polyphasées [6]. La phase  $V_2O_5$  est la phase du diagramme V-O la plus stable chimiquement et présente une transition de phases du premier ordre lorsque sa température dépasse 276 °C. Une transition de phases du premier ordre étant caractérisée par une discontinuité d'une variable d'état et se produit lorsque le matériau est soumis à une température supérieure à une valeur critique ( $T_c$ ), appelée aussi température de transition. La majorité des oxydes de vanadium sont d'ailleurs connus comme faisant partie des matériaux à transition de phases dont quelques exemples vont être présentés dans la suite.

#### I.B.1.ii *La famille des phases de Magnéli du type $V_nO_{2n-1}$*

La famille des oxydes de vanadium composée des phases dites de Magnéli de formule générique  $M_nO_{2n-1}$  (avec M étant : V, Ti...), a été largement étudiée afin de mieux comprendre les transitions de phases du premier ordre de type métal/semi-conducteur (MIT : Metal to Insulator Transition) dans ces matériaux [7]. Les phases de Magnéli du type  $V_nO_{2n-1}$  sont définies selon U. Schwingenschlögl et V. Eyert [8] par la formule suivante :



Les phases de Magnéli présentent une sous-stœchiométrie en oxygène et le degré d'oxydation de l'atome de vanadium est alors compris entre +III et +IV. Ce défaut en oxygène a comme conséquence une légère distorsion de la structure rutile de la maille du cristal. Les phases de Magnéli possèdent toutes une structure cristalline dérivée de la structure quadratique haute température du composé  $VO_2$ . Cette structure de type rutile illustrée figure I-5 est composée de chaînes d'octaèdres  $VO_6$  reliés entre eux par leurs arêtes suivant l'axe  $c_R$ . Dans les phases de Magnéli, ces octaèdres sont divisés en blocs de formule  $n-VO_6$  et sont reliés entre eux par leurs faces. Ces mailles sont composées de deux types de liaisons ioniques entre les atomes d'oxygène de valence -II et les atomes de vanadium de valence mixte +III et +IV :

- des liaisons entre les ions  $O^{II}$  et les  $(n-2)$  ions  $V^{+IV}$ .
- et deux liaisons entre les ions  $O^{II}$  et les ions  $V^{+III}$ .

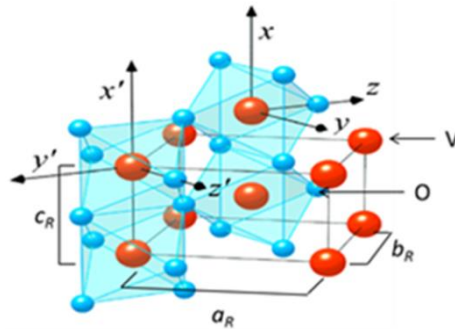


Figure I-5 : Structure cristalline quadratique rutile du matériau  $VO_2$  à haute température [9]

Les phases de Magnéli synthétisées et étudiées jusqu'à présent sont de la forme  $V_3O_5$  ( $T_c = -156$  °C),  $V_4O_7$  ( $T_c = -23$  °C),  $V_5O_9$  ( $T_c = -138$  °C),  $V_6O_{11}$  ( $T_c = -103$  °C),  $V_7O_{13}$  (pas de MIT),  $V_8O_{15}$  ( $T_c = -203$  °C) et  $V_9O_{17}$  ( $T_c = -198$  °C). Les transitions de phases associées à ces différents oxydes présentent l'intérêt majeur d'être réversibles. Elles sont pour la plupart caractérisées par un état semi-conducteur à basse température et par un état métallique à haute température accompagné d'un changement de structure cristalline. Ces phases voient ainsi leurs propriétés magnétiques [10], mécaniques, optiques et électriques varier en fonction de la température. La phase  $V_7O_{13}$  étant particulière car elle conserve un caractère métallique quelle que soit sa température mais voit ses propriétés magnétiques changer après sa transition, d'un état paramagnétique basse température à un état antiferromagnétique haute température (-230 °C) [11]. Les différentes propriétés des phases de Magnéli ont été étudiées et utilisées dans des domaines comme la tribologie pour des applications en tant que matériaux lubrifiants à haute température protégeant des revêtements de la corrosion et limitant leurs frottements [12].

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés afin de décrire la transition semi-conducteur/métal de ces matériaux. Ainsi des modèles de type transition de Mott-Hubbard basés sur une forte corrélation entre électrons [13] et des modèles de transition de type Peierls basés sur les interactions électrons-phonons dans le matériau ont été étudiés [14]. Toutefois, malgré l'existence de ces modèles, la transition semi-conducteur/métallique dans les phases de Magnéli reste encore une source de débats.

Les oxydes de vanadium de composition chimique  $V_nO_{2n+1}$  prennent position entre la phase  $VO_2$  et la phase  $V_2O_5$  dans le diagramme de phases vanadium-oxygène. Cette série de phases est appelée phases de Wadsley. Actuellement seules les phases  $V_6O_{13}$ ,  $V_4O_9$  et  $V_3O_7$  ont été synthétisées sous forme de poudre ou de cristaux. La plupart de ces phases présentent, comme les phases de Magnéli, des transitions de type semi-conducteur/métal où leurs propriétés magnétiques ont été étudiées. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la phase  $V_4O_9$  afin d'illustrer cette famille de composés.

À température ambiante, la phase  $V_4O_9$  possède une structure orthorhombique, de groupe d'espace  $Cmcm$ , les paramètres de mailles étant les suivants :  $a = 1,0356(2)$  nm,  $b = 0,8174(1)$  nm et  $c = 1,6559(3)$  nm selon S. Yamazaki [15]. Cette structure complexe est composée de trois types de polyèdres formés de liaisons vanadium-oxygène avec différents degrés d'oxydation pour l'atome de vanadium. Le premier type de polyèdre est pyramidal, il est composé d'un atome de vanadium (noté V1) de valence +IV ou +V entouré de cinq atomes d'oxygène, ce polyèdre est habituellement noté  $V(1)O_5$ . Le deuxième type de polyèdre un octaèdre distordu le long de l'axe  $c$  du fait de sa liaison avec le polyèdre  $V(1)O_5$ , ce site est composé d'un atome de vanadium (noté V2) de valence +IV ou +V entouré par six atomes d'oxygène, noté  $V(2)O_6$ . Enfin le dernier polyèdre correspond à un atome de vanadium (noté V3) de valence +V au centre d'un tétraèdre  $V(3)O_4$ .

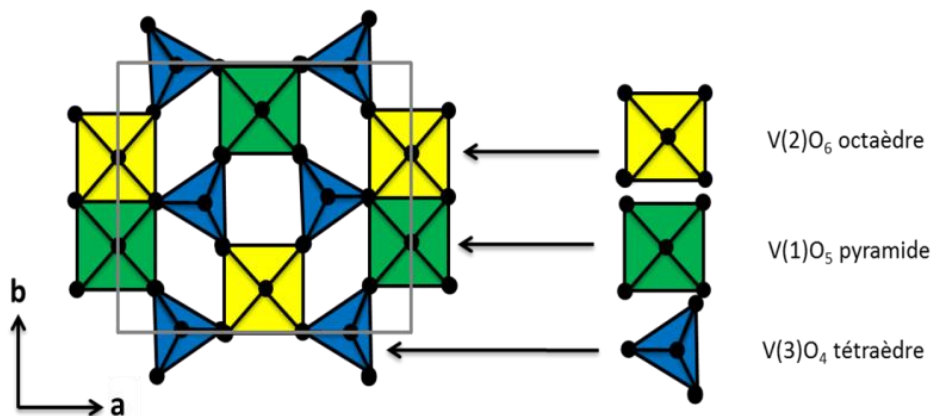


Figure I-6 : Structure cristalline dans le plan  $ab$  de la phase  $V_4O_9$  [16]



La structure de la phase  $V_4O_9$  représentée figure I-6 dans un plan  $ab$  est alors composée de paires entre les sommets des polyèdres  $V(2)O_6$  et  $V(1)O_5$ . Cette paire de polyèdres forme au final des chaînes de polyèdres  $V(2)O_6$  et  $V(1)O_5$  le long de l'axe  $c$ , ainsi que des chaînes alternées le long de l'axe  $b$  (figure I-7). Les sommets des tétraèdres  $V(3)O_4$  permettent de relier ces chaînes entre elles en liant les différents sommets des polyèdres  $V(2)O_6$  et  $V(1)O_5$ .

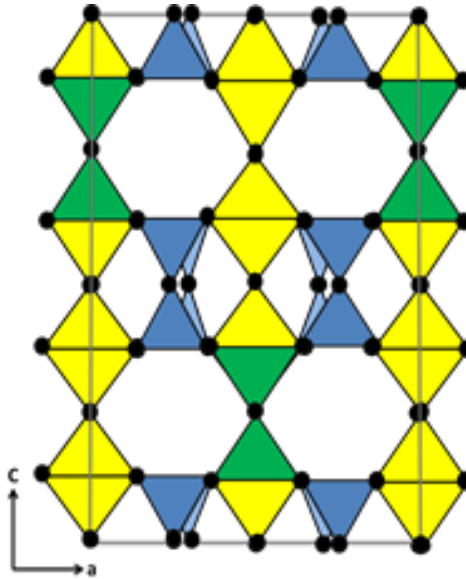
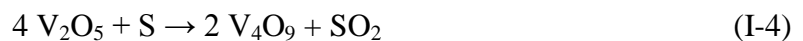


Figure I-7 : Structure cristalline dans le plan  $ca$  de la phase  $V_4O_9$  [15]

La synthèse d'une phase pure  $V_4O_9$  n'a été réalisée que très récemment par M.D. Soriano et son équipe en utilisant une technique dite de chimie douce consistant à la réduction d'un mélange d'une poudre de  $V_2O_5$  [17] par du soufre compacté dans une ampoule scellée qui a ensuite été chauffée durant une journée dans un four tubulaire. Cette méthode de réduction a été effectuée à la température de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  et entraîne la réaction suivante :



La phase  $V_4O_9$  a été étudiée pour ses propriétés magnétiques liées à sa transition de phases à la température de  $-193\text{ }^\circ\text{C}$ . Elle a aussi été analysée dans le but d'une application visant à la décoloration du bleu de méthylène par photocatalyse [16].



#### I.B.1.iv *Le composé VO<sub>2</sub>*

Le VO<sub>2</sub> est l'un des matériaux les plus étudiés en raison de sa transition de phases réversible et de sa commutation (« switching ») optique dans le domaine infrarouge. Toutefois ce matériau demeure délicat à élaborer en raison du contrôle rigoureux de la teneur en oxygène (VO<sub>x</sub> avec 1,98 < x < 2,03) comme le montre la figure I-4. Le composé VO<sub>2</sub> peut également cristalliser dans diverses phases stables (VO<sub>2</sub>(M1) pour monoclinique 1, VO<sub>2</sub>(M2) pour la phase monoclinique base centrée...) et métastables (VO<sub>2</sub>(T) pour la phase triclinique...) en fonction de la méthode de croissance et des paramètres expérimentaux. Nous allons consacrer une partie spécialement dédiée à la présentation de ces phases et à leurs propriétés physiques.

### I.B.2 Quelques structures importantes de VO<sub>2</sub>

#### I.B.2.i *La phase haute température VO<sub>2</sub>(R)*

Le dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>) a été longuement étudié après la découverte de sa transition de phases réversible par F.J. Morin en 1959 [18]. Il est caractérisé par un changement de structure cristalline et par une modification de sa structure de bandes électronique à la température critique ( $T_c$ ) de 68 °C. À une température supérieure à  $T_c$ , VO<sub>2</sub> est caractérisé par sa phase quadratique de type rutil, notée VO<sub>2</sub>(R) présentée figure I-5 et possède les paramètres de maille suivants :  $a_R = b_R = 0,45546$  nm et  $c_R = 0,28528$  nm [50]. Cette structure cristalline appartient au groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mm. Dans cette structure les atomes de vanadium, de valence +IV sont entourés de six atomes d'oxygène de valence -II, formant ainsi un octaèdre VO<sub>6</sub>. Les atomes de vanadium sont placés au centre de la maille ainsi que sur les sommets. Les octaèdres des sommets de la maille étant tournés de 90 ° par rapport à l'octaèdre du centre de maille. Il est à noter que dans cette structure haute température, aucune liaison métallique vanadium-vanadium n'est présente et il n'existe qu'une seule distance interatomique entre l'atome de vanadium central de la maille et les six atomes d'oxygène l'entourant pour former l'octaèdre. Dans sa phase VO<sub>2</sub>(R), le dioxyde de vanadium présente un caractère métallique, opaque aux rayonnements infrarouges.

### I.B.2.ii La phase basse température $VO_2(M1)$

Lorsque la température devient inférieure à 68 °C, le dioxyde de vanadium subit un changement structural et transite de sa phase quadratique rutile haute température à sa phase monoclinique basse température notée  $VO_2(M1)$ , appartenant au groupe d'espace  $P2_1/c$ . Cette phase peut être vue comme étant une distorsion résultant de l'étirement le long de l'axe  $c_R$  de deux mailles superposées de la structure quadratique rutile haute température, suivi d'une torsion. Les atomes de vanadium se décalent légèrement par rapport à leurs positions d'origine à plus haute température et ne sont plus alignés les uns par rapport aux autres le long de l'axe  $c_R$  (voir figure I-8). Des liaisons métalliques V-V d'une longueur de 0,2619 nm se forment ainsi en zigzag, par paire, le long de l'axe  $a_{M1}$  modifiant ainsi les paramètres de maille de la structure cristalline d'origine :  $a_{M1} = 2c_R = 0,57517$  nm,  $b_{M1} = 0,45378$  nm,  $c_{M1} = a_R - c_R = 0,53825$  nm et  $\beta_{M1} = 122.646^\circ$  selon J.M. Longo et P. Kierkegaard [19]. Dans cette phase  $VO_2(M1)$  il est important de constater l'existence de deux distances interatomiques différentes vanadium-oxygène notées V- $O_1$  et V- $O_2$ , de longueurs respectives 0,177 nm et 0,201 nm.

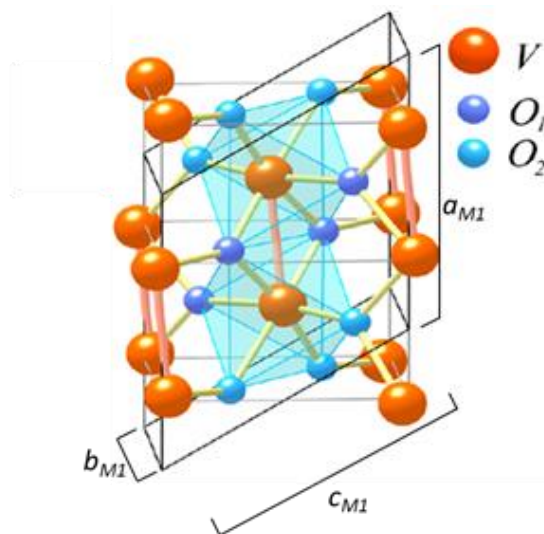


Figure I-8 : Structure monoclinique basse température  $VO_2(M1)$  [9]

Dans cette phase basse température  $VO_2(M1)$ , il est important de noter que  $VO_2$  présente un état semi-conducteur, qui est transparent aux rayons infrarouges.

### I.B.2.iii *La phase basse température VO<sub>2</sub>(M2)*

D'après la littérature, VO<sub>2</sub> peut cristalliser dans une autre phase monoclinique base centrée basse température, notée VO<sub>2</sub>(M2) appartenant au groupe d'espace C2/m. Cette phase VO<sub>2</sub>(M2) est généralement stabilisée lorsqu'une pression est appliquée de manière uniaxiale lors de la croissance de cette phase [20], ce qui entraîne de fortes contraintes dans la maille. La figure I-9 présente le diagramme de phases du composé VO<sub>2</sub> où le domaine de stabilité de la phase VO<sub>2</sub>(M2) a été étudié par J.P. Pouget lorsqu'une contrainte est appliquée dans la direction [110]<sub>R</sub> par rapport à la maille VO<sub>2</sub>(R) [21]. Soit la direction [011]<sub>M1</sub> par rapport à la maille VO<sub>2</sub>(M1).

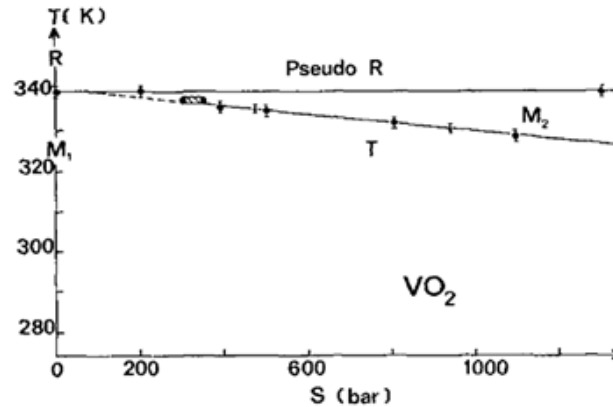


Figure I-9 : Diagramme de phases du composé VO<sub>2</sub> qui représente  $T_c$  en fonction de la pression (notée  $S$ ) appliquée dans la direction [110]<sub>R</sub> [21]

La phase VO<sub>2</sub>(M2) reprend la structure monoclinique VO<sub>2</sub>(M1), mais la moitié des chaînes en zigzag qui forment les liaisons métalliques V-V sont alignées et restent frustrés (« quenching ») le long de l'axe  $a_{M2}$  (voir figure I-10). Les contraintes suppriment les décalages des atomes métalliques qui forment les chaînes en zigzag et les forcent à s'aligner le long de l'axe  $a_{M2}$ , ce qui modifie l'angle  $\beta$ . En revanche les chaînes du centre de maille conservent leur alignement en zigzag ce qui permet aux atomes de vanadium notés V<sub>2</sub> de conserver leur liaison métallique à la différence des atomes notés V<sub>1</sub> (voir figure I-10).

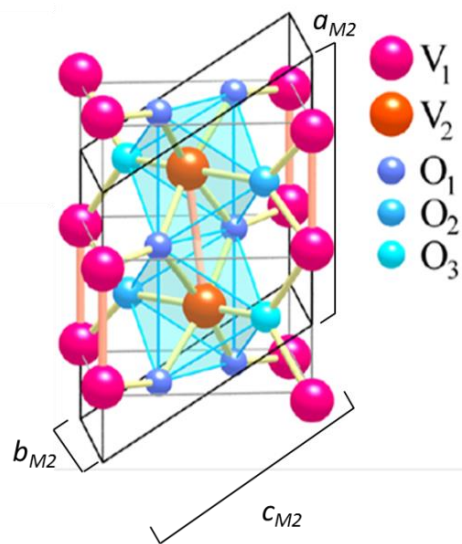


Figure I-10 : Structure monoclinique base centrée basse température  $VO_2(M2)$  [9]

La phase  $VO_2(M2)$  peut aussi être cristallisée lorsque  $VO_2$  est dopé par de faibles teneurs en Cr, Ga ou Fe. Pour une phase  $VO_2(M2)$  dopée au Cr ( $V_{0,976}Cr_{0,024}O_2$ ), M. Marezio [22] a calculé les paramètres de maille suivants :  $a_{M2} = 0,90664$  nm,  $b_{M2} = 0,57970$  nm,  $c_{M2} = 0,45255$  nm et  $\beta_{M2} = 91,88^\circ$ . Du fait de positionnements différents des atomes de vanadium  $V_1$  et  $V_2$  dans la maille, il existe dans la phase  $VO_2(M2)$  deux distances interatomiques vanadium-vanadium différentes :  $V_1-V_1 = 0,2538$  nm pour la distance la plus courte (atomes alignés et non liés) et  $V_2-V_2 = 0,2933$  nm pour la distance la plus longue (atomes qui forment des liaisons métalliques par paires en zigzag). Il en est de même pour les distances interatomiques entre les atomes de vanadium et d'oxygène. Pour l'atome de vanadium noté  $V_1$ , trois distances interatomiques vanadium-oxygène différentes sont présentes dans la maille :  $V_1-O_1 = 0,1868$  nm,  $V_1-O_2 = 0,1852$  nm et  $V_1-O_3 = 0,2089$  nm. Pour ce qui est des atomes de vanadium  $V_2$ , les distances vanadium-oxygène sont les suivantes :  $V_2-O_1 = 0,1931$  nm,  $V_2-O_2 = 0,2127$  nm et  $V_2-O_3 = 0,1726$  nm. Cette phase  $VO_2(M2)$  présente également un caractère semi-conducteur et transite elle aussi dans la phase  $VO_2(R)$  lorsque la température devient supérieure à  $T_c$ .

La transition de phases de VO<sub>2</sub> à  $T_c$  entraîne un changement de structure et de ce fait une modification de la résistivité [23], [24]. La figure I-11 présente la mesure de résistance d'un film mince de VO<sub>2</sub> en fonction de la température où la résistance du matériau chute de quatre ordres de grandeurs entre l'état semi-conducteur basse température de forte résistance et l'état métallique haute température de faible résistance.

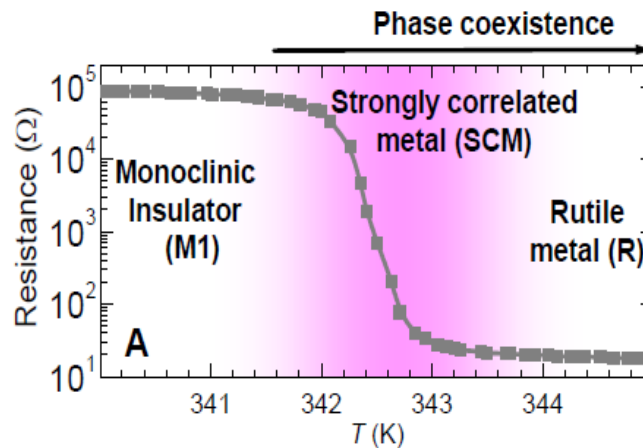


Figure I-11 : Mesures de résistance électrique en fonction de la température d'un film mince de VO<sub>2</sub> [25]

Les propriétés optiques de VO<sub>2</sub> comme la réflectance [26], l'émissivité [27] ou la transmittance [28] sont également modifiées lors de la transition de phases. Cette transition étant réversible et du premier ordre, le système se trouve dans un mélange de phases et présente une hystérésis. Dans le cas précis de VO<sub>2</sub>, au chauffage le matériau transite et voit sa phase métallique VO<sub>2</sub>(R) germer dans la phase semi-conductrice VO<sub>2</sub>(M1). En refroidissant la phase semi-conductrice va à son tour germer dans la phase métallique mais à une température différente. La figure I-12 illustre le cycle optique d'hystérésis obtenu par F. Guinneton [29] par mesure de la transmittance pendant le chauffage et le refroidissement du matériau à une longueur d'onde de 3,5 μm. Cette hystérésis permet de calculer le contraste, en transmittance, de VO<sub>2</sub>. Nous définirons la valeur de  $T_c$  comme étant le maximum de la dérivée seconde de la courbe de montée en température. Le contraste  $\sigma$  est déterminé comme suit selon F. Guinneton [29]:  $\sigma = Tr_{max} - Tr_{min}$  où  $Tr_{max}$  et  $Tr_{min}$  représentent respectivement la

transmittance maximale et la transmittance minimale. Dans le cas du film mince de VO<sub>2</sub> présenté figure I-12, le contraste est de 76 %.

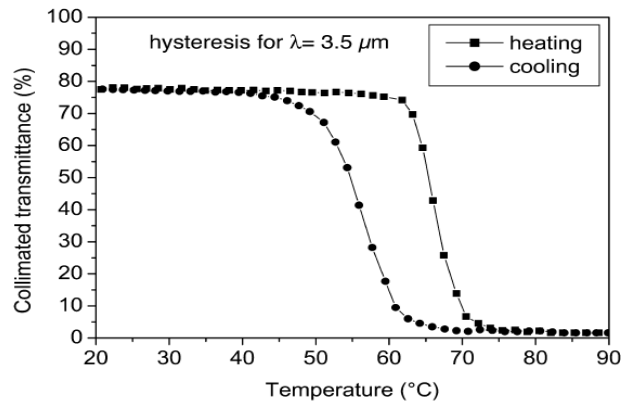


Figure I-12 : Mesures de transmittance illustrant la transition de phase de VO<sub>2</sub> [29]

La modification des propriétés optiques de VO<sub>2</sub> lors de la transition de phases entraîne également une modification de ses indices optiques  $n$  (l'indice de réfraction) et  $k$  (le coefficient d'extinction), notamment dans le domaine infrarouge comme le montrent les travaux de F. Guinneton présentés figure I-13 [29].

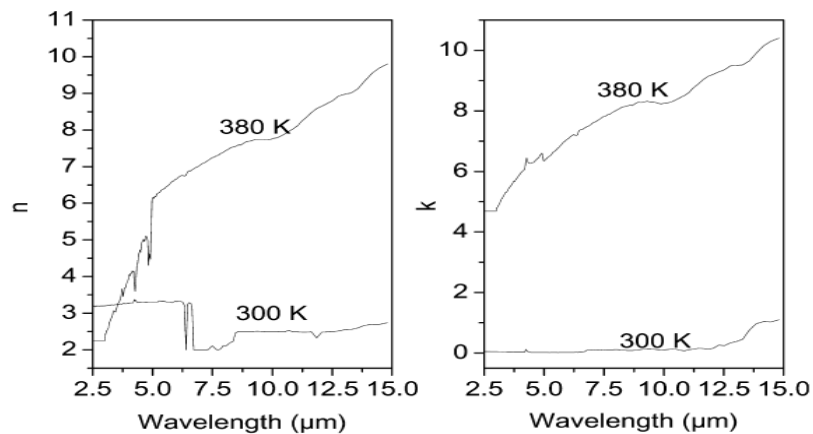


Figure I-13 : Indices optiques  $n$  et  $k$  de VO<sub>2</sub> dans le domaine infrarouge à  $T < T_c$  et  $T > T_c$  [29]

S. Mukherjee et A.K. Pal ont récemment étudié les propriétés magnétiques de nanocristaux de VO<sub>2</sub> piégés dans une matrice de silice et ont démontré pour la première fois

la présence d'une transition magnétique de type superparamagnétique-ferromagnétique à la température de  $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour ce matériau [30]. Il s'avère toutefois nécessaire d'étudier la structure de bandes électroniques de  $\text{VO}_2$  en fonction de la température afin de mieux comprendre l'origine de ces propriétés physiques.

### I.B.3 Les transitions semi-conducteur/métal (MIT)

#### I.B.3.i *Les transitions dans les oxydes de structures rutile*

La plupart des oxydes de métaux proches du vanadium tels Ti, Cr ou Nb cristallisent aussi dans une structure rutile. Mais en fonction de leurs configurations électroniques, leurs transitions de phases associées diffèrent. En effet si l'on regarde la position de ces différents atomes dans le tableau périodique des éléments, le V (configuration électronique  $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ ) est situé entre le Ti ( $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ ) et le Cr ( $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ ). Le Nb ( $[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$ ) se situe quant à lui en dessous du V.

L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  ( $3d^0$ ) peut cristalliser dans une structure type rutile avec le caractère d'un semi-conducteur à grand gap (isolant), il possède un électron de moins que la configuration électronique de V dans  $\text{VO}_2$  ( $3d^1$ ). L'oxyde de chrome  $\text{CrO}_2$  possède la configuration électronique  $3d^2$  ainsi qu'un état métallique et cristallise dans une structure de type rutile avec la particularité de disposer d'une transition de type paramagnétique/ferromagnétique. Le dioxyde de vanadium, situé entre ces deux oxydes, présente donc un comportement intermédiaire avec sa transition semi-conducteur/métal.  $\text{NbO}_2$  avec pour configuration électronique  $4d^1$  possède également une transition de type semi-conducteur/métal associée à une transition structurale rutile/quadratique. Comme ces oxydes de métaux proches du V cristallisent tous dans une structure rutile, ces éléments ont été testés comme dopant dans le dioxyde de vanadium.

#### I.B.3.ii *Modèle des orbitales moléculaires du $\text{VO}_2$*

Lors de la transition de phases,  $\text{VO}_2$  transite d'un état semi-conducteur vers un état métallique qui s'explique par le changement de la structure de bandes électroniques du

matériau. Pour expliquer cette modification, quelques rappels de symétrie et de théorie du champ cristallin sont nécessaires.

Selon la théorie du champ cristallin, les niveaux d'énergie des états 3d d'un atome libre sont dégénérés cinq fois. Dans la structure rutile haute température VO<sub>2</sub>(R), l'atome de vanadium possède une valence +IV, soit la configuration électronique 3d<sup>1</sup>. Lorsque l'ion est inséré dans le champ de l'octaèdre VO<sub>6</sub>, il se produit une levée de dégénérescence due au fait que les états 3d ne sont plus équivalents.

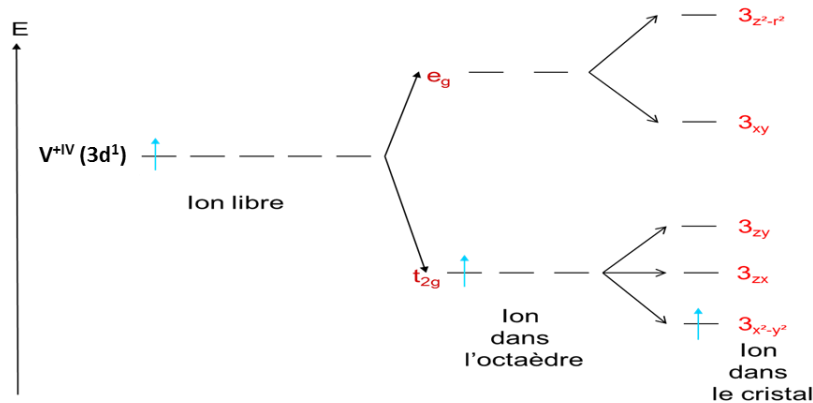


Figure I-14 : Configuration électronique 3d<sup>1</sup> de l'ion vanadium +IV dans le cristal

Cette levée de dégénérescence s'explique par le fait que l'atome de vanadium libre perd sa symétrie sphérique (caractéristique de l'isotropie de l'espace) lorsqu'il est inséré dans le champ de l'octaèdre VO<sub>6</sub> de symétrie inférieure. La symétrie de l'atome de vanadium s'en trouve alors appauvrie et il en résulte une levée de dégénérescence de ses niveaux d'énergie 3d en deux sous-niveaux. Le niveau le plus stable, donc de plus basse énergie, est appelé t<sub>2g</sub>, il est triplement dégénéré et trois orbitales atomiques lui sont associées (3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, 3d<sub>yz</sub> et 3d<sub>zx</sub>). Le second niveau de plus haute énergie, moins stable énergétiquement est appelé e<sub>g</sub>, il est doublement dégénéré et les deux orbitales atomiques 3d restantes lui sont associées (3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> et 3d<sub>xy</sub>). La dégénérescence de ces deux sous-niveaux e<sub>g</sub> et t<sub>2g</sub> est levée par la symétrie cubique du champ cristallin (groupe du cube) lorsque l'octaèdre est inséré dans le cristal (figure I-14). Ces différentes orbitales 3d ont été représentées figure I-15 dans la structure rutile haute température de VO<sub>2</sub>.



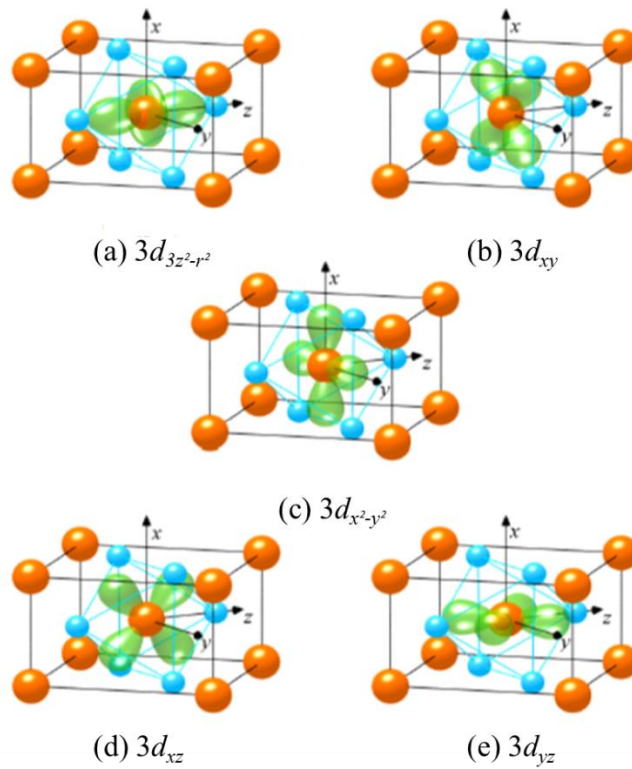


Figure I-15 : Orbitales 3d du niveau  $e_g$  (a), (b) et du niveau  $t_{2g}$  (c), (d), (e) de l'atome de vanadium dans la structure quadratique haute température  $VO_2(R)$  [54]

Seules les orbitales  $3d_{3z^2-r^2}$  et  $3d_{xy}$  sont orientées en direction des axes atomes d'oxygène. Toutefois, ce sont les orbitales  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$  qui formeront des liaisons ioniques vanadium-oxygène avec les orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  du niveau d'énergie 2p de l'atome d'oxygène après levée de dégénérescence du niveau 2p car ces orbitales sont de même symétrie. Ces orbitales représentées figures I-16 sont orientées en direction des axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ .

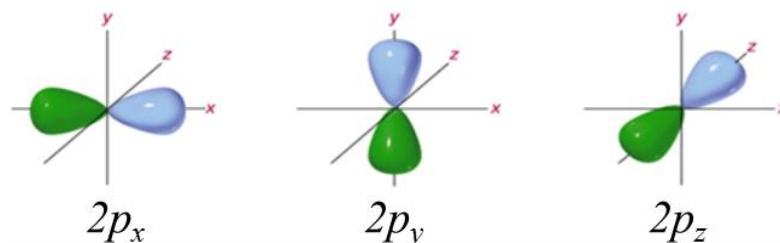
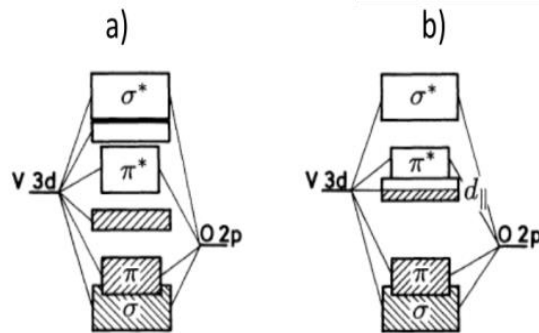


Figure I-16 : Orbitales 2p de l'atome d'oxygène

### I.B.3.iii *Structure de bandes de VO<sub>2</sub>*

La structure de bandes de VO<sub>2</sub> diffère en fonction de la température [31]. À basse température le matériau est dans un état semi-conducteur, il existe alors un gap entre la bande de valence (pleine d'électrons) et la bande de conduction (vide d'électrons). L'existence de ce gap découle de la forte liaison métallique V-V présente à basse température qui ne permet pas le recouvrement des bandes. En revanche, à une température supérieure à 68°C, la formation de la structure rutile supprime les liaisons métalliques V-V. Ainsi le gap disparaît et le matériau devient métallique. Les électrons de la bande de valence peuvent alors aisément se déplacer dans la bande de conduction et permettre la formation de paires électron-trou du fait du recouvrement des deux bandes. Cette apparition des porteurs de charges explique une baisse de la transmittance d'un point de vue optique ainsi que la hausse de la réflectance lorsque le matériau est dans son état métallique.



*Figure I-17 : Structure de bandes schématisée de VO<sub>2</sub> à basse température avant la transition de phases (a) et à haute température après la transition de phases (b) [32]*

J.B. Goodenough [33] a proposé un modèle théorique de structure de bandes (figure I-17) afin d'expliquer quels mécanismes entraînent en jeu dans le changement de structure de bande du matériau lors de la transition, il se base essentiellement sur les interactions cations-cations [34]. Selon J.B. Goodenough, les niveaux d'énergie 2p de l'atome d'oxygène sont plus stables énergétiquement que les niveaux d'énergie 3d du vanadium, ils sont donc placés en dessous des niveaux d'énergie de l'atome de vanadium. À haute température les orbitales

$3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$  de l'atome de vanadium vont se séparer en deux orbitales distinctes  $d_{\pi}$  formant des bandes notées  $\pi$  et  $\pi^*$  après leur combinaison avec les orbitales  $2p$  de l'atome d'oxygène. Les orbitales  $3d_{3z^2-r^2}$  et  $3d_{xy}$  donneront naissance aux bandes notées  $\sigma$  et  $\sigma^*$  après leur séparation en deux orbitales  $d_{\parallel}$ . Enfin, la dernière orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  du niveau  $t_{2g}$  constitue à elle seule la bande d'énergie  $d_{\parallel}$  [35]. Elle est nommée ainsi car elle se forme parallèlement à l'axe  $a_{MI}$  et se recouvre avec la bande  $\pi^*$ . Le niveau de Fermi de  $VO_2$  étant situé dans ce recouvrement entre ces deux bandes, cela explique le fait que le matériau soit métallique à haute température du fait de l'absence de gap.

À basse température, la formation de liaisons métalliques V-V est assez forte énergétiquement pour supplanter les liaisons ioniques V-O, plus faibles énergétiquement. La formation des liaisons métalliques se traduit par un déplacement des atomes métalliques du centre de symétrie de la maille quadratique, ce qui tend à briser la symétrie de cette dernière et à modifier la structure de maille du  $VO_2$ . Ces liaisons métalliques sont à l'origine de la séparation (« split ») de la bande  $d_{\parallel}$  et de la naissance d'un gap (où se situe le niveau de Fermi), entre cette bande  $d_{\parallel}$  et la bande  $\pi^*$ , donnant au  $VO_2$  son caractère semi-conducteur à basse température. Cette approche théorique de la structure de bandes de  $VO_2$  [9] a été validée par des méthodes de calculs *ab initio* de densités d'états couplées à des mesures de spectroscopie par pertes d'énergie électronique (EELS) [36] ainsi que par des mesures par spectrométrie photoélectronique X (XPS) [37] et par spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS) [32].

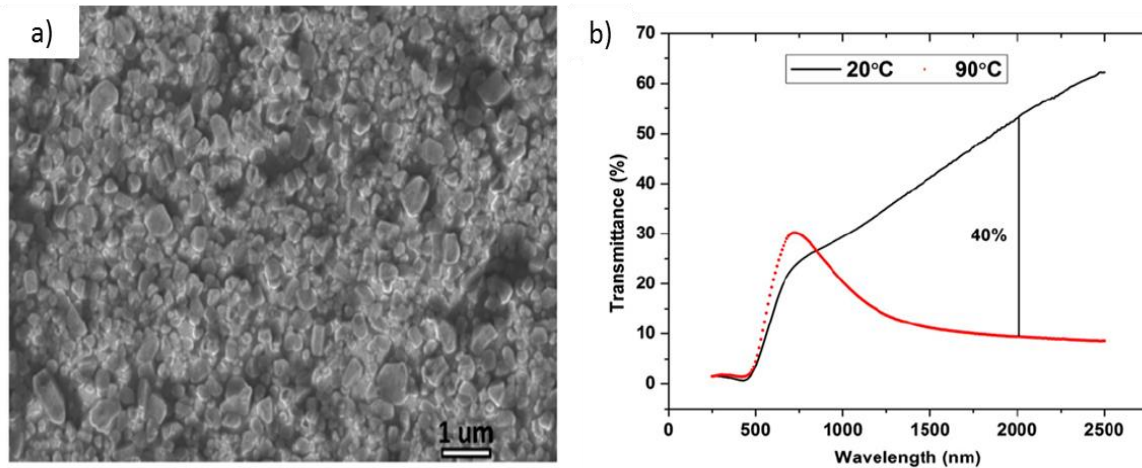
La structure de bandes de  $VO_2$  en fonction de sa température ayant été détaillée, les différentes voies de synthèse de ce matériau en couches minces vont être présentées dans la prochaine partie de ce chapitre.

## I.B.4 Le $VO_2$ en couches minces

### I.B.4.i Méthodes de synthèses de $VO_2$

Les méthodes de synthèse chimique, comme la voie sol-gel [38], ont été employées afin d'élaborer des films minces de  $VO_2$ . Cette méthode de synthèse consiste à utiliser une poudre métallique de vanadium ainsi que de l'eau oxygénée comme précurseur. La solution obtenue

est ensuite chauffée à 50 °C et permet d'obtenir un gel vieilli à température ambiante. Le gel est finalement recuit dans un four sous vide à la température de 750 °C pendant 2 heures, permettant d'obtenir des films minces de VO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 200 nm. Ces films présentent une taille de grains comprise entre 100 et 500 nm selon N. Wang [39] comme le montre la figure I-18<sup>a)</sup> représentant la morphologie de surface dont l'aspect poudreux peut être observé. Un contraste de 40 % a été obtenu pour ces films par mesures de transmittance pour une longueur d'onde de 2 μm (voir la figure I-18<sup>b)</sup>).



*Figure I-18 : Micrographie de la morphologie de surface (a) et mesures de transmittance en fonction de la longueur d'onde à basse et haute températures d'un film mince de VO<sub>2</sub> déposé par sol-gel (b) [39]*

La synthèse de films minces de VO<sub>2</sub> par spin-coating a également été étudiée [40]. Ce procédé consiste à mélanger une poudre de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans une solution organique afin d'obtenir un gel précurseur. Ce gel est ensuite déposé sur un substrat en mica soumis à un mouvement de rotation et recuit dans un four tubulaire à des températures comprises entre 440 et 540 °C durant 30 min sous une atmosphère d'azote. Permettant ainsi d'obtenir des couches minces de VO<sub>2</sub> dont la morphologie de surface ainsi que la taille de grains dépendent fortement de la température de recuit comme le montrent les figures I-19<sup>a), b)</sup>. Il est en de même pour les propriétés optiques des différents films avec une baisse du contraste en transmittance lorsque la température de recuit est la plus élevée (voir les figures I-19<sup>c), d)</sup>). Il est à noter que la température de transition des différents films reste supérieure (75 °C) à celle obtenue habituellement.

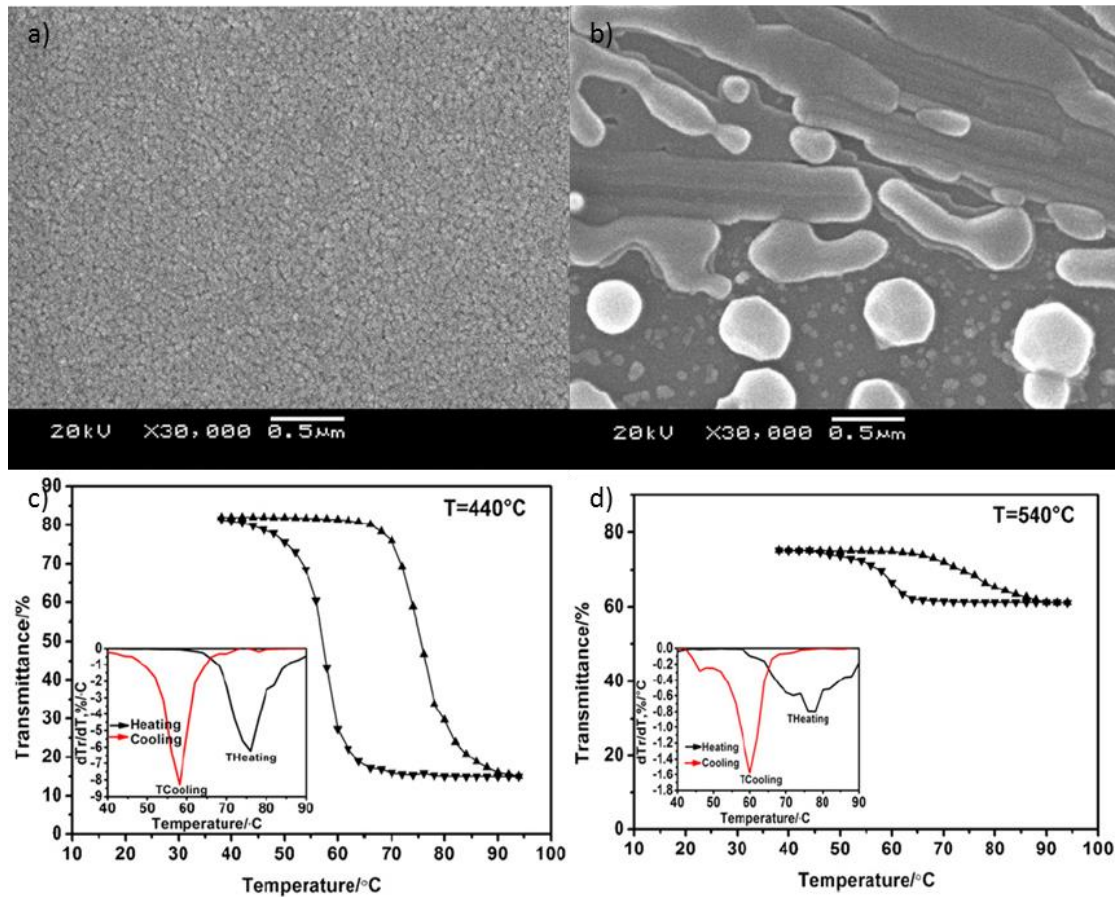


Figure I-19 : Micrographies de la surface de films minces de  $\text{VO}_2$  élaborés par spin-coating et recuits à la température de 440 (a) et 540 °C (b), mesures de transmittance en fonction de la température (c), (d) [40]

Une voie de synthèse par CVD inédite de films minces de  $\text{VO}_2$  a été imaginée par B.W. Mwakikunga par pyrolyse ultrasonique d'un spray nébuleux [41]. Cette méthode consiste à diluer une poudre composée d'un précurseur de  $(\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{VCl}_3)$  dans de l'eau distillée sur une platine chauffante à la température de 70 °C durant 3 heures. La solution obtenue est ensuite décantée dans un container par ultrasons afin de déposer le  $\text{VO}_2$  sous forme de spray dans un four à la température de 700 °C sous une atmosphère d'argon. Les tailles de grains de cristaux de  $\text{VO}_2$  synthétisés ont été estimées à 800 nm comme le montre la figure I-20 qui présente la morphologie de surface des films obtenus. Nous pouvons y constater l'aspect poudreux de cette surface ainsi que la grande disparité de tailles de grains du matériau.

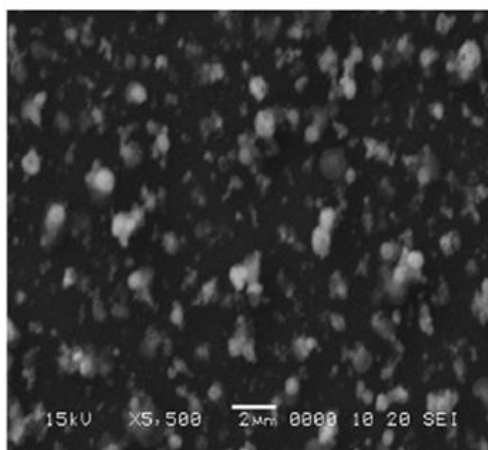


Figure I-20 : Micrographie MEB d'un film de  $VO_2$  synthétisé par pyrolyse ultrasonique d'un spray nébuleux [41]

Les propriétés optiques de ces films ont été étudiées par mesure de transmittance en température et montrent un faible contraste obtenu après la transition de phases (4 %) ainsi que des températures de transition inférieures à  $68\text{ }^\circ\text{C}$ , comme le montre la figure I-21. Toutefois, nous pouvons remarquer que la transition de phases se produit sur une large gamme de températures.

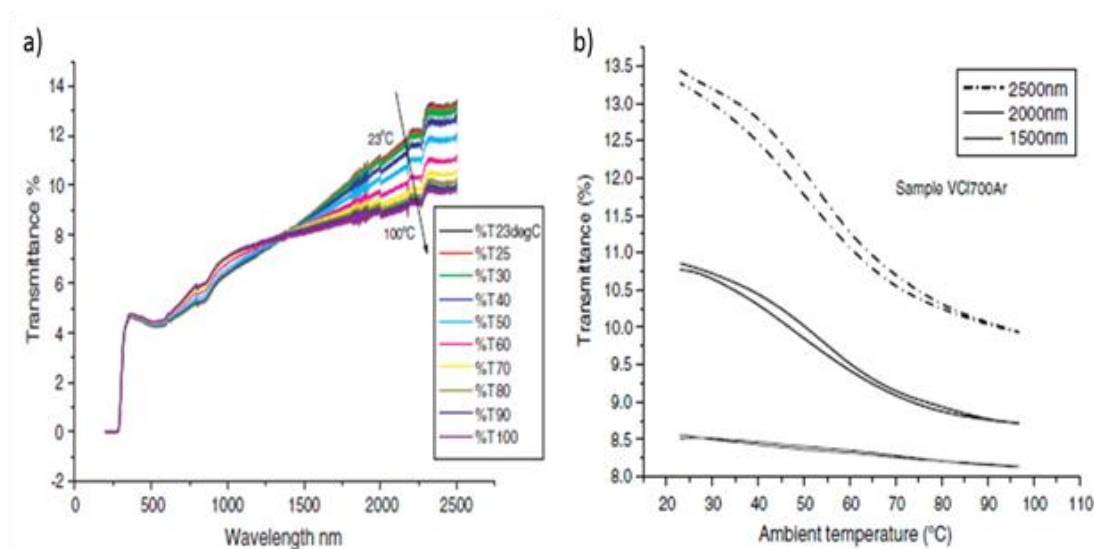


Figure I-21 : Mesures de transmittance en fonction de la longueur d'onde (a) et mesures de transmittance en fonction de la température (b) d'un film de  $VO_2$  synthétisé par pyrolyse ultrasonique d'un spray nébuleux [41]



Les méthodes de croissance par PVD de couches minces de VO<sub>2</sub> ont également été largement étudiées. La méthode d'élaboration par ablation laser (PLD) d'une cible composée d'une poudre de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a notamment été employée sur des substrats de saphir orientés (0001) et (10-10) pour former des films de VO<sub>2</sub> orientés respectivement dans la direction [020] [42]. La figure I-22 expose les propriétés électriques en température de ces films et permet de mettre en évidence des changements de résistance pour ces films allant jusqu'à cinq ordres de grandeur après leurs transitions de phases. Toutefois, les  $T_c$  déterminées pour ces films orientés sont inférieures à celles obtenues habituellement (65 °C et 55 °C). Il en a été de même pour leurs largeurs d'hystérésis (1 °C pour le film de VO<sub>2</sub> synthétisé sur le substrat orienté (10-10)). Cette baisse de la température de transition peut être expliquée par les contraintes induites par le mode de croissance des films [43].

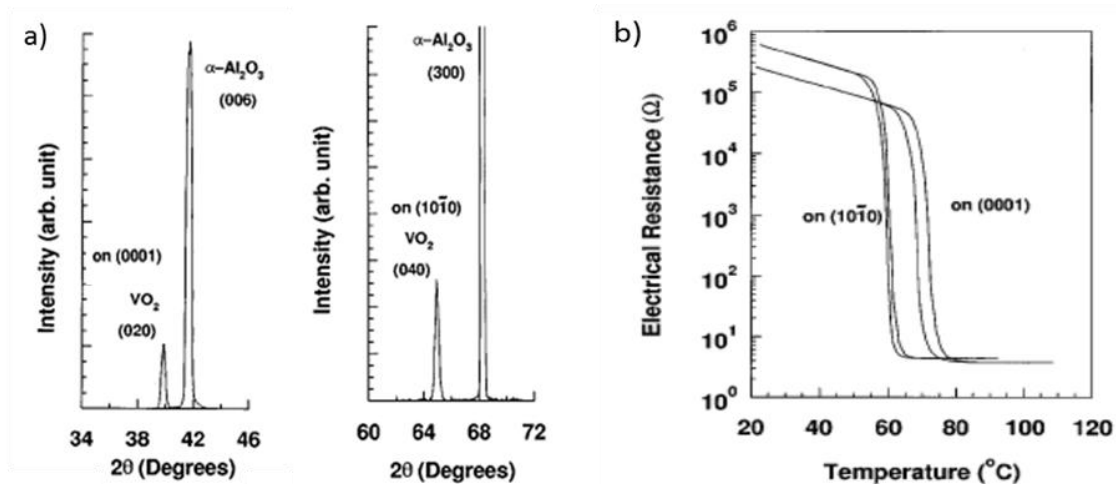
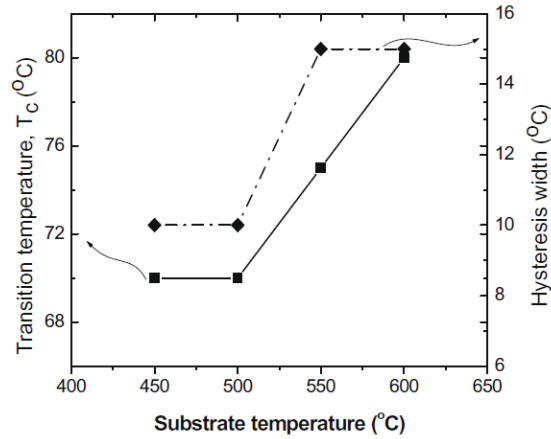


Figure I-22 : Diffractogrammes RX de films minces de VO<sub>2</sub> synthétisés sur des substrats de saphir orientés (0001) et (10-10) (a) et mesures de résistance en fonction de la température de films minces de VO<sub>2</sub> synthétisés sur des substrats de saphir orientés (0001) et (10-10) (b)

[42]

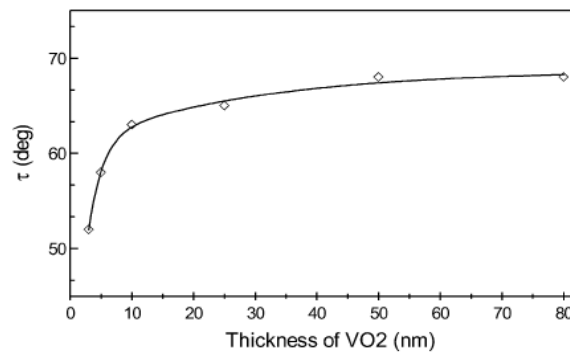
La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive d'une cible pure de vanadium après ajout d'un mélange gazeux réactif constitué d'oxygène et d'un gaz neutre (Ar généralement) a également permis le dépôt de films minces de VO<sub>2</sub> cristallisés [44]. Ces dépôts ont été réalisés en température en utilisant un porte-substrat chauffant afin d'atteindre des températures de l'ordre de 500 °C [45]. Il a été démontré par J.B. Kana Kana [46] que la température du porte-substrat chauffant lors de l'élaboration des films minces de VO<sub>2</sub>

modifiait la  $T_c$  comme le montre la figure I-23. Une augmentation de la taille de grains des cristaux de  $\text{VO}_2$  a également été constatée lorsque la température du porte-substrat est augmentée : 20, 25, 30 et 32 nm pour des températures de dépôts respectivement de 450, 500, 550 et 600 °C.



*Figure I-23 : Températures de transition et largeurs d'hystérésis obtenues par mesures de transmittance de films minces de  $\text{VO}_2$  déposés pour différentes températures de porte-substrat chauffant [46]*

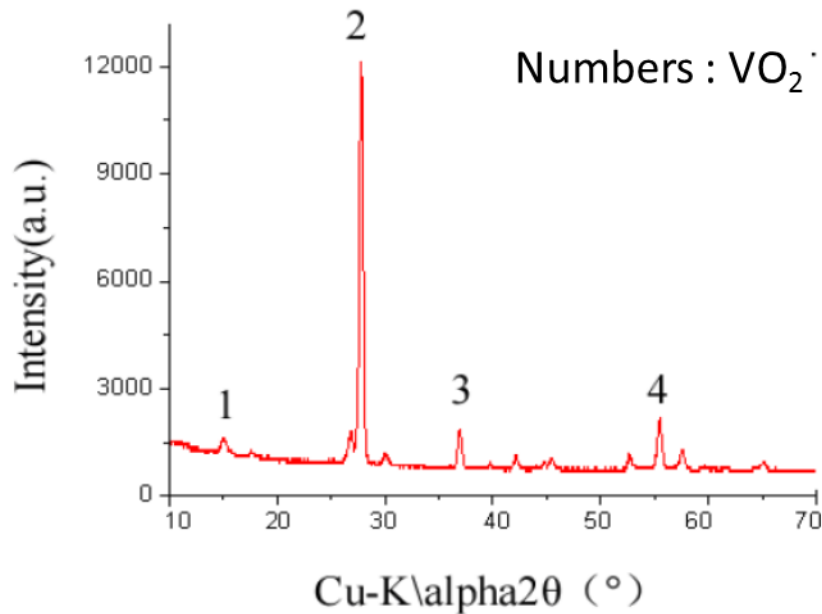
La température de transition peut en revanche être diminuée lorsque des films d'une épaisseur inférieure à 50 nm sont déposés comme le montre la figure I-24. Cette baisse de  $T_c$  pouvant être attribuée selon G. Xu à une distribution aléatoire des atomes aux joints de grains, entraînant une déstabilisation de la phase basse température ou aux contraintes internes du film [47].



*Figure I-24 : Température de transition d'un film de  $\text{VO}_2$  en fonction de son épaisseur déposé à haute température [47]*



Dans le cas de dépôts sans porte-substrat chauffant, des films minces d'oxydes de vanadium amorphes ont été réalisés à température ambiante, puis un recuit sous vide a été effectué afin d'obtenir des films de VO<sub>2</sub> purs cristallisés [48] comme le montre la figure I-25.



*Figure I-25 : Diffractogramme RX d'un film mince de VO<sub>2</sub> déposé à température ambiante sur un substrat de silicium (pics indexés) par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives, après recuit sous vide [48]*

Une méthode originale a été la pulvérisation d'une cible de vanadium pur sous Ar sans gaz réactif suivi d'un recuit sous oxygène pur [49] afin de cristalliser des nanocristaux de VO<sub>2</sub> possédant une taille de grains estimée à 35 nm [50]. Pour des films déposés avec un protocole identique, mais avec des recuits ayant été effectués sous atmosphère ambiante à une température de 500 °C pendant une durée de 30 à 180 s, l'oxydation des films ainsi que la cristallisation de différents composés d'oxydes de vanadium successifs (de V<sub>2</sub>O à V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a pu être observée par C.R. Cho [51]. Une étude réalisée par X. Xu a permis d'optimiser le temps de recuit ainsi que la température [52]. Cependant ce procédé ne permet pas d'obtenir une couche mince composée uniquement de la phase VO<sub>2</sub> comme le montre la figure I-26 [53].

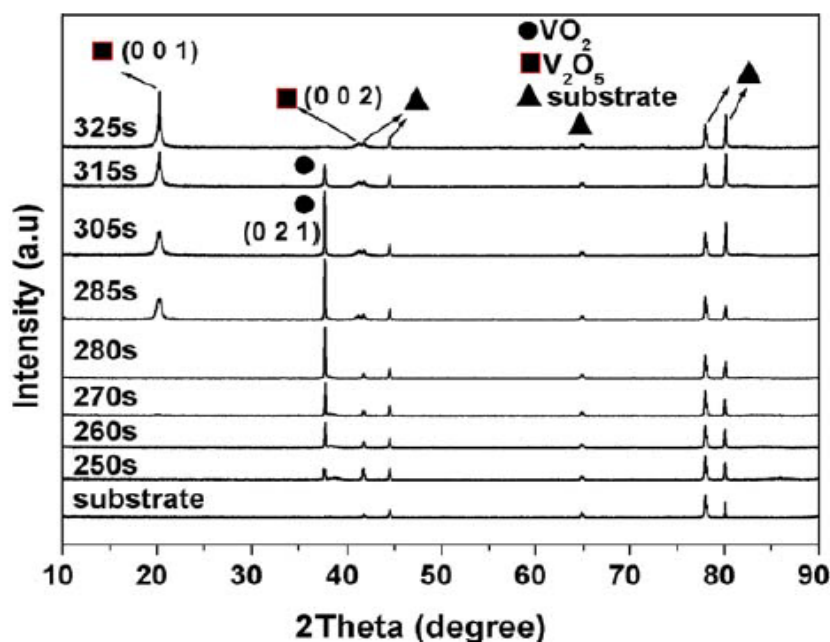


Figure I-26 : Diffractogrammes RX de films minces d'oxydes de vanadium déposés à température ambiante sur des substrats de saphir et recuits sous air à la température de 470 °C avec divers temps de recuits [53]

Une méthode de croissance intermédiaire correspond au dépôt sous atmosphère réactive Ar/O<sub>2</sub> de films amorphes suivi par un recuit sous oxygène pur à la température de 350 °C. Ce procédé d'élaboration a permis la croissance de films minces de VO<sub>2</sub> dont la morphologie de surface est présentée sur la figure I-27<sup>a), b)</sup>. Nous pouvons y constater la diminution de la taille de grains lorsque le temps de dépôt augmente (de 40 nm à 15 nm pour des temps de dépôts respectifs de 25 min et 100 min). Ce phénomène étant dû selon H. Zhang [54] à l'énergie supplémentaire apportée aux adatoms lors du dépôt lorsque le temps de dépôt augmente, leur permettant de diffuser dans la surface et de se réorganiser. Ce phénomène permettant également de diminuer les défauts du film et améliorant ainsi ces propriétés optiques comme le montre les mesures de transmittance de la figure I-27<sup>c), d)</sup> où une largeur d'hystérésis plus importante est observée pour un film ayant une faible taille de grains. Le film possédant une taille de grains de 40 nm présente une température critique supérieure (71 °C contre 68 °C). H. Zhang a également mis en évidence l'influence du substrat sur la largeur de l'hystérésis [55].

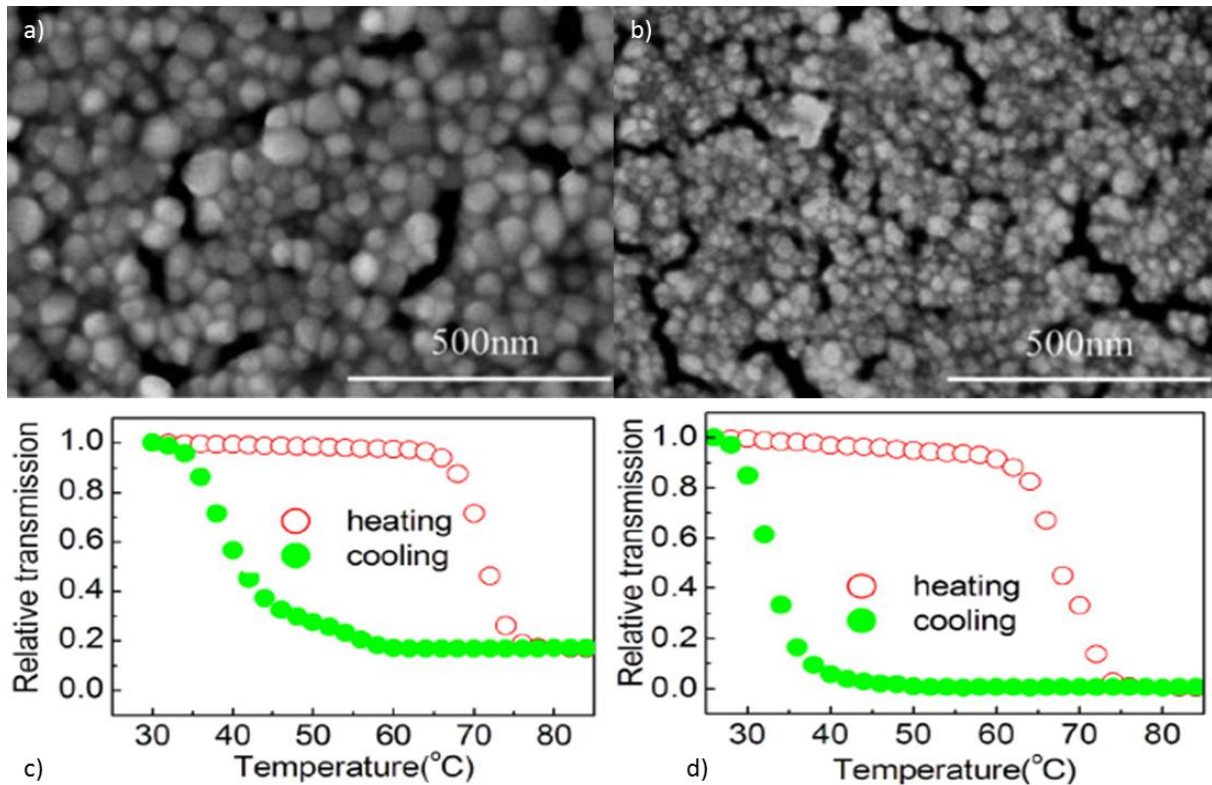


Figure I-27 : Micrographies de la surface d'un film de  $VO_2$  déposé durant 25 min (a) et 100 min (b), mesures de transmittance en fonction de la température d'un film de  $VO_2$  déposé durant 25 min (c) et 100 min (d) [54]

Y. Ningyi a également démontré que la réduction par un recuit sous vide d'une phase  $V_2O_5$  conduisait à la formation d'une phase  $VO_2$  [56]. Il a été récemment montré par M.S.B. de Castro que la pulvérisation cathodique magnétron par radio fréquence d'une cible de  $V_2O_5$  sous une atmosphère contenant de l'argon et une faible quantité d'oxygène (inférieure à 3 %) permet la croissance d'oxydes de vanadium sur des substrats de verre (telle la phase  $V_5O_9$ ) à température ambiante [57]. Il a aussi été démontré que pour transiter,  $VO_2$  devait posséder une épaisseur de couche supérieure à 2 nm, sans quoi la transition ne peut se produire (dimension critique  $d_c$ ) [58]. De même, l'influence de l'épaisseur sur  $T_c$  a été étudiée et démontre une diminution de cette dernière lorsque l'épaisseur du film dépasse 300 nm [59]. Cet effet est dû aux contraintes internes induites dans le matériau lorsque l'épaisseur du film augmente.

### I.B.4.ii Dopages de films minces de VO<sub>2</sub>

Afin de comprendre les effets du dopage de VO<sub>2</sub> par des éléments dopants, il est nécessaire de s'intéresser en priorité au modèle théorique de Mott-Hubbard qui prévoit la transition d'un système dans un état semi-conducteur vers un état métallique grâce aux interactions électroniques, ce type de système est nommé matériau corrélé. N.F. Mott ne tient compte dans ce modèle que de la répulsion coulombienne entre les électrons et du transfert de charges entre l'ion métallique et les ligands qui l'entourent. Dans le cas d'un système où la distance interatomique est grande, la densité électronique est trop faible pour obtenir un phénomène d'écrantage de la répulsion coulombienne pour que le système soit dans un état métallique. Dans ce cas, les électrons restent localisés dans les bandes d'énergies séparées par la bande interdite (gap). En revanche, lorsque la densité électronique du système augmente (par un dopage par exemple), le matériau perd son caractère semi-conducteur du fait de la délocalisation des électrons et transite vers un état métallique.

En considérant des dopants de type n (donneurs d'électrons), soient les cations tels (W, Nb, Mo...), ces derniers entrent en substitution d'un ion V<sup>+IV</sup> dans la liaison V-V du VO<sub>2</sub>. Si le Nb<sup>+V</sup> est pris comme exemple de cation dopant de type n (donneur), il en résulte selon A. Zylbersztein et N.F. Mott [13], une augmentation de la densité électronique du fait de la délocalisation de l'électron, ce dernier étant libre de se déplacer dans le système VO<sub>2</sub>. Cet électron supplémentaire va se fixer aléatoirement sur une liaison V-V, en la polarisant et demeurera délocalisé entre les deux ions V<sup>+IV</sup>. Cela aurait pour effet de stabiliser la phase métallique du VO<sub>2</sub> et d'abaisser ainsi théoriquement la température de transition du matériau.

Le dopage de couches minces de VO<sub>2</sub> a été massivement utilisé dans le but de modifier  $T_c$  ainsi que les propriétés de transition. Des films dopés au Mo ont été obtenus par CVD en utilisant une méthode de réduction thermique consistant à utiliser des poudres de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de MoO<sub>3</sub> en tant que précurseurs inorganiques afin d'obtenir après recuit à l'air dans la gamme de températures 800-900 °C un mélange qui a ensuite été refroidi dans de l'eau distillée. Après évaporation de ce mélange, un film de VO<sub>2</sub> dopé au Mo a été obtenu [60] et une température de transition de l'ordre de 30 °C a été observée pour ces films. La voie sol-gel a été utilisée à de nombreuses reprises dans le but de doper des couches minces de VO<sub>2</sub> par des atomes métalliques tels Cr, Ce ou encore Ti [61]. Le dopage de films minces de VO<sub>2</sub> par ces atomes a démontré une augmentation de  $T_c$  mais aussi une dégradation des propriétés optiques

avec l'affinement de l'hystérésis et la diminution du contraste des films dopés. Les conséquences du dopage par du Cr ont été largement étudiées afin de comprendre les effets sur la structure cristalline du VO<sub>2</sub> ainsi que les modifications apportées à la structure de bandes électroniques et permettre d'expliquer l'augmentation de sa température de transition [62]. Les propriétés magnétiques de VO<sub>2</sub> dopés au Cr ont aussi également été analysées [63].

Le dopage de films minces de VO<sub>2</sub> réalisés par pulvérisation cathodique réactive, par des atomes de W (cations de valence +VI), introduits par implantation ionique suivi d'un recuit à la température de 400 °C sous air durant une heure, a également démontré une baisse de la température de transition de l'ordre de 23 °C par pourcentage d'atome de W [64] tout en dégradant les propriétés optiques du VO<sub>2</sub> [65]. Un dopage par du W réalisé par une méthode de réduction thermique amène à des conclusions similaires [66]. Il a alors été démontré que la substitution d'un ion V<sup>+IV</sup> par un ion W<sup>+VI</sup> est responsable de la diminution de  $T_c$  due à l'introduction d'électrons supplémentaires dans la bande d du vanadium, stabilisant ainsi la phase métallique. W. Burkhardt et son équipe [67] ont émis l'hypothèse qu'une température de transition de 0 °C pouvait être atteinte par un dopage de films de VO<sub>2</sub> avec du W et du F. L'influence des contraintes induites par le dopage au W dans le matériau sur la température critique et les propriétés optiques ont aussi été analysées [68]. La diminution de  $T_c$  ainsi que la dégradation des propriétés optiques ont aussi été observées sur des films de VO<sub>2</sub> dopés à l'or réalisés par sol-gel [69] et par pulvérisation cathodique magnétron [70] comme le montre la figure I-28.

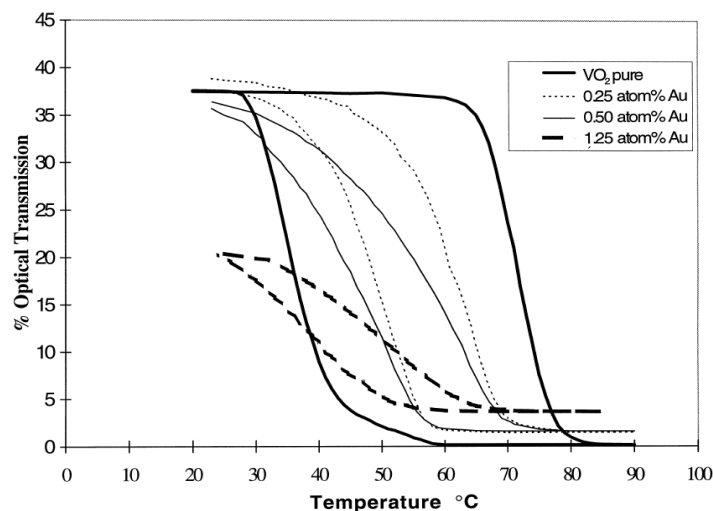


Figure I-28 : Mesures de transmittance de films minces de VO<sub>2</sub> dopés avec différents pourcentages d'or réalisés par sol-gel [69]

D'une manière générale, le dopage de films de  $\text{VO}_2$  par des cations de valences +V et +VI tels le  $\text{Nb}^{+V}$  et le  $\text{Mo}^{+VI}$  [71] mènent à une réduction de la température de transition comme expliqué par A. Zylbersztein et N.F. Mott. Il est à noter que ces différents cations présentent aussi un rayon ionique supérieur à celui de l'ion  $\text{V}^{+IV}$  selon les tables de Shannon et Prewitt. Un dopage par des cations de petites tailles et de valences inférieures ou égales à celle du V tels le  $\text{Sn}^{+IV}$  [72], le  $\text{Ti}^{+IV}$  [73] ou l' $\text{Al}^{+III}$  [74] mène à des températures des transition supérieures à  $68^\circ\text{C}$ . Il semble donc qu'il y ait corrélation entre la taille des cations et leurs valences afin d'expliquer la réduction de  $T_c$  bien que la question reste encore ouverte.

Il est intéressant de noter que le dopage de films minces de  $\text{VO}_2$ , élaborés par différentes techniques, par de l'Al (valence +III et rayon ionique inférieur à celui du V) conduit à des conclusions contradictoires. Le dopage obtenu sur des couches minces réalisées par laser pulsé mène à une diminution de  $T_c$  ( $40^\circ\text{C}$ ) [75], alors que les films dopés par méthode sol-gel démontrent son augmentation ( $80^\circ\text{C}$ ) [76]. Dans les deux cas en revanche les propriétés de transition sont dégradées avec un affinement de l'hystérésis et une perte de sa symétrie lorsque le pourcentage d'Al dans les films augmente (figure I-29). Dans ce cas de figure l'effet des contraintes internes (plus compressives lors de l'élaboration par ablation laser) pourrait jouer un rôle sur la température de transition.

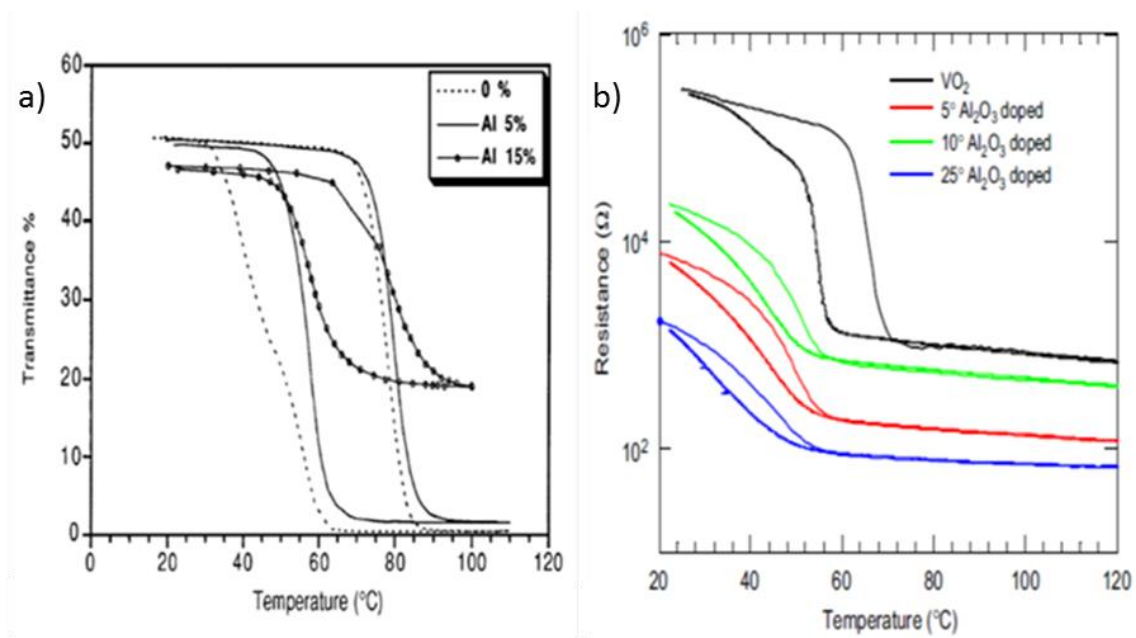
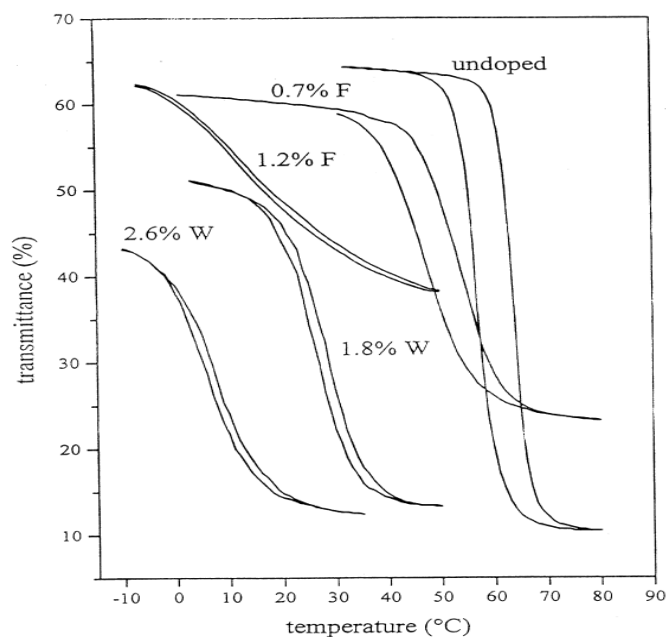


Figure I-29 : Dopage de  $\text{VO}_2$  par de l'Al réalisés par sol-gel (a) [76] et par laser pulsé (b)

[75]

En raison de sa propriété thermochrome réversible [77], VO<sub>2</sub> a été étudié pour des applications novatrices dans des domaines variés et répondants à des besoins actuels, notamment dans le domaine énergétique. Un dopage de VO<sub>2</sub> par un faible pourcentage atomique de W (2,6 %) ayant montré une nette diminution de  $T_c$  à une température de l'ordre de 10 °C [78] comme le montre la figure I-30. Le dioxyde de vanadium a par exemple été imaginé comme un revêtement sur des vitrages intelligents (nommés « smart windows ») [79]. Ceci afin de recouvrir les fenêtres en verre d'immeubles ou de maisons particulières dans le but de réguler la température de ces habitats en filtrant le rayonnement solaire, la transition de phases se produisant alors à température proche de l'ambiante. Cette application se base sur le changement d'état de VO<sub>2</sub> après sa transition de phases, devenant métallique et opaque aux rayonnements infrarouges. Des multicouches de Pt/VO<sub>2</sub> [80] et de ZnO : Al/VO<sub>2</sub> [81] ont aussi été étudiées à cet effet.



*Figure I-30 : Mesures de transmittance en fonction de la température de films minces de VO<sub>2</sub> dopés avec différents pourcentages atomiques de W et de F [78]*

Le caractère réfléchissant du dioxyde de vanadium dans sa phase métallique VO<sub>2</sub>(R) a également été sollicité dans une application permettant de protéger les systèmes de

surveillance et les détecteurs infrarouges lorsqu'ils sont soumis à une forte radiation visant à les détériorer [82]. En effet, des travaux ont mis en évidence le changement d'état de VO<sub>2</sub> lorsqu'il est soumis à une décharge électrique [83]. Le dioxyde de vanadium a aussi été étudié dans le domaine spatial en tant que régulateur thermique afin de recouvrir des satellites [84] ou des navettes spatiales [2]. Ce type d'applications se base sur le changement d'émissivité du matériau VO<sub>2</sub> [85]. Cette émissivité dépendant fortement du substrat (voir partie I.A.3.) comme le montre la figure I-31, vise à protéger les parties soumises à de fortes variations de température des appareils spatiaux [86]. De manière générale une application nécessitant VO<sub>2</sub> requiert un dopage.

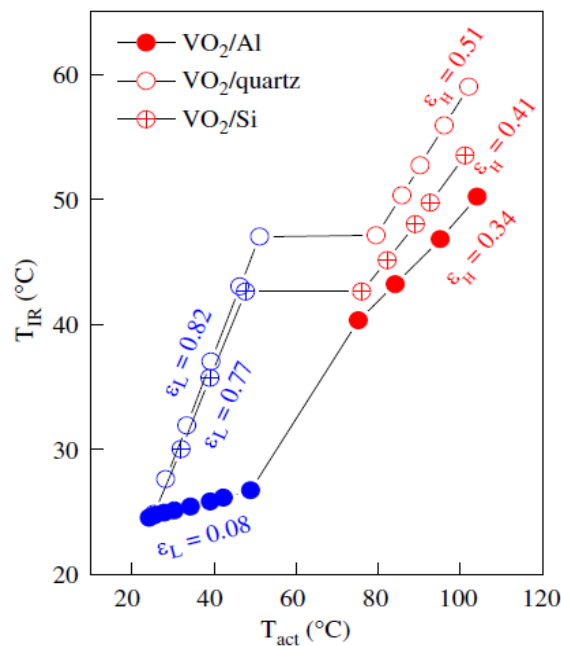


Figure I-31 : Température mesurée par thermométrie infrarouge (notée  $T_{IR}$ ) en fonction de la température réelle (notée  $T_{act}$ ) et mesures d'émissivités à basse (notée  $\epsilon_L$ ) et haute température (notée  $\epsilon_H$ ) de films minces de VO<sub>2</sub> déposés sur des substrats de silicium, quartz et aluminium [2]

## I.C Conclusions

Dans ce chapitre, le choix de VO<sub>2</sub> en tant que matériau ayant pour but une application visant à réguler la température d'un panneau solaire thermique a été exposé. Les différentes



familles d'oxydes de vanadium ont également été présentées ainsi que les travaux les concernant, plus précisément sur les phases dites de Magnéli et la phase  $V_4O_9$ . La partie principale de l'étude étant portée sur le matériau thermochrome  $VO_2$ .

Différentes structures cristallographiques de la phase  $VO_2$  ainsi que sa structure de bandes électroniques ont été étudiées en fonction de sa température. Les mécanismes de la transition de phases de type semi-conducteur/métal de ce matériau ont été présentés ainsi que leurs influences sur les propriétés optiques et électriques de  $VO_2$ .

Finalement, la délicate synthèse de  $VO_2$  en couches minces a été présentée de même que l'importance majeure du contrôle des paramètres expérimentaux pendant la croissance de cette phase, aux risques de cristalliser d'autres phases d'oxydes de vanadium ou de dégrader les propriétés thermochromes des films minces de  $VO_2$ . En effet, en fonction du procédé d'élaboration, les paramètres tels que la teneur en oxygène, la pression de travail ou encore la température du porte-substrat ont été étudiés ainsi que leur influence sur la phase  $VO_2$ . Les applications du dioxyde de vanadium dans divers domaines ont également été abordées.

Le chapitre suivant présentera les différentes techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail. Celles-ci concernent aussi bien le procédé de dépôt de films de  $VO_2$  ainsi que les méthodes de caractérisation.

## Références bibliographiques :

[1] : Desong Fan, Qiang Li, Yimin Xuan, Hong Tan, Junfei Fang, « Temperature-dependent infrared properties of Ca doped (La, Sr)MnO<sub>3</sub> compositions with potential thermal control application », *Applied Thermal Engineering*, vol. 51, (2013), p. 255-261

[2] : M. Benkahoul, M. Chaker, J. Margot, E. Haddad, R. Kruzelecky, B. Wong, W. Lamroz, P. Poinas, « Thermo-chromic VO<sub>2</sub> films deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, (2011), p. 3504-3508

[3] : Dongyang Chen, Michael A. Hickner, Ertan Agar, and E. Caglan Kumbur, « Optimized Anion Exchange Membranes for Vanadium Redox flow Batteries », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, n°. 15, (2013), p. 7559-7566

[4] : A. Niesert, M. Hanrath, A. Siggle, M. Jansen, and K. Langer, « Theoretical study of the polarized electronic absorption spectra of vanadium-doped zircon », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 169, (2002), p. 6-12

[5] : T. Reeswinkel, « Self-lubricious tool coatings for ecological metal cutting », Thèse de Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen, (2012)

[6] : R.O. Dillon, K. Le, N. Ianno, « Thermo-chromic VO<sub>2</sub> sputtered by control of a vanadium-oxygen emission ratio », *Thin Solid Films*, vol. 398-399, (2001), p. 10-16

[7] : C. Marwitz, B. Stegemann, M. Breitzkreitz, D. Spaltmann, H. Kloss, M. Woydt, H. Sturm, « Correlations of adhesion force and electrical conductivity in Magnéli-type vanadium oxides and highly oriented pyrolytic graphite », *Surface Science*, vol. 605, (2011), p. 1271-1274

[8] : Udo Schwingenschlögl and Volker Eyert, « The vanadium Magnéli phases  $V_nO_{2n-1}$  », *Ann. Phys. (Leibniz)*, vol. 13, (2004), p. 475-510

[9] : Volker Eyert, « The metal-insulator transitions of  $VO_2$ : a band theoretical approach », *Ann. Phys. (Leibniz)*, vol. 11, n°. 9, (2002), p. 650-702

[10] : M. Marezio, A. Gauzzi, F. Licci, E. Gilioli, « Can the structure of the Ti and V Magnéli binary oxides host superconductivity ? », *Physica C: Superconductivity*, vol. 338, (2000), p. 1-8

[11] : Hiroaki Ueda, Koichi Kitazawa, Takehiko Matsumoto, Hidenori Takagi, « Charge transport near pressure-induced antiferromagnetic quantum critical point in Magnéli-phase vanadium oxides », *Solid State Communications*, vol. 125, (2003), p. 83-87

[12] : N. Fateh, G.A. Fontalvo, G.Gassner, C. Mitterer, « Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings », *WEAR*, vol. 262, (2007), p. 1152-1158

[13] : A. Zylbersztein, N.F. Mott, « Metal-insulator transition in vanadium dioxide », *Physical Review B*, vol. 11, n°. 11, (1975), p. 4383-4395

[14] : A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H.H.W. Chong, J.C. Kieffer, and R.W. Schoenlein, « Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO<sub>2</sub>: A view from the ultrafast timescale », *Physical Review B*, vol. 70, (2004), p. 161102

[15] : Satoshi Yamazaki, Chang Li, Kenji Ohoyama, Masakazu Nishi, Masaki Ichihara, Hiroaki Ueda, Yutaka Ueda, « Synthesis, structure and magnetic properties of V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> - A missing link in binary vanadium oxides », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, (2010), p. 1496-1503

[16] : M.K. Chine, F. Sediri, N. Gharbi, « Solvothermal synthesis of V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> flake-like morphology and its photocatalytic application in the degradation of the methylene blue », *Materials Research Bulletin*, vol. 47, (2012), p. 3422-3426

[17] : M.D. Soriano, J.M. López Nieto, F. Ivars, P. Concepción, E. Rodríguez-Castellón, « Alkali-promoted V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for the partial oxidation of H<sub>2</sub>S to sulfur », *Catalysis Today*, vol. 192, (2012), p. 28-35

[18] : F.J. Morin, « Oxide which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature », *Physical Review Letters*, vol. 3, n°. 1, (1959), p. 34-36

[19] : J.M. Longo and P. Kierkegaard, « Thermodynamics of strained vanadium dioxide single crystal », *Acta Chimica Scandinavica*, vol. 24, (1970), p. 420-426

[20] : J.P. Pouget and H. Launois and J.P. D'Haenens and P. Merenda and T.M. Rice, « Electron localization Induced by Uniaxial Stress in Pure VO<sub>2</sub> », *Physical Review Letters*, vol. 35, n°. 13, (1975), p. 873-875

[21] : J.P. Pouget and H. Launois, « Metal-Insulator phase transition in VO<sub>2</sub> », *Journal de Physique*, Colloque C4, vol. 37, supplement n°. 10, (1976), p. C4-49

[22] : M. Marezio, D.B. McWhan, J.P. Remeika, and P.D. Dernier, « Structural Aspects of the Metal-Insulator Transition in Cr-Doped VO<sub>2</sub> », *Physical Review B*, vol. 5, n°. 7, (1972), p. 2541-1551

[23] : Jyrki Lappalainen, Santtu Heinilehto, Sami Saukko, Vilho Lantto, Heli Jantunen, « Microstructure dependent switching properties of VO<sub>2</sub> thin films », *Sensors and Actuators A*, vol. 142, (2008), p. 250-255

[24] : K.M. Park, S.Yi, S. Moon, S. Im, « Optimum oxygen concentration for the optoelectronic properties of IR sensitive VO<sub>x</sub> thin films », *Optical Materials*, vol. 17, (2001), p. 311-314

[25] : M.M. Qazilbash, M. Brehm, Byung-Gyu Chae, P.-C. Ho, G.O. Andreev, Bong-Jun Kim, Sun Jin Yun, A.V. Balatsky, M.B. Maple, F. Keilmann, Hyun-Tak Kim, D.N. Basov, « Mott Transition in VO<sub>2</sub> Revealed by Infrared Spectroscopy and Nano-Imaging », *Science*, vol. 318, n°. 5857, (2007), p. 1750-1753

[26] : G. Golan, A. Axelevitch, B. Sigalov, B. Gorenstein, « Metal-insulator phase transition in vanadium oxides films », *Microelectronics Journal*, vol. 34, (2003), p. 255-258

[27] : F. Guinneton, L. S. Sauques, J.C. Valmalette, F. Cros, J.R. Gavarrri, « Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO<sub>2</sub>: electrical and infrared properties », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 62, (2001), p. 1229-1238

[28] : Hua-Kuo Chen, Hsin-Chin Hung, Thomas C.-K. Yang, Sea-Fue Wang, « The preparation and characterization of transport nano-sized thermochromic VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films from the sol-gel process », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 347, (2004), p. 138-143

[29] : Frédéric Guinneton, Laurent Sauques, Jean-Christophe Valmalette, Frédéric Cros, Jean-Raymond Gavarrri, « Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure », *Thin Solid Films*, vol. 446, (2004), p. 287-295

[30] : Sudip Mukherjee and Arun Kumar Pal, « Size-dependent magnetic properties of VO<sub>2</sub> nanocrystals dispersed in a silica matrix », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, (2008), p. 255202-255212

[31] : Ed Caruther and Leonard Kleinman, « Energy Bands of Semiconducting VO<sub>2</sub> », *Physical Review B*, vol. 7, n°. 8, (1973), p. 3753-3760

[32] : M. Abbate, F.M.F. de Groot, and J.C. Fuggle, Y.J. Ma, C.T. Chen, and F. Sette, A. Fujimori, Y. Ueda, K. Kosuge, « Soft-x-ray-absorption studies of the electronic-structure changes through the VO<sub>2</sub> phase transition », *Physical Review B*, vol. 43, n°. 9, (1991), p. 7263-7266

[33] : J.W. Pierce and J.B. Goodenough, « Structure of orthorhombic V<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> », *Physical Review B*, vol. 5, n°. 10, (1971), p.4104-4111

[34] : John B. Goodenough, « Direct cation-cation Interactions in Several Oxides », *Physical Review*, vol. 117, n°. 6, (1959), p. 1442-1451

[35] : John B. Goodenough, « The Two Components of the Crystallographic Transition in VO<sub>2</sub> », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, (1971), p. 490-500

[36] : F. Espinosa-Magaña, Alberto Rosas, H.E. Esparza-Ponce, M.T. Ochoa-Lara, A. Aguilar-Elguezabal, « *In situ* study of the metal-insulator transition in VO<sub>2</sub> by EELS and *ab initio* calculations », *Micron*, vol. 40, (2009), p. 787-792

[37] : T. Christmann, B. Felde, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, « Thermochromic VO<sub>2</sub> thin films studied by photoelectron spectroscopy », *Thin Solid Films*, vol. 287, (1996), p. 134-138

[38] : Joyeeta Nag and R F Haglund Jr, « Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, (2008), p. 264016-264030

[39] : N. Wang, S. Magdassi, D. Mandler, Y. Long, « Simple sol-gel process and one-step annealing of vanadium dioxide thin films: Synthesis and thermochromic properties », *Thin Solid Films*, vol. 534, (2013), p. 594-598

[40] : Jing Wu, Wanxia Huang, Qiwu Shi, Jinghan Cai, Dong Zhao, Yubo Zang, Jiazhen Yan, « Effect of annealing temperature on thermochromic properties of vanadium dioxide thin films deposited by organic sol-gel method », *Applied Surface Science*, vol. 268, (2013), p. 556-560

[41] : Bonex Wakufuwa Mwakikunga, Elias Sideras-Haddad, Malik Maaza, « First synthesis of vanadium dioxide by ultrasonic nebula-spray pyrolysis », *Optical Materials*, vol. 29, (2007), p. 481-487

[42] : D.H. Kim and H. S. Kwak, « Pulsed laser deposition of VO<sub>2</sub> thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 65, n°. 25, (1994), p. 3188-3190

[43] : Jinbo Cao, Junqiao Wu, « Strain effects in low-dimensional transition metal oxides », *Materials Science & Engineering R*, vol. 71, (2011), p. 35-52

[44] : Jeremy A. Theil, Eiji Kusano, Angus Rockett, « Vanadium reactive magnetron sputtering in mixed Ar/O<sub>2</sub> discharges », *Thin Solid Films*, vol. 298, (1997), p. 122-129

[45] : Jingzhong Cui, Daoan Da, Wanshun Jiang, « Structural characterization of vanadium dioxide thin films prepared by magnetron sputtering methods », *Applied Surface Science*, vol. 133, (1998), p. 225-229

[46] : J.B. Kana Kana, J.M. Ndjaka, B.D. Ngom, A.Y. Fasasi, O. Nemraoui, R. Nemitudi, D. Knoesen, M. Maaza, « High substrate temperature induced anomalous phase transition temperature shift in sputtered VO<sub>2</sub> thin films », *Optical Materials*, vol. 32, (2010), p. 739-742

[47] : Gang Xu, Ping Jin, Masato Tazawa, Kazuki Yoshimura, « Thickness dependence of optical properties of VO<sub>2</sub> thin films epitaxially grown by sapphire (0001) », *Applied Surface Science*, vol. 244, (2005), p. 449-452

[48] : Sihai Chen, Jianjun Lai, Jun Dai, Hong Ma, Hongchen Wang, and Xinjian Li, « Characterization of nanostructured VO<sub>2</sub> thin films grown by magnetron controlled sputtering deposition and post annealing method », *OPTICS EXPRESS*, vol. 17, n°. 26, (2009), p. 24153-24161



[49] : T-Ben Messaoud, G. Landry, J.P. Gariépy, B. Ramamoorthy, P.V. Ashrit, A. Haché « High contrast optical switching in vanadium dioxide thin films », *Optics Communications*, vol. 281, (2008), p. 6024-6027

[50] : Luo Zhen-Fei, Wu Zhi-Ming, Xu Xiang-Dong, Wang Tao, and Jiang Ya-Dong, « Study of nanocrystalline VO<sub>2</sub> thin films prepared by magnetron sputtering and post-oxidation », *Chinese Physics B*, vol. 19, n°. 10, (2010), p. 106103

[51] : Choong-Rae Cho, SungIl Cho, Sidorkin Vadim, Ranju Jung, Inkyeong Yoo, « Current-Induced metal-insulator transition in VO<sub>x</sub> thin film prepared by rapid thermal annealing », *Thin Solid Films*, vol. 495, (2006), p. 375-379

[52] : Xiaofeng Xu, Xinfeng He, Gang Wang, Xiaolong Yuan, Xingxing Liu, Haiyan Huang, Sheng Yao, Huaizhong Xing, Xiaoshuang Chen, Junhao Chu, « The study of optimal oxidation time and different temperatures for high quality VO<sub>2</sub> thin film based on the sputtering oxidation coupling method », *Applied Surface Science*, vol. 257, (2011), p. 8824-8827

[53] : Xiaofeng Xu, Anyuan Yin, Xiliang Du, Jiqing Wang, Jiading Liu, Xinfeng He, Xingxing Liu, Yilong Huan, « A novel sputtering oxidation coupling (SOC) method to fabricate VO<sub>2</sub> thin film », *Applied Surface Science*, vol. 256, (2010), p. 2750-2753

[54] : Huafa Zhang, Zhiming Wu, Qiong He, Yadong Jiang, « Preparation and investigation of sputtered vanadium dioxide films with large phase-transition hysteresis loops », *Applied Surface Science*, vol. 277, (2013), p. 218-222

[55] : Huafa Zhang, Zhiming Wu, Wenyao Yang, Yadong Jiang, « Large phase-transition hysteresis for nanostructured VO<sub>x</sub> thin film prepared on ITO conductive glass by DC reactive magnetron sputtering », *Vacuum*, vol. 93, (2013), p. 84-86

[56] : Yuan Ningyi, Li Jinhua, Lin Chenglu, « Valence reduction process from sol-gel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to VO<sub>2</sub> thin films », *Applied Surface Science*, vol. 191, (2002), p. 176-180

[57] : Marcelo S.B. de Castro, Carlos L. Ferreira, Roberto R. de Avillez, « Vanadium oxide thin films produced by magnetron sputtering from V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> target at room temperature », *Infrared Physics & Technology*, vol. 60, (2013), p. 103-107

[58] : Alexander Pergament, Andrei Velichko, « Metal-insulator transition in thin films of vanadium dioxide: The problem of dimensional effects », *Thin Solid Films*, vol. 518, (2010), p. 1760-1762

[59] : J.B. Kana Kana, J.M. Ndjaka, P. Owono Ateba, B.D. Ngom, N. Manyala, O. Nemraoui, A.C. Beye, M. Maaza, « Thermochromic VO<sub>2</sub> thin films synthesized by rf-inverted cylindrical magnetron sputtering », *Applied Surface Science*, vol. 254, (2008), p. 3959-3963

[60] : XU Shi-Qing, MA Hong-Ping, DAI Shi-Xun, JIANG Zhong-Hong, « Switching Properties and Phase Transition Mechanism of Mo<sup>6+</sup>-Doped Vanadium Dioxide Thin Films », *Chinese Physics Letters*, vol. 20, n°. 1, (2003), p. 148-150

[61] : F. Béteille and J. Livage, « Optical switching in VO<sub>2</sub> thin films », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 13, (1998), p. 915-921

[62] : Mei Pan, Hongmei Zhong, Shao\_Wei Wang, Zhifeng Li, Xiaoshuang Chen, Wei Lu, « First-principle study on the chromium doping effect on the crystal structure metallic VO<sub>2</sub> », *Chemical Physics Letters*, vol. 398, (2004), p. 304-307

[63] : Kevin G. West, Jiwei Lu, Li He, David Kirkwood, Wei Chen, T. Paul Adl, Michael S. osofsky, Syed B. Qadri, Robert Hull, Stuart A. Wolf, « Ferromagnetism in Rutile Structure Cr Doped VO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Reactive-Bias Target Ion Beam deposition », *Journal of Superconductivity and novel Magnetism*, vol. 21, (2008), p. 87-92

[64] : P. Jin, S. Nakao, S. Tanemura, « Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing », *Thin Solid Films*, vol. 324, (1998), p. 151-158

[65] : M.A. Sobhan, R.T. Kivaisi, B. Stjerna, C.G. Granqvist, « Thermochromism of sputter deposited V<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> films », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 44, (1996), p. 451-455

[66] : Junwei Ye, Li Zhou, Fengjuan Liu, Ji Qi, Weitao Gong, Yuan Lin, Guiling Ning, « Preparation, characterization, and properties of thermochromic tungsten-doped vanadium dioxide by thermal reduction and annealing », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, (2010), p. 503-507

[67] : W. Burkhardt, T. Christmann, S. Franke, W. Kriegseis, D. Meister, B.K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, « Tungsten and fluorine co-doping of VO<sub>2</sub> films », *Thin Solid Films*, vol. 402, (2002), p. 226-231

[68] : J.C. Rakotoniaina, R. Mokrani-Tamellin, J.R. Gavarrri, G. Vacquier, A. Casalot, and G. Calvarin, « The Thermo-chromic Vanadium Dioxide », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 103, (1993), p. 81-94

[69] : E. Cavanna, J.P. Segaud, and J. Livage, « Optical switching of Au-doped VO<sub>2</sub> sol-gel films », *Materials Research Bulletin*, vol. 34, n°. 2, (1999), p. 167-177

[70] : J.B. Kana Kana, J.M. Ndjaka, B.D. Ngom, N. Manyala, O. Nemraoui, A.Y. Fasasi, R. Nemutudi, A. Gibaud, D. Knoesen, M. Maaza, « Thermo-chromic nanocrystalline Au-VO<sub>2</sub> doped composite thin films prepared by radiofrequency inverted cylindrical magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 518, (2010), p. 1641-1647

[71] : T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson, « Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method », *Thin Solid Films*, vol. 436, (2003), p. 269-272

[72] : Moon-Hee Lee, Myoung-Geun Kim, Hyung-Keun Song, « Thermo-chromism of rapid thermal annealed VO<sub>2</sub> and Sn-doped VO<sub>2</sub> thin films », *Thin Solid Films*, vol. 290, (1996), p. 30-33

[73] : F. Béteille, R. Morineau and J. Livage, M. Nagano, « Switching properties of V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin films deposited from alkoxides », *Materials Research Bulletin*, vol. 32, n°. 8, (1997), p. 1109-1117

[74] : W. Brückner, U. Gerlach, W. Moldenhauer, H.-P. Brückner, B. Thuss, H. Oppermann, E. Wolf and I. Storbeck, *Journal de Physique*, Colloque C4, vol. 37, supplement n°. 10, (1976), p. C4-63

[75] : Bo Chen, Dongfang Yang, Paul A. Charpentier, Marco Zeman, « Al<sup>3+</sup>-doped vanadium dioxide thin films deposited by PLD », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, (2009), p. 1550-1554

[76] : S. Paradis, P. Laou, D. Alain, « Doped vanadium dioxide with enhanced infrared modulation », Defence R & D Canada-Valcartier, Technical Memorandum, (2007)

[77] : Pragna Kiri, Geoff Hyett, Russel Binions, « Solid state thermochromic materials », *Advanced Materials Letters*, vol. 1, n°. 2, (2010), p. 86-105

[78] : W. Burkhardt, T. Christmann, B.K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, « W- and F-doped VO<sub>2</sub> films studied by photoelectron spectrometry », *Thin Solid Films*, vol. 345, (1999), p. 229-235

[79] : Zhang Chen, Yanfeng Gao, Litao Kang, Jing Du, Zongtao Zhang, Hongjie Luo, Hongyan Miao, Guoqiang Tan, « VO<sub>2</sub>-based double-layered films for smart windows: Optical design all-solution preparation and improved properties », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, (2011), p. 2677-2684

[80] : Litao Kang, Yanfeng Gao, Zhang Chen, Jing Du, Zongtao Zhang, Hongjie Luo, « Pt/VO<sub>2</sub> double-layered films combining thermochromic properties with low emissivity », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 94, (2010), p. 2078-2084

[81] : Litao Kang, Yanfeng Gao, Hongjie Luo, Jun Wang, Bailin Zhu, Zongtao Zhang, Jing Du, Minora Kanehira, Yuzhi Zhang, « Thermochromic properties and low emissivity of ZnO:Al/VO<sub>2</sub> double-layered films with a lowered phase transition temperature », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, (2011), p. 3189-3194

[82] : Sihai Chen, Hong Ma, Xinjian Yi, Tao Xiong, Hongchen Wang, Caijun Ke, « Smart VO<sub>2</sub> thin film for protection of sensitive infrared detectors from strong laser radiation », *Sensors and Actuators A*, vol. 115, (2004), p. 28-31

[83] : Byung-Gyu Chae, Hyun-Tak Kim, Doo-Hyeb Youn, Kwang-Yong Kang, « Abrupt metal-insulator transition observed in VO<sub>2</sub> thin films induced by a switching voltage pulse », *Physica B*, vol. 369, (2005), p. 76-80

[84] : Feng Yu-Dong, Wang Zhi-Min, Ma Ya-Li, and Zang Fu-Jia, « Thin film design for advanced thermochromic smart radiator devices », *Chinese Physical Society*, vol. 16, n°. 6, (2007), p. 1704-1709

[85] : Zongtao Zhang, Yanfeng Gao, Hongjie Luo, Litao Kang, Zhang Chen, Jing Du, Minoru Kanehira, Yuzhi Zhang and Zhong Lin Wang, « Solution based fabrication of vanadium dioxide on F:SnO<sub>2</sub> substrates with largely enhanced thermochromism and low-emissivity for energy applications », *Energy & Environmental Science*, vol. 4, (2011), p. 4290-4297

[86] : A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, E. Haddad, « Enhancement of positive emittance-switching performance of thermochromic VO<sub>2</sub> films deposited on Al substrate for an efficient passive thermal control of spacecrafts », *Current Applied Physics*, vol. 13, (2013), p. 875-879



# **Chapitre II. Techniques expérimentales**





## Chapitre II. Techniques expérimentales

Ce chapitre présente de manière succincte l'ensemble des différents appareils de dépôt de couches minces de VO<sub>2</sub> et d'analyses utilisés au cours de cette étude. La croissance de ces films minces a été réalisée par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives dans une gamme de températures allant de l'ambiante à 500 °C.

Diverses méthodes de caractérisation ont été utilisées afin d'étudier leurs morphologies de surface et en section transverse (microscopie électronique à balayage), leurs structures cristallines (diffraction des rayons X) ainsi que leurs profils de concentration (spectrométrie de masse d'ions secondaires). D'autres techniques d'analyse comme la microscopie électronique en transmission, la spectrométrie de photoémission X ou encore la spectrométrie Raman sont également détaillées.

Les propriétés optiques de ces matériaux (transmittance et réflectance) ont été étudiées par spectrométrie dans le domaine de l'UV-visible ainsi que dans le domaine infrarouge via l'utilisation de deux spectromètres spécialement dédiés à ces gammes de longueurs d'onde. Finalement les propriétés électriques (résistivité) ont été analysées par un appareil de mesures 4 pointes pouvant travailler soit à l'ambiante, soit dans la gamme -200 à 600 °C.

### II.A Méthode de dépôt de films minces de VO<sub>2</sub>

#### II.A.1 La pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique repose sur la condensation sur un substrat d'une vapeur métallique formée par la pulvérisation d'une cible métallique par l'action d'un bombardement ionique [1]. Cette cible est fixée sur une cathode qui est polarisée négativement dans une atmosphère composée d'un gaz rare comme l'argon entraînant une décharge électrique entre cette cible et les parois du réacteur, qui sont quant à elles reliées à la masse. Les ions Ar<sup>+</sup> chargés positivement qui se sont formés lors de la décharge électrique sont accélérés vers la cible chargée négativement et entrent en collision avec les atomes la constituant. En fonction de l'énergie incidente des ions, plusieurs cas de figures peuvent se produire. Si l'énergie

cinétique des ions incidents est suffisante, par un transfert de quantité de mouvement de proche en proche, un atome de la surface de la cible peut être éjecté et être transporté dans la phase gazeuse pour venir finalement se déposer sur le substrat, permettant la croissance du film. Lorsque l'énergie incidente est insuffisante, l'ion est réfléchi. Si elle est trop importante, l'ion est implanté [2]. L'énergie cinétique des ions incidents est liée à la pression de travail et à la tension de polarisation de la cathode.

Lorsque la pression de travail est faible, l'énergie incidente des ions est importante et le rendement de pulvérisation est élevé. Le nombre de collisions dans la phase gazeuse des atomes éjectés par la cible est alors faible et conduit au dépôt de films denses. Dans le cas d'une pression de travail élevée, l'énergie incidente des ions est faible et conduit à un faible rendement de pulvérisation. Ce dernier conduit à la croissance de films poreux comme le montre le diagramme de Thornton. Récemment, A. Anders a amélioré ce diagramme en incluant dans celui-ci l'effet de l'énergie des espèces comme le montre la figure II-1 [3].

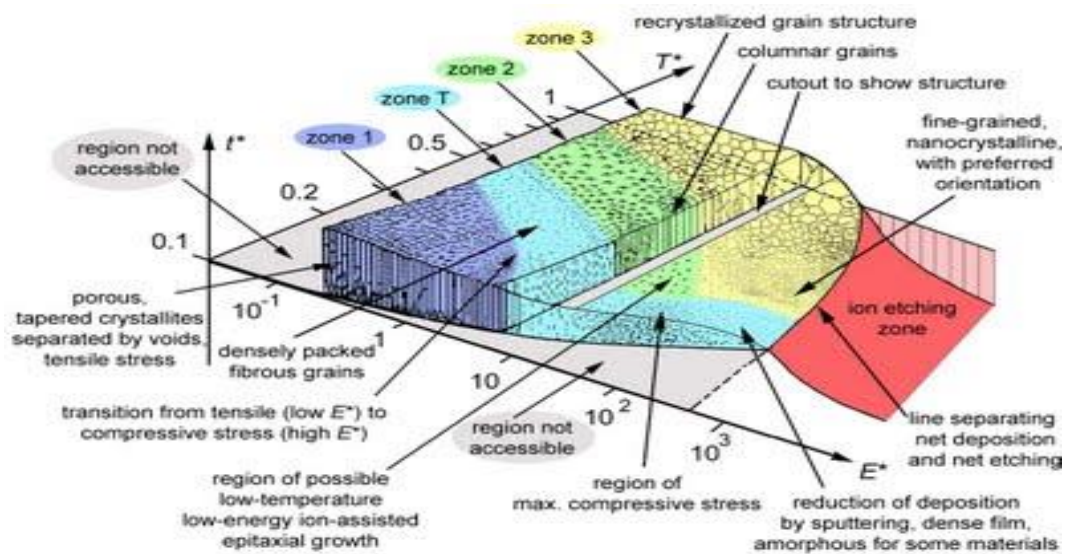


Figure II-1 : Diagramme de Thornton amélioré par A. Anders [3]

L'intérêt principal de la pulvérisation cathodique réside dans le fait que l'on peut obtenir des phases métastables en travaillant dans des conditions thermodynamiques particulières (pression, température...) ainsi que des types de microstructures particulières (colonnaires, fibreuses ou granulaires comme le montre la figure II-1 [4]. Cependant il existe des limitations à cette méthode de dépôt, notamment le fait que le procédé de dépôt soit directif et

ne permette pas de déposer un film à l'intérieur d'un tube de faible diamètre par exemple. La vitesse de dépôt en pulvérisation cathodique en condition diode est typiquement de l'ordre de quelques dixièmes de micromètres par heure [5]. Cette vitesse de dépôt varie en fonction de divers paramètres, tels l'élément à déposer, la pression de travail, la distance cible-substrat, l'intensité du courant, la température du porte-substrat chauffant... Néanmoins, elle reste tout de même faible pour un certain nombre d'applications industrielles. De plus, la configuration diode ne permet de travailler qu'à des pressions de dépôts supérieures à 1 Pa. L'effet magnétron a été développé pour pallier à ces deux limitations.

## II.A.2 L'Effet magnétron

### II.A.2.i Principe fondamental

Lorsqu'ils sont soumis à un champ électromagnétique, les électrons secondaires qui sont éjectés de la cible obéissent à la force de Lorentz et voient leurs trajectoires rectilignes se modifier en trajectoires hélicoïdales et en venant s'enrouler autour des lignes du champ, ils se retrouvent confinés. C'est l'effet magnétron. Cet effet peut se traduire par l'équation (II-1) de la force de Lorentz :

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (\text{II-1})$$

Où  $\vec{F}$  est la force de Lorentz,

$q$  : la charge électrique de la particule,

$\vec{E}$  : le champ électrique,

$\vec{v}$  : la vitesse instantanée de la particule,

$\vec{B}$  : le champ magnétique.

Ce confinement implique que les électrons vont parcourir des distances plus importantes et ainsi augmenter la probabilité de chocs et d'ionisation d'un atome d'Ar même lorsque la pression de travail est basse. Ceci permet d'augmenter de manière conséquente le nombre de collisions en surface de la cible est d'augmenter ainsi la quantité de matière pulvérisée. La

vitesse de dépôt est plus grande d'environ un ordre de grandeur comparée à celle obtenue en configuration diode.

### II.A.2.ii *Le dispositif magnétron*

Deux aimants concentriques sont placés sous la cible et en inversant la polarité, on dirige les lignes de champ magnétique au-dessus de celle-ci (voir figure II-2).

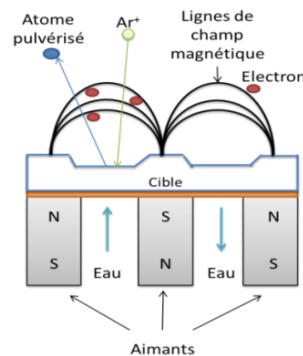


Figure II-2 : Schéma du dispositif magnétron

Les électrons étant des particules chargées, ils sont alors piégés autour des lignes de champ magnétiques aux abords de la cible. Un autre avantage de l'utilisation de l'effet magnétron réside dans la possibilité de maintenir une décharge à plus basse pression que dans le cas de la pulvérisation diode. Ainsi, les atomes pulvérisés subissent moins de chocs durant leur transfert en phase vapeur et arrivent en surface du film en cours de croissance avec une énergie plus importante. La densité des films déposés est alors plus importante que dans des conditions de pulvérisation diode. La limitation principale de pulvérisation cathodique magnétron est l'existence d'une zone d'érosion préférentielle sur la cible (zone circulaire où les lignes de champs magnétiques se recouvrent), ce qui use la cible de manière inhomogène (figure II-2). Typiquement la cible est inutilisable lorsque environ 30 % de la matière est consommée alors que sans magnétron, une cible est consommée à un taux proche de 100 %. Le second inconvénient est l'échauffement plus important de la cible du fait du bombardement ionique plus important. Un système de refroidissement sous la cible par contact d'un circuit d'eau froide est alors nécessaire.

### II.A.2.iii *Régimes de pulvérisation élémentaire (RPE) et de composé (RPC)*

La synthèse de films minces de  $\text{VO}_2$  a nécessité de travailler en conditions réactives pour pouvoir moduler la teneur en oxygène des films à partir d'une cible de vanadium métallique. Pour ce faire, un gaz réactif ( $\text{O}_2$ ) est introduit dans l'enceinte en plus du gaz neutre afin de déposer un oxyde de vanadium de stœchiométrie ajustable. La synthèse d'une phase de  $\text{VO}_2$  demande un contrôle rigoureux de ce paramètre.

En fonction du débit de gaz réactif introduit dans l'enceinte, le régime de pulvérisation peut être dit « élémentaire » ou de « composé ». Pour de faibles débits de gaz réactif, la surface de la cible est essentiellement métallique et l'oxygène est consommé par le vanadium qui se dépose sur les parois de l'enceinte. Le système se trouve dans le régime de pulvérisation élémentaire (RPE) et classiquement le dépôt est constitué d'une solution solide métal-oxygène métallique présentant des propriétés de type métallique.

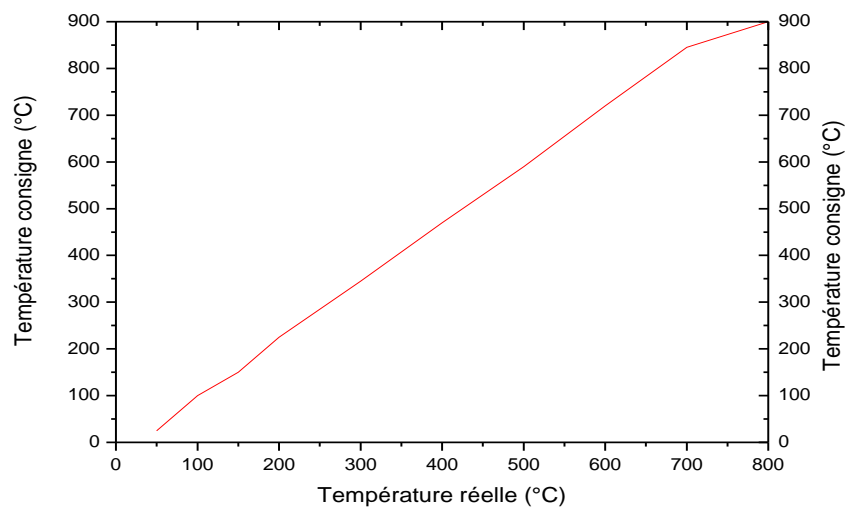
Lorsque le débit de gaz réactif est important, le système transite dans un régime de pulvérisation de composé (RPC). Dans cet état, les parois de l'enceinte sont saturées en oxygène et la cible est recouverte d'une couche d'oxydes. L'oxyde possédant un rendement de pulvérisation plus faible que le métal, on observe une baisse de la vitesse de dépôt. Comme les parois sont saturées en oxygène, l'excès de gaz introduit se retrouve en phase gazeuse et contribue à augmenter la pression partielle en oxygène dans l'enceinte. Un dépôt réalisé dans ces conditions sera un matériau céramique.

Il est à noter que la transition entre le régime RPE et RPC n'est pas réversible. La transition entre le régime RPE/RPC se produisant à un débit en oxygène supérieur à celui produisant la transition RPC/RPE. Si l'on trace le diagramme de pression partielle en gaz réactif en fonction du débit de gaz réactif introduit dans l'enceinte, une hystérésis correspondant à l'instabilité du régime de pulvérisation est alors observée.

### II.A.3 Les dispositifs expérimentaux

Les films minces de  $\text{VO}_2$  ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives d'une cible pure de vanadium (99,5 %), possédant un diamètre de 5 cm

pour une épaisseur de 3 mm, dans une enceinte préalablement placée sous vide par l'utilisation d'une pompe primaire à palettes afin d'atteindre un vide de  $10^{-3}$  mbar. Une pompe turbomoléculaire prend alors le relai afin d'obtenir un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar. Les mesures de pression ont été réalisées via l'utilisation de deux jauges, une jauge de Penning pour les mesures à plus basse pression ( $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  mbar) et une jauge Baratron afin de connaître la pression lors du dépôt. Au cours de nos dépôts, la distance cible-substrat a été maintenue à 7 cm. Du silicium poli double face et non dopé avec une orientation [100], des lames de verre ainsi que des plaques d'aluminium ont été utilisés comme substrats lors des dépôts. Ces substrats ont tous été, au préalable, nettoyés dans un bac à ultra-sons à l'aide d'acétone, puis rincés à l'éthanol avant d'être séchés au sèche-cheveux. La dimension de ces échantillons était en général de l'ordre du  $\text{cm}^2$  pour les plus petits et de  $5 \text{ cm}^2$  pour les plus grands. Les substrats ont enfin été disposés sur un porte-substrat chauffant rotatif qui a été conçu et adapté sur l'enceinte par la société Alliance Concept, permettant de réaliser des dépôts en température jusqu'à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  comme le montre la figure II-3 qui présente la courbe de régulation en température.



*Figure II-3 : Courbe de températures consigne/réelle du porte-substrat chauffant*

L'écart entre la température réelle et la température de régulation réside dans le fait que le substrat est fixé sur une palette qui est situé à 1 mm de la tête de chauffage dans laquelle se situe le thermocouple de régulation. On peut aussi préciser aussi que le réacteur dispose de

deux cathodes qui peuvent être alimentées séparément. Cet atout a été mis à profit durant notre étude pour la réalisation des bicouches  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  (chapitre III).

Lors de dépôts en température réalisés au-dessus de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , seuls les substrats de silicium ont été utilisés. Il est à noter qu'au début de nos travaux, l'enceinte de dépôt n'était pas équipée de ce porte-substrat chauffant, il n'a été ajouté que 14 mois plus tard, modifiant ainsi légèrement le volume de l'enceinte ainsi que les paramètres de dépôts (figure II-4).

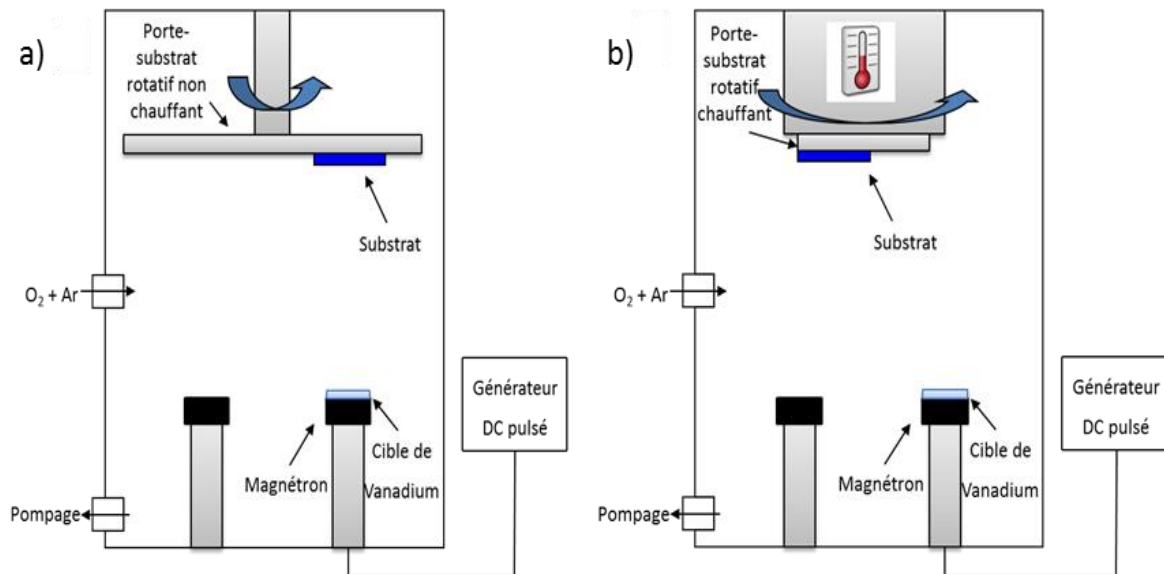


Figure II-4 : Schéma de l'enceinte initiale dans la configuration de pulvérisation sans porte-substrat rotatif chauffant (a) et schéma de l'enceinte dans la configuration actuelle de pulvérisation avec porte-substrat rotatif chauffant (b)

Une fois le vide limite atteint dans l'enceinte, de l'argon de qualité N60 est envoyé dans l'enceinte et un plasma radiofréquence (RF) est utilisé afin de décaper les substrats pendant une durée de cinq minutes. Un générateur « CESAR RF Power Generator » de la société Advanced Energy a été utilisé à cet effet. La puissance utilisée lors des décapages a toujours été de  $200\text{ W}$ . Avant la fin du décapage, de l'oxygène est également introduit dans l'enceinte et une différence de potentiel entre la cible de vanadium (cathode) et les parois de l'enceinte est appliquée par l'intermédiaire d'un générateur DC pulsé « Pinnacle + » de la société Advanced Energy. Ce protocole opératoire permet de décaper la surface de la cible pour la mettre en équilibre tout en continuant à décaper les substrats. Pour toute notre étude, nous avons choisi de réguler le générateur en intensité ( $1\text{ A}$ ) et de fixer les paramètres suivants :



fréquence de 50 kHz et temps off de 5  $\mu$ s. L'utilisation de ce type de générateur permet d'éviter l'accumulation de charges à la surface de la cible et d'éviter ainsi la formation d'arcs électriques, qui sont source de défauts dans le film.

## II.B Caractérisations des films minces de VO<sub>2</sub>

### II.B.1 Analyses structurales et surfaciques

#### II.B.1.i *Diffraction des rayons X (DRX)*

##### II.B.1.i.a *La loi de Bragg*

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode puissante de caractérisation qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux. Elle permet notamment de connaître la qualité cristalline des matériaux et de remonter à d'autres informations telles que la nature des phases constitutives des matériaux, leurs paramètres de maille, leurs orientations préférentielles, leurs tailles de grains, voire leurs contraintes... Ces résultats sont obtenus en analysant les faisceaux diffractés par les atomes constituant le cristal (diffusion dite cohérente ou élastique car l'énergie est conservée pendant la diffusion) lorsqu'il est soumis à un rayonnement monochromatique incident de longueur d'onde connue (figure II-5). Du fait de l'arrangement périodique (ordre cristallin) des atomes d'un matériau, on observe dans certaines directions de l'espace des interférences constructives entre les différents faisceaux diffusés par les atomes du cristal. Leurs positions dans l'espace réciproque (ou réel) sont ainsi caractéristiques de l'arrangement atomique du cristal. Seules les familles de plans réticulaires (hkl) vérifiant la loi de Bragg (équation II-2) et les règles de sélection permettent d'obtenir des pics de diffraction :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{II-2})$$

Où  $n$  est l'ordre de diffraction (le plus souvent égal à 1),

$d_{hkl}$  : la distance des plans interréticulaires (hkl) (en nm),

$\theta$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans réticulaires (en °),

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement diffracté (en nm).

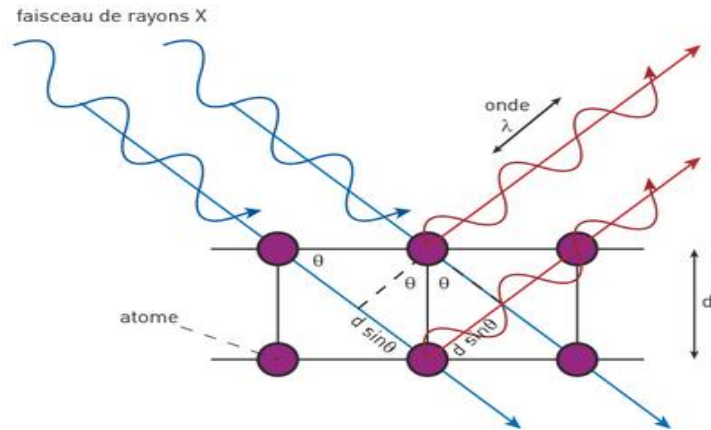


Figure II-5 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X

La position des pics de diffraction obtenus après analyse rend compte de ces paramètres de maille. Si les pics de diffraction sont décalés par rapport à leurs positions théoriques, cela est généralement le signe de contraintes dans le matériau ou d'une non stœchiométrie. Les paramètres de maille peuvent être ajustés en utilisant le logiciel celref® qui permet de modifier la position des pics de diffraction ainsi que leurs intensités relatives. L'intensité relative des pics de diffraction permet d'obtenir l'information concernant une éventuelle orientation préférentielle dans le film. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de remonter à la taille de grains (ou plutôt à la largeur du domaine de cohérence). Cette dernière étant déterminée par la formule de Scherrer (équation II-3) :

$$D = k \cdot \frac{\lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cdot \cos \theta} \quad (\text{II-3})$$

Où  $D$  est la taille moyenne de grains (en nm),

$k$  : un facteur de correction égal à 0,89,

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident (en nm),

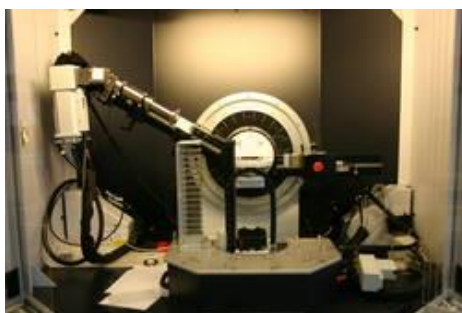
$H$  : la largeur expérimentale à mi-hauteur du pic de diffraction (en rad),

$s$  : la largeur à mi-hauteur instrumentale propre au diffractomètre utilisé (en rad),

$\theta$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans réticulaires (en °).

### II.B.1.i.b *Le mode $\theta$ - $2\theta$*

Lors de nos analyses par DRX, un diffractomètre « D8 ADVANCED » de la société Bruker a été utilisé, ce diffractomètre est illustré sur la figure II-6. Il est équipé d'une anticathode de Cu ainsi que d'un monochromateur focalisant « Vario 1 Ge(111) » permettant de discriminer les raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du Cu. Lors des analyses, la longueur d'onde du faisceau incident est 0,15406 nm (raie  $K_{\alpha 1}$ ). Le mode d'analyse de ce diffractomètre est le mode d'analyse  $\theta$ - $2\theta$  reposant sur la géométrie Bragg-Brentano. Dans ce mode d'analyse, la source est fixe, l'échantillon et le détecteur de photons X se déplacent de  $\theta$  par rapport à la perpendiculaire de l'échantillon. L'angle formé entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est alors de  $2\theta$ . Pour ce mode d'analyses, le faisceau incident permet de sonder seulement les plans parallèles à la surface du cristal, s'ils sont en position de Bragg.



*Figure II-6 : Schéma du montage du diffractogramme en mode  $\theta$ - $2\theta$*

La figure II-7 présente un diffractogramme réalisé en mode  $\theta$ - $2\theta$  dont une harmonique de la raie (400) ne permet pas d'observer tous les pics de diffraction liés au film de  $\text{VO}_2$ . Tous les diffractogrammes obtenus dans ce mode ont été systématiquement réalisés avec un porte-échantillon en rotation afin de minimiser les problèmes liés à l'éventuelle orientation préférentielle des cristaux (ce qui correspond à la variation de l'angle  $\phi$ ), le diffractogramme obtenu après analyse étant ainsi une moyenne. Le mode  $\theta$ - $2\theta$  est particulièrement puissant pour caractériser des couches de fortes épaisseurs (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ). En revanche, pour des couches minces, il est souhaitable de travailler en mode rasant car avec ce mode d'analyse, les pics de diffraction du substrat s'ajoutent aux pics de diffraction du film. Ce qui est par exemple le cas lorsque du silicium monocristallin ou de l'aluminium est utilisé comme substrat.

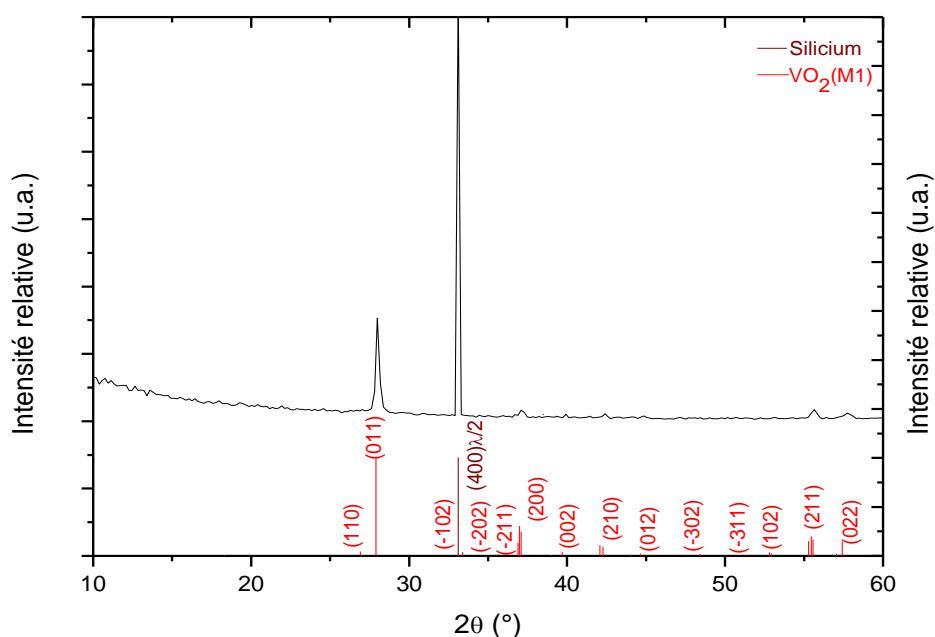


Figure II-7 : Diffractogramme d'un substrat de silicium analysé en mode  $\theta$ 2 $\theta$

#### II.B.1.i.c *Le mode en incidence rasante*

Dans ce mode d'analyse, l'angle d'incidence du rayonnement incident est fixe (il peut être ajusté entre 1 et 4 °). L'échantillon est lui aussi fixe. Compte tenu de la faible profondeur de pénétration des rayons X avec un angle de faible incidence, cette méthode permet de sonder uniquement la surface de l'échantillon (entre 50 et 100 nm en fonction de l'angle d'incidence). Pour nos analyses nous avons systématiquement travaillé avec un angle d'incidence de 2 °. Ce mode de travail permet ainsi de s'affranchir de l'influence du substrat si ce dernier présente des pics de diffractions et permet également de faire diffracter les plans réticulaires qui ne sont pas nécessairement parallèles à la surface en fonction de l'angle d'incidence. Le diffractomètre utilisé pour les analyses dans ce mode de fonctionnement est un « INEL CPS 120 » conçu par la société Inel équipé d'une anticathode au Co et la longueur d'onde utilisée pour les mesures est de 0,17889 nm (raie  $K_{\alpha 1}$  du Co). Le détecteur courbe utilisé permet de mesurer simultanément toute la gamme des angles entre 10 et 120 ° et est illustré sur la figure II-8.

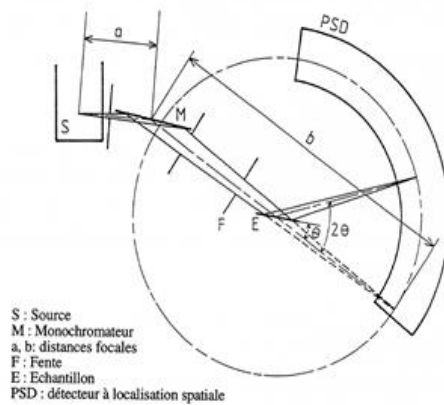


Figure II-8 : Montage du diffractogramme en mode rasant

#### II.B.1.i.d Montage en 4 cercles d'Euler avec four de recuit

Le diffractomètre monté en configuration 4 cercles d'Euler a permis de réaliser des analyses de détecturation sur les films déposés. Le diffractomètre utilisé pour ces analyses est un « D8 DISCOVER » de la société Bruker. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode au Co et la longueur d'onde utilisée lors des analyses n'est pas monochromatique. Les diffractogrammes peuvent donc présenter des pics de diffractions dus à la radiation  $K_{\beta}$  du cobalt (soient les raies  $K_{\alpha 1} = 0,17889$  nm,  $K_{\alpha 2} = 0,17928$  nm et  $K_{\beta} = 0,16207$  nm). La configuration en 4 cercles d'Euler (figure II-9) est similaire à la configuration  $\theta$ - $2\theta$ , à la différence que l'angle  $\chi$  (angle perpendiculaire au plan de diffusion) varie lors des analyses, ce qui permet de réaliser une mesure de détecturation et d'obtenir la position de l'ensemble des plans réticulaires de la phase analysée.

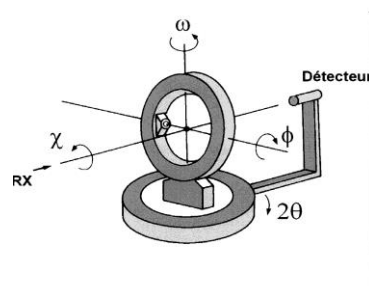
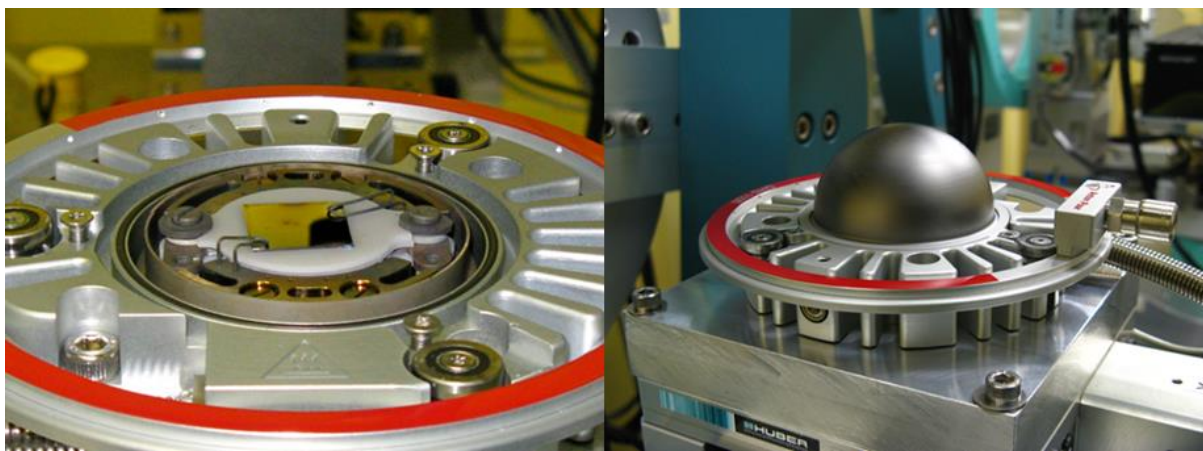


Figure II-9 : Montage du diffractomètre « D8 DISCOVER » en configuration 4 cercles d'Euler

Ce diffractomètre est également équipé d'un four de recuit « DHS1110 » de la société Anton Paar présenté figure II-10 qui offre la possibilité de réaliser des analyses *in situ* jusqu'à une température de 1 100 °C sous une atmosphère ambiante ou composée de He ou Ar. Ce four est équipé d'une platine en AlN sur laquelle est placé l'échantillon, le chauffage étant effectué par une résistance chauffante située sous la platine. Un dôme en carbone (élément léger transparent aux rayons X) vient alors recouvrir l'ensemble afin de garantir sa stabilité thermique. Les diffractogrammes réalisés avec le four de recuit sur les films minces de VO<sub>2</sub> ont tous été obtenus avec un temps d'acquisition paramétré de 1 h par palier de température sous atmosphère ambiante, avec un pas constant de 10 °C entre chaque analyse.



*Figure II-10 : Illustrations du four de recuit « DHS1110 » avec la platine chauffante et le dôme en carbone*

#### **II.B.1.ii      *Mesures d'épaisseur par profilométrie tactile***

Un profilomètre tactile Taylor-Hobson a été utilisé afin d'obtenir une mesure rapide mais approximative de l'épaisseur des films minces déposés en utilisant la méthode dite de « la marche ». La précision des mesures sur cet appareil étant de l'ordre de plus ou moins 40 nm avec le calibre donnant la mesure la plus précise. Pour effectuer cette méthode, un morceau de scotch venait masquer une partie de l'échantillon avant le dépôt, une fois ce dernier effectué, le scotch est retiré laissant à nue la partie de l'échantillon non recouverte d'un revêtement. Une marche est alors présente, correspondant à l'épaisseur du dépôt. La mesure de cette marche s'effectue par profilométrie tactile en déterminant le profil perpendiculaire de la surface de

l'échantillon en venant balayer sa surface avec une pointe. Le profil perpendiculaire est déduit de l'enregistrement du déplacement en hauteur de la pointe pendant le balayage de la surface de l'échantillon en mesurant la pente du substrat. La pente mesurée est compensée à par une vis micrométrique. Cette mesure est effectuée sur une distance d'environ 1 cm et ce à trois endroits différents de l'échantillon espacés de 3 mm afin de vérifier l'homogénéité de l'épaisseur du dépôt.

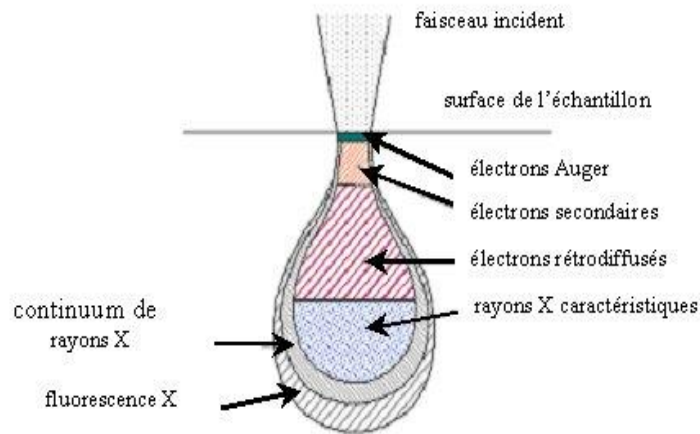
### II.B.1.iii *Microscope électronique à balayage (MEB)*

#### II.B.1.iii.a *Principe général*

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil permettant d'analyser la morphologie d'un matériau en focalisant un faisceau d'électrons primaires émis par un filament à effet de champ sur un échantillon et d'en balayer la surface. Un écran permet de visualiser la surface de l'échantillon à l'aide d'un détecteur qui capte les électrons secondaires émis par le matériau et permet ainsi de reconstituer une image pixel par pixel. Cette technique permet ainsi de cartographier la surface de l'échantillon, à l'aide du mode SE (secondary electrons). Il permet de travailler dans des conditions de qualité avec un grossissement de 50 000, soit la taille d'un objet d'environ 200 nm de diamètre. Lorsque la surface présente une différence de topologie, le nombre d'électrons secondaires récoltés par le détecteur sera différent. Il en résultera la présence de zones claires et sombres formant le contraste lors de l'imagerie. Au cours de nos études, un microscope « XL 30S-FEG » de la société Philips a été utilisé. Le pouvoir de résolution (qui est la capacité à distinguer deux points très proches) de ce microscope nous permet d'observer des objets ayant l'ordre de grandeur de la centaine de nanomètres.

Selon la théorie de l'interaction rayonnement-matière il existe une poire de diffusion (figure II-11) où toutes les interactions sont possibles (élastiques et inélastiques). La résolution d'un microscope est liée au type d'interaction que l'on observe mais aussi à d'autres paramètres tels la dimension du faisceau incident ou encore l'énergie des électrons incidents.





*Figure II-11 : Schéma illustrant la poire d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et la surface de l'échantillon*

Le MEB offre la possibilité de varier les conditions de travail car il est possible de changer la tension d'accélération du faisceau (cette tension peut varier de 1 à 30 kV). L'utilisation d'une tension d'accélération basse permet de réduire la profondeur d'émission des électrons secondaires et ainsi favoriser la résolution topologique. Cependant, la focalisation du faisceau est indépendante de la tension d'accélération. La variation de la taille du spot du faisceau permet d'obtenir une meilleure résolution lorsque des images sont effectuées. Lors de nos études par imagerie le spot 3 (sonde 8 nm) a été utilisé majoritairement et la tension d'accélération utilisée était de 5 kV en général. Toutefois avant d'utiliser les réglages adéquats, il est nécessaire de placer l'échantillon dans de bonnes conditions pour pouvoir effectuer des mesures exploitables. Les échantillons sont collés sur un porte-échantillon qui est placé dans l'enceinte du MEB. Cette enceinte est alors mise sous vide par une pompe à diffusion d'huile afin d'atteindre un vide limite de  $10^{-6}$  mbar. L'alignement du faisceau est réalisé par une pièce polaire constituée de lentilles magnétiques et permettant de régler les paramètres liés à l'astigmatisme et la mise au point du faisceau. Il est à noter l'importance majeure des échantillons pendant une analyse d'imagerie. En effet, les échantillons isolants (silicium ou verre) sont sujets à une accumulation de charges qui perturbe grandement la qualité des images. De même l'utilisation d'échantillons magnétiques peut poser problème lorsque le microscope est utilisé dans le mode UHR décrit dans le paragraphe suivant.



### II.B.1.iii.b *Le mode UHR*

Le microscope utilisé lors de nos analyses peut fonctionner dans d'autres modes permettant d'effectuer de l'imagerie ultra haute résolution (mode UHR) mais aussi d'effectuer une analyse chimique du matériau (mode BSE, électrons rétrodiffusés). Dans le mode UHR un champ magnétique est appliqué, il permet d'augmenter le nombre d'électrons collectés et d'obtenir un meilleur rendement. Ce mode permet d'obtenir des images avec qualité supérieure à celles réalisées avec le mode SE comme le montre la figure II-12.

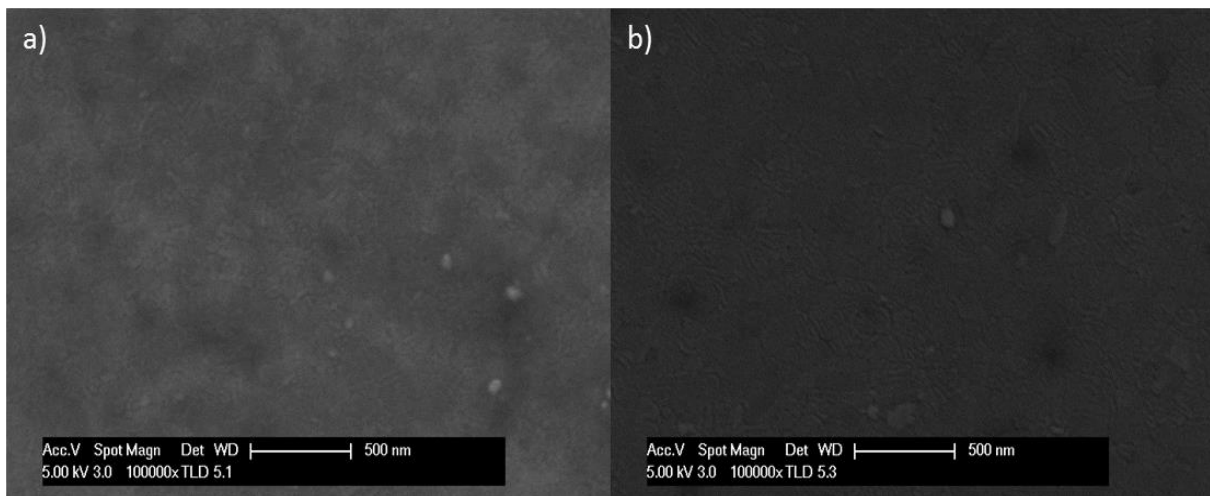


Figure II-12 : Morphologie de surface de films minces de  $VO_2$  observées en mode SE (a) et en mode UHR (b)

### II.B.1.iii.c *Le mode EDS*

Le fonctionnement général du mode EDS est basé sur celui du MEB dans le mode SE en dehors du fait que ce ne sont pas les électrons secondaires qui sont analysés mais les photons X émis par le matériau irradié. Le détecteur employé permet de tracer un spectre représentant l'intensité des pics en fonction de leur énergie. Il permet alors de remonter à la composition chimique de surface du matériau. Les photons X sont émis par cascade électronique lorsqu'un électron primaire vient frapper un électron d'un niveau de cœur du matériau, un électron d'un niveau supérieur viendra combler le niveau de cœur par désexcitation, émettant un photon X à une longueur caractéristique de l'atome qui sera capté par un détecteur. Ce phénomène étant probabiliste, il dépend du numéro atomique de l'atome. Plus ce numéro est faible et plus la probabilité d'émission d'un photon X est faible. C'est pour cette raison que la quantification

des éléments légers ( $Z < 11$ ) est moins précise que pour des éléments plus lourds [6]. Lors de nos analyses, la tension d'accélération du faisceau a été augmentée à 30 kV afin d'exciter les niveaux de cœur de l'atome de vanadium. Le protocole de mesure de composition lors de nos analyses est systématiquement effectué de la manière suivante : deux mesures sont effectuées à un même endroit de l'échantillon (généralement au milieu de l'échantillon), ensuite deux séries de mesures supplémentaires sont effectuées dans deux coins différents de l'échantillon. Nous avons ensuite réalisé une moyenne de ces six mesures afin d'obtenir une composition moyenne de la composition chimique de notre revêtement.

#### II.B.1.iv *Microscopie électronique en transmission (MET)*

Le microscope électronique en transmission (MET) est un puissant outil de caractérisation permettant d'étudier la microstructure d'un matériau en focalisant à l'aide de lentilles un faisceau d'électrons avec une forte tension d'accélération (200 kV) dans une colonne sous vide secondaire sur un échantillon de très faible épaisseur (typiquement inférieure à 100 nm). Une lame mince est généralement utilisée comme support après que l'échantillon ait été gratté avec une pointe diamant, les débris issus de cette opération sont ensuite déposés sur la lame mince où ils seront analysés. Après interaction entre le faisceau incident et l'échantillon, deux types de faisceaux sont obtenus, le faisceau transmis et les faisceaux diffractés par l'échantillon. Ce qui va permettre d'obtenir différents types d'images.

Le mode champ clair s'obtient en ajustant un diaphragme sous l'échantillon. Il permet de sélectionner uniquement la partie transmise du faisceau et d'éliminer toute la contribution due à la diffraction, donnant une projection de l'image qu'il ne reste plus qu'à agrandir. L'image obtenue sera alors uniquement formée à partir des électrons non diffusés. Cette image est alors claire, ce qui n'a pas été transmis apparaît en sombre sur l'image.

Le mode champ sombre s'obtient en ajustant un diaphragme après l'échantillon, permettant ainsi de sélectionner un des faisceaux diffractés et de retirer le reste des contributions. L'image obtenue sera alors sombre et ce qui apparaîtra en clair sur l'image sera uniquement dû à la contribution du faisceau diffracté sélectionné.

Il est aussi possible de projeter la figure de diffraction des électrons qui se forme dans le plan image de la lentille sur l'écran du microscope pour étudier la structure de l'échantillon,

en mesurant les distances inter atomiques et les angles correspondant à la coupe de l'espace réciproque, sur la figure de diffraction.

Il est également possible de réaliser de l'analyse chimique en collectant les rayons X caractéristiques émis par l'échantillon (EDS). Lors de nos travaux pour réaliser ces analyses, une sonde minimale de 7 nm a été utilisée. Le microscope utilisé lors de nos travaux est un MET CM200 Philips.

#### **II.B.1.v      *Profils en profondeur par spectrométrie de masse à des ions secondaires (SIMS)***

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse permettant de sonder un matériau afin d'en étudier la composition chimique. Cette technique de caractérisation consiste à focaliser un faisceau incident d'ions primaires lourds via une différence de potentiel dans une colonne sous vide (dans notre cas du césium), afin de bombarder la surface d'un échantillon et de la pulvériser pour étudier les ions secondaires émis par celle-ci. Ces ions secondaires sont ensuite collectés et analysés à l'aide d'un spectromètre de masse afin de déterminer la composition chimique de la surface détruite. Un profil de composition en fonction de la profondeur de pénétration du faisceau d'ions incidents est ainsi obtenu avec une bonne résolution [7]. L'ensemble de cette analyse est réalisé sous vide secondaire via l'utilisation de pompes turbomoléculaires. L'appareil utilisé lors de ces analyses est un « IMS 7F SIMS » de la société Cameca.

#### **II.B.1.vi      *Spectrométrie de photoémission X (XPS)***

La spectrométrie de photoémission X (XPS) est une technique d'analyse chimique qui permet de connaître de manière qualitative l'environnement chimique d'un élément et son degré d'oxydation. Cette technique de caractérisation est particulièrement adaptée pour l'analyse de l'extrême surface d'un matériau donné et présente donc un intérêt majeur pour l'étude des couches minces dont l'épaisseur est relativement faible. En effet, la profondeur sondée en XPS est généralement de quelques nanomètres. L'analyse se déroule avec le protocole suivant : un faisceau incident monochromatique de photons X primaires est émis

par une source (canon à électrons muni d'une anticathode d'Al avec la radiation  $K\alpha$  d'une énergie de 1 786,6 eV) d'énergie  $h\nu$ , l'interaction de ce faisceau avec le matériau à analyser peut conduire à l'absorption d'un photon qui entraîne finalement l'éjection d'un électron des niveaux de cœur. L'énergie du photoélectron émis ( $E_{cinétique}$ ) est fonction de l'énergie de liaison de l'électron de cœur ( $E_{liaison}$ ) et du travail de sortie ( $W$ ) selon l'équation II-4 :

$$E_{liaison} = h\nu - E_{cinétique} - W \quad (II-4)$$

L'électron de cœur est alors émis avec une énergie cinétique ( $E_{cinétique}$ ) caractéristique de l'élément analysé. Il est ensuite collecté dans un spectromètre composé de deux hémisphères qui ne va tenir compte que des électrons secondaires émis avec une longueur d'onde donnée. Ces électrons passent ensuite dans un multiplicateur de type Channeltron® puis sont analysés par un système d'acquisition, ce qui permet d'obtenir au final un spectre en énergie pour matériau analysé (voir figure II-13).

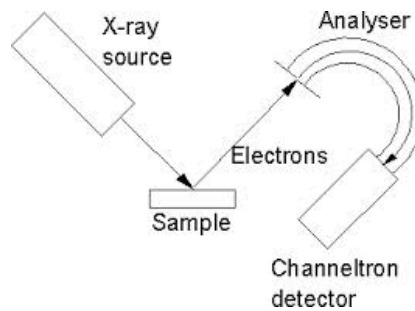


Figure II-13 : Schéma du dispositif d'analyse XPS

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé la technique XPS pour déterminer le degré d'oxydation des atomes de vanadium dans les films d'oxydes. Pour chaque échantillon étudié, la profondeur analysée est comprise entre 5 et 10 nm et le temps d'acquisition des spectres est de 6 min.

### II.B.1.vii *Spectrométrie Raman*

La spectrométrie Raman est une technique de caractérisation qui permet de remonter aux modes de vibration ou d'élongation d'un système donné lorsqu'il est soumis à un faisceau de

lumière. Concrètement, un faisceau incident de lumière monochromatique est focalisé sur un matériau et interagit avec le réseau cristallin (ou la molécule) qui le constitue. Un décalage de la longueur d'onde des faisceaux diffusés par le matériau est alors observé (diffusion inélastique Raman). Cette modification de la longueur d'onde est due aux particules virtuelles de vibration de réseau que sont les phonons. Deux phénomènes sont alors possibles lorsque le matériau est soumis à un photon primaire comme le montre la figure II-14. Un phonon peut être créé dans un premier cas lors de la relaxation du réseau en plus de la diffusion du photon secondaire (création d'un phonon virtuel : phénomène de Stokes). Le second cas étant lorsque le réseau est déjà dans un état excité et crée un faisceau secondaire avec une énergie supérieure à celle du faisceau primaire (destruction d'un phonon virtuel : phénomène anti-Stokes).

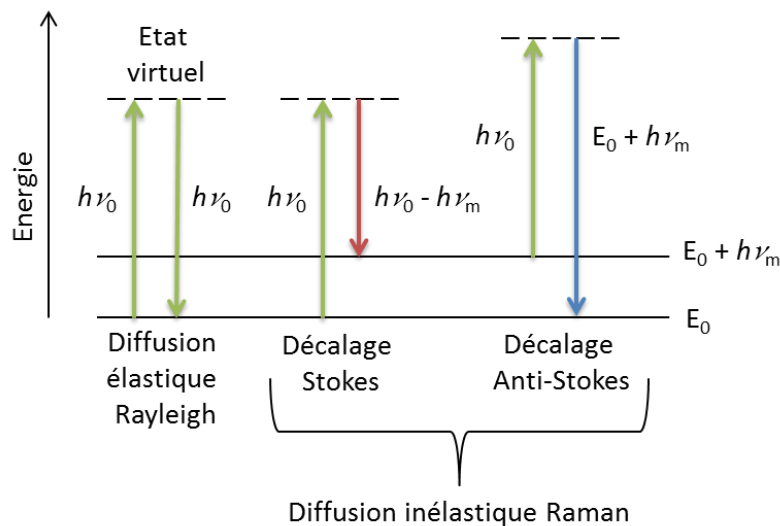


Figure II-14 : Schéma de principe de la diffusion Raman

Dans notre cas, l'appareil de mesures Raman utilisé est un spectromètre Raman commercialisé par la société Horiba Jobin-Yvon de type LabRAM HR. La longueur d'onde du faisceau laser incident était fixée à 532 nm. Compte tenu de la stabilité thermique des films d'oxydes de vanadium sous le faisceau, aucun filtre permettant de diminuer la puissance laser incidente (30 mW) n'a été employé. Nous n'avons pas réalisé de mesures en température ni utilisé de polarisation du faisceau particulière lors de ces analyses. Les spectres Raman ont été obtenus à la suite de cinq accumulations successives de 30 s.

## II.B.2 Analyses en température des propriétés optiques et électriques en température des films minces de VO<sub>2</sub>

### II.B.2.i Études des propriétés optiques en température dans le domaine visible-proche infrarouge par spectrophotométrie

Les propriétés optiques de couches minces de VO<sub>2</sub> ont été analysées par l'utilisation de deux spectromètres spécialement dédiés à l'étude de gammes spectrales précises. Un spectromètre « Cary 5 000 » de la société Varian a été utilisé pour les analyses dans la gamme spectrale visible-proche infrarouge (longueurs d'ondes comprises entre 0,4 et 0,8 μm pour le domaine visible et de 0,8 à 3 μm pour le domaine proche IR). Ce spectromètre a été uniquement utilisé pour effectuer des mesures de transmittance. L'intérêt de l'étude dans le domaine visible-PIR est d'estimer le gap optique de nos films d'oxydes de vanadium qui se situe autour de 0,67 eV [8]. Les mesures de transmittance sont effectuées en configuration faisceau double dont le schéma de principe est présenté figure II-15.

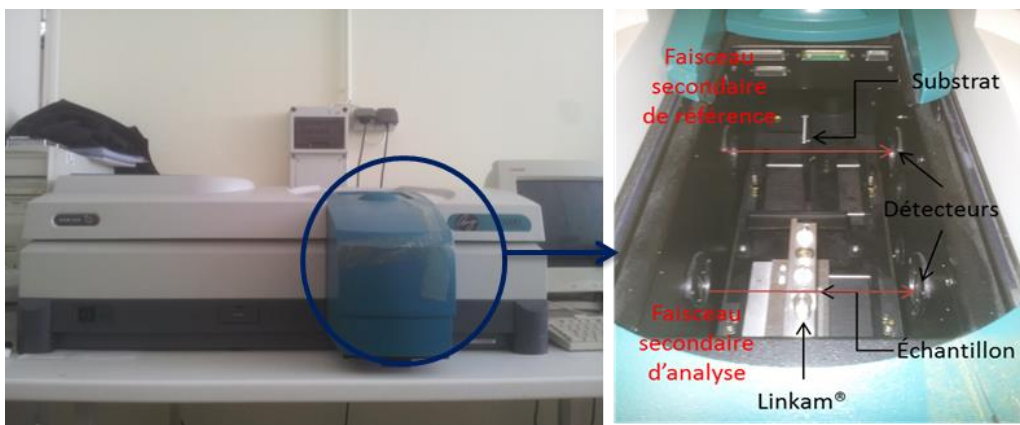


Figure II-15 : Présentation et montage du spectromètre UV-visible-proche infrarouge « Cary 5 000 » en configuration double faisceau

Dans ce mode de fonctionnement, le faisceau primaire créé par la lampe est séparé en deux faisceaux secondaires par une lame séparatrice et qui sont dirigés en parallèle vers les deux détecteurs du spectromètre. Le premier faisceau secondaire est focalisé vers un substrat disposé dans une cellule chauffante Linkam®, percée en son centre, afin de permettre au faisceau d'être capté par le premier détecteur. Le second faisceau secondaire est focalisé, quant à lui, vers la référence. Cette référence correspond également à un substrat, disposé sur

un support noir, percé lui-aussi par un trou d'un diamètre similaire à celui du dispositif Linkam®, permettant au faisceau d'arriver au second détecteur. Chaque partie transmise par deux faisceaux secondaires est alors analysée par un détecteur et l'appareil effectue la différence entre les deux faisceaux transmis afin d'obtenir la courbe de transmittance du substrat notée  $Tr_s$  pour une longueur d'onde donnée. Cette mesure permet d'obtenir la ligne de base. La mesure de transmittance pour une longueur donnée d'un substrat recouvert par un film, notée  $Tr_b$ , est obtenue après remplacement du substrat disposé sur la cellule Linkam® par un substrat recouvert du film mince. La mesure de transmittance du film seul pour une longueur d'onde donnée est notée  $Tr$ , elle est obtenue en appliquant la formule suivante :

$$Tr = \frac{Tr_t}{\sqrt{Tr_s}} \quad (\text{II-5})$$

Les mesures de transmittance étant réalisées en température, il a été nécessaire de s'équiper d'un dispositif permettant de chauffer l'échantillon mais également de le refroidir. C'est pour cette raison qu'une cellule chauffante « HFS600E » de la société Linkam a été utilisée. Cette cellule est équipée d'une platine chauffante sur laquelle l'échantillon est fixé et d'un circuit d'eau assurant son refroidissement. Cet appareil est illustré figure II-16 et permet de travailler à des températures allant jusqu'à 600 °C. Pour les analyses, une lame de verre a été utilisée afin de réaliser la ligne de base.



Figure II-16 : Dispositif Linkam®

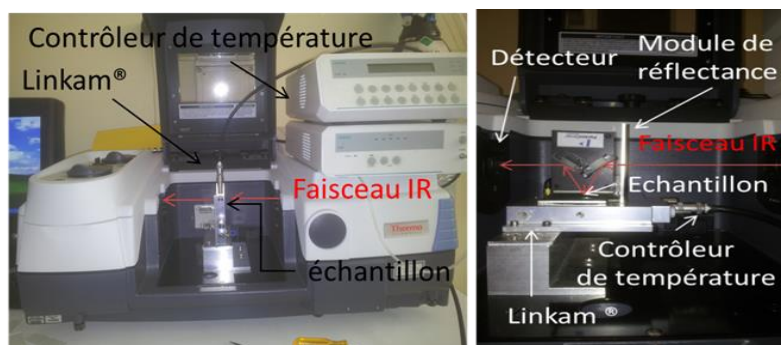
### II.B.2.ii *Analyses des propriétés optiques en température dans le domaine infrarouge par spectrométrie FTIR*

Pour effectuer les analyses dans le domaine infrarouge (proche et moyen, gamme de longueurs d'ondes comprises entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$ ), un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) « NICOLET 6 700 » de la société Thermo Scientific a été utilisé, à la fois



pour des mesures de transmittance mais aussi pour des mesures de réflectance. L'analyse des propriétés optiques des films minces de VO<sub>2</sub> dans le domaine infrarouge a été principalement entreprise pour étudier l'effet thermochrome de ce matériau en fonction de la température en utilisant la cellule chauffante Linkam®.

Cet appareil permet également de mettre en évidence les modes de vibrations des liaisons atomiques dans VO<sub>2</sub> (notamment les liaisons V-O). Ces derniers sont obtenus en effectuant des mesures de réflectance avec l'aide d'un dispositif composé de deux miroirs permettant de dévier le faisceau incident vers l'échantillon, une partie de ce faisceau traverse l'échantillon, une autre partie est absorbée et enfin une dernière partie est réfléchi vers un second miroir qui transmet le faisceau réfléchi par l'échantillon vers le détecteur (voir figure II-17). Pour les mesures de réflectance, nous avons systématiquement acquis un spectre de référence du substrat (Si, Al ou verre) qui a ensuite servi de référence pour l'analyse du substrat revêtu. Il en a été de même pour les mesures de transmittance où cette fois l'appareil est dans une configuration classique, à savoir qu'un faisceau incident traverse l'échantillon et seule la partie transmise est analysée (figure II-17). Lorsque les mesures ont été effectuées en température avec le dispositif chauffant Linkam®, une référence a été systématiquement enregistrée pour chaque température avant l'analyse d'un échantillon.



*Figure II-17 : Montages du spectromètre FTIR pour les mesures en température de transmittance et de réflectance*

### II.B.2.iii *Études des propriétés électriques en température par mesures 4 pointes*

Des mesures de résistance ont été réalisées afin d'étudier les propriétés électriques en température des couches minces de VO<sub>2</sub>. Un appareil 4 pointes a été utilisé afin d'effectuer



ces mesures. Pour ce faire, l'échantillon est disposé sur le dispositif Linkam® permettant de chauffer l'échantillon, 4 pointes métalliques en tungstène sont alors alignées et mises en contact avec la surface de l'échantillon, ce contact est assuré par de la laque d'argent. Un courant est ensuite appliqué entre les deux pointes externes du système par un générateur « Keithley 237 » et un multimètre « Keithley 2 700 » mesure alors la tension entre les deux pointes internes (figure II-18). Quatre intensités différentes sont appliquées par le générateur et permettent ainsi d'obtenir une mesure de la résistance moyenne du film pour une température donnée.

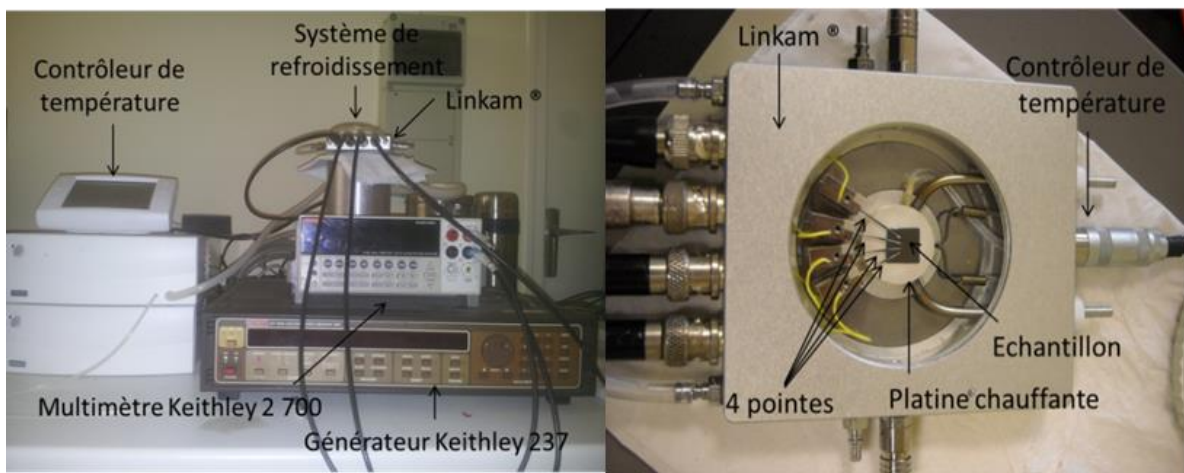


Figure II-18 : Schéma du montage pour la méthode de mesure 4 pointes de la résistance d'un échantillon positionné sur le dispositif chauffant Linkam®

Toutefois, pour déterminer la résistivité de la couche déposée en fonction de la température, il est nécessaire de passer par une étape supplémentaire. Un appareil de mesure 4 pointes de la société Jandel est utilisé afin d'obtenir la valeur de la résistance du film à température ambiante par la méthode de Van der Pauw. Les 4 pointes sont disposées dans les coins d'un carré de 1 mm de côté lors de l'application de cette méthode, ce qui permet de garantir une parfaite symétrie des pointes lors de la mesure de la résistance. L'appareil de mesure Jandel étant relié au générateur de courant et au voltmètre utilisé précédemment. Nous pouvons ensuite remonter à la valeur de résistivité  $\rho$  du film à température ambiante en appliquant la formule suivante :

$$\rho = 4,532. e. \frac{U}{I} \quad (\text{II-6})$$

Où  $e$  est l'épaisseur du film (en cm),

$U$  : la tension mesurée entre les deux pointes internes,

$I$  : le courant appliqué entre les deux pointes externes,

4,532 est un facteur de forme propre à l'appareil de mesure.

La valeur de la résistivité en fonction de la température est obtenue en faisant l'hypothèse que la pente de la courbe de résistance est identique à la pente de la courbe de résistivité. Le point obtenu à température ambiante via l'appareil Jandel pour la mesure de résistivité nous permet alors d'obtenir la valeur de la résistivité en fonction de la température.

## II.C Conclusions

Ce chapitre a permis dans sa première partie de revenir sur les aspects fondamentaux de la pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Ce procédé d'élaboration étant celui utilisé pour la croissance de nos films minces de  $\text{VO}_2$ . Notre enceinte de dépôt dans sa configuration initiale et actuelle a également été présentée.

Dans une seconde partie les différentes méthodes de caractérisation ont été présentées. Ces techniques expérimentales étant consacrées à l'étude de la structure cristalline du matériau, à sa morphologie de surface ou encore sa composition chimique. Les outils permettant d'étudier les propriétés optiques et électriques en température des revêtements synthétisés ont aussi été présentés.

Le chapitre III qui suit est consacré dans son ensemble à l'étude de la structure, de la morphologie de surface et à la composition chimique des films minces de  $\text{VO}_2$  synthétisés à température ambiante et haute température via l'utilisation du porte-substrat chauffant.

Références bibliographiques :

[1] : A. Billard et F. Perry, « Pulvérisation cathodique magnétron », *Technique de l'ingénieur*, n°. 1654, (2005)

[2] : F. Capon, « Elaboration en couches minces et caractérisations de matériaux de type RNiO<sub>3</sub> pour applications thermochromes », Thèse de l'Université du Maine, Le Mans, 2003

[3] : A. Anders, « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching », *Thin Solid Films*, vol. 518, (2010), p. 4087-4090

[4] : M. Jullien, « Synthèse et caractérisation de films minces d'oxydes pour le développement d'un système électrochrome " tout céramique" », Thèse de l'Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2011

[5] : N. Tranvouez, « Elaboration et caractérisation de films minces de cuprate de lanthane », Thèse de l'Université de Lorraine, Nancy, 2012

[6] : F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, EDP Sciences

[7] : A. Richardt et I. Richardt, *Les évaporations sous vide*, édition IN FINE

[8] : C. Petit, « Transition semi-conducteur/métal de couches minces de VO<sub>2</sub> : corrélation entre la microstructure et les propriétés optiques », Thèse de Université Denis Diderot, Paris VII, 1999





**Chapitre III. Caractérisation  
structurale de films minces de VO<sub>2</sub>  
synthétisés par pulvérisation  
cathodique magnétron**



## Chapitre III.      **Caractérisation structurale de films minces de VO<sub>2</sub> synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron**

Ce troisième chapitre sera majoritairement consacré aux procédés d'élaboration de films minces de dioxyde de vanadium synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. L'étude de la structure cristalline de ces films minces sera réalisée par diffraction des rayons X. Leurs morphologies de surface seront également analysées par microscopie électronique à balayage.

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous intéresserons tout d'abord aux revêtements synthétisés à température ambiante où les problèmes liés à l'obtention d'une phase pure de VO<sub>2</sub> seront exposés. L'influence de divers paramètres expérimentaux sera également étudiée, notamment celle portant sur le débit d'oxygène. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous focaliserons sur l'étude des dépôts de couches minces de VO<sub>2</sub> réalisées à haute température via l'utilisation d'un porte-substrat chauffant. Là encore, nous étudierons l'aspect purement procédé, puis la structure cristalline des films et enfin leurs morphologies de surface. Enfin dans une troisième partie, les analyses réalisées par spectroscopie Raman et par XPS de films monophasés et biphasés de type VO<sub>2</sub> et VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> seront détaillées.

### III.A Dépôts et caractérisations de films minces de VO<sub>2</sub> à température ambiante et influence des paramètres expérimentaux

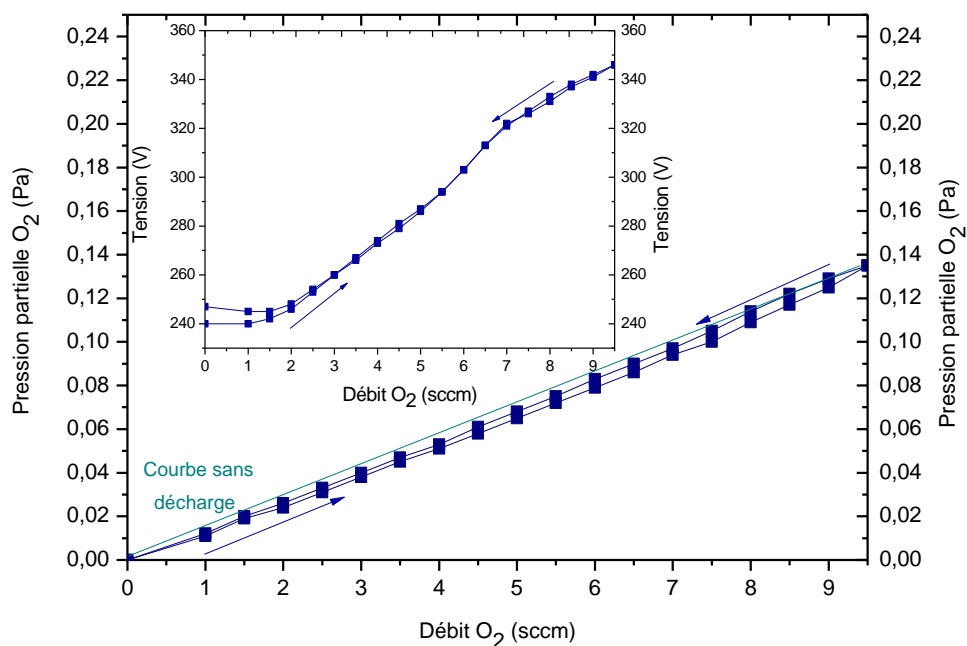
#### III.A.1 Synthèses et caractérisations de films minces d'oxydes de vanadium en fonction du débit d'oxygène

##### III.A.1.i *Étude du procédé de dépôt et de l'homogénéité de films minces synthétisés à température ambiante*

Nous avons débuté nos travaux sur les dépôts de couches minces de VO<sub>2</sub> à température ambiante par une analyse du procédé de pulvérisation d'une cible de vanadium métallique en conditions réactives dans le but initial de définir les limites des domaines RPE et RPC du système vanadium-oxygène. La distance cible-substrat a été fixée à 7 cm car une valeur inférieure n'a pas permis de garantir la stabilité du plasma. Avant tout dépôt, les substrats sont



systématiquement décapés par un générateur RF pendant 5 min avec une puissance de 200 W dans une atmosphère uniquement composée d'argon. Le débit d'argon utilisé lors de cette étude est de 100 sccm. Un plasma est ensuite amorcé par un générateur DC pulsé qui est réglé avec une intensité de 1A. Afin de tracer les courbes d'évolution de la tension cible et de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit de ce gaz (figure III-1), le débit d'oxygène est augmenté de 0 à 9,5 sccm avec un pas de 0,5 sccm. Chaque mesure est relevée après un temps d'attente de 5 min. Une fois à 9,5 sccm, le débit est diminué jusqu'à 0 sccm, toujours en respectant le même pas et le même temps d'attente.



*Figure III-1 : Courbes de pression partielle en oxygène et de tension cible en fonction du débit d'oxygène introduit dans l'enceinte pour une intensité de 1 A à température ambiante*

Les courbes de pression partielle en oxygène et de tension en fonction du débit d'oxygène introduit dans l'enceinte mettent en évidence l'absence d'une zone d'instabilité qui permettrait de délimiter clairement les régimes de pulvérisation élémentaire et de composé. L'évolution de ces courbes est pratiquement linéaire sur toute la gamme de débits d'oxygène introduits dans l'enceinte. Dans la plupart des systèmes, l'existence d'une hystérésis permet de rendre compte d'un domaine d'instabilité entre le régime RPE et le régime RPC du fait de

l'effet Getter. Dans le cas du vanadium, pour les conditions de décharge étudiées, ce métal semble avoir une faible réactivité avec l'oxygène à température ambiante et aucune hausse abrupte de la pression dans l'enceinte ou de la tension n'est observée de manière manifeste. Ce qui se traduit par une absence de domaine d'instabilité et donc d'hystérésis pour le système V-O. Même pour une intensité appliquée plus élevée (1,5 A) aucune zone d'instabilité n'est observée.

Le système V-O présente de nombreux composés définis qui rendent délicat la détermination des différents régimes de pulvérisation. Ce type de comportement a déjà été observé pour d'autres systèmes comme lors de la pulvérisation réactive du cuivre [1]. Pour le système Cu-O, les courbes de pression partielle en fonction du débit d'oxygène et les diffractogrammes des rayons X associés sont présentées sur la figure III-2.

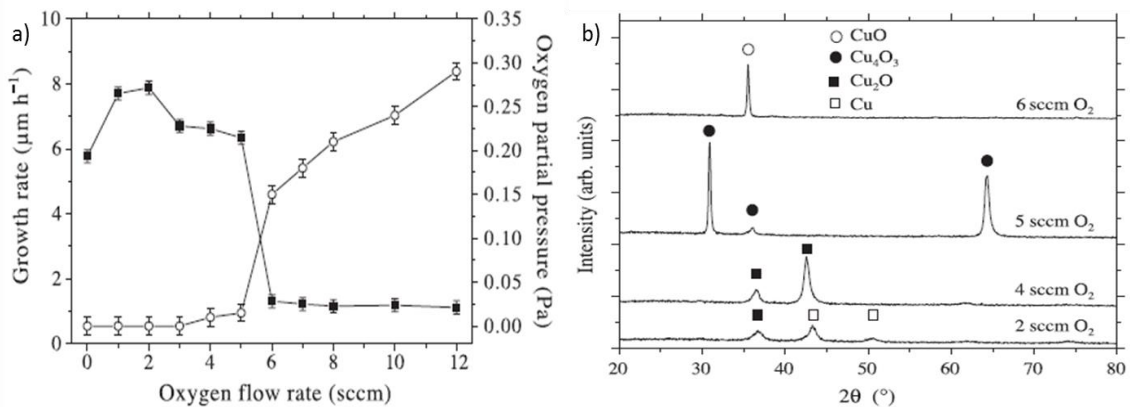
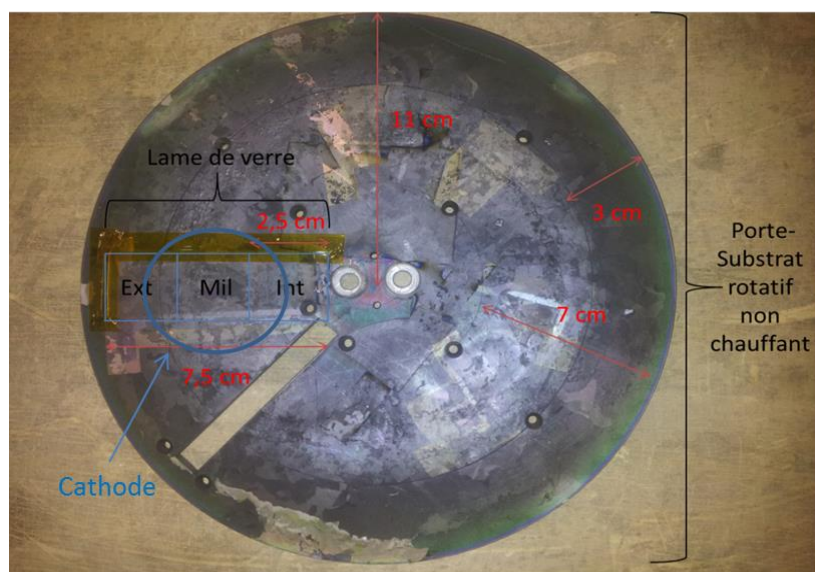


Figure III-2 : Courbes de vitesse de dépôt et de pression partielle en  $\text{O}_2$  en fonction du débit d' $\text{O}_2$  introduit dans l'enceinte (a) et diffractogrammes des rayons X de films minces d'oxydes de cuivre en fonction du débit d' $\text{O}_2$  (b) [1]

Dans le système Cu-O, nous pouvons constater que pour un débit d' $\text{O}_2$  de 2 sccm, l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  commence à être synthétisé alors que le système est manifestement dans le régime de pulvérisation élémentaire si l'on se fie à la figure III-2<sup>a</sup>). Lorsque le débit d'oxygène est de 5 sccm, une nouvelle phase de stœchiométrie  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  est cristallisée. Enfin, pour des débits d' $\text{O}_2$  supérieurs à 6 sccm, seule la phase CuO est présente. Cette phase étant l'oxyde de cuivre le plus stable chimiquement, le système Cu-O est considéré en régime RPC uniquement lorsque cette phase est cristallisée. En l'absence de phase CuO cristallisée, le système Cu-O est donc considéré en régime de pulvérisation élémentaire.

Dans le cas du système V-O, il n'a pas été possible d'entreprendre la même étude pour déterminer la position des différents régimes de pulvérisation. Les films d'oxydes de vanadium sont en effet amorphes aux rayons X et comme nous le verrons par la suite, le recuit de ces films dans l'air ambiant conduit à leur cristallisation partielle, mais aussi à leur oxydation. C'est pourquoi, il n'a pas été possible de déterminer par des méthodes simples le débit d'oxygène où la phase  $V_2O_5$  apparaît.

Pour estimer la zone d'homogénéité des films d'oxyde de vanadium dans notre réacteur, des substrats de verre ont été disposés sur le porte-substrat rotatif comme le montre la figure III-3.



*Figure III-3 : Schéma du positionnement du substrat sur le porte-substrat rotatif non chauffant*

Les lames de verre de dimension  $76 \times 26 \text{ mm}^2$  ont été fractionnées en trois zones distinctes (extérieure, milieu et intérieure). Les paramètres de dépôt utilisés sont les suivants : une intensité appliquée par un générateur DC pulsé de 1 A, une fréquence de 50 kHz, un temps-off de  $5 \mu\text{s}$ . Le débit d' $O_2$  introduit dans l'enceinte a été ajusté à 4 sccm et le débit d'Ar à 100 sccm. La pression de travail a été mesurée à 1,2 Pa avec un temps de dépôt de 30 min. Ces paramètres de dépôts entraînent la formation d'une couche mince d'oxyde de vanadium amorphe d'une épaisseur comprise entre 200 et 320 nm environ en fonction de la disposition des trois échantillons sur le porte-substrat. Ces trois zones ont ensuite été analysées par

diffraction des rayons X après une étape de recuit sous air dans un four durant deux heures à 330 °C, température à partir de laquelle les films cristallisent. Les diffractogrammes de ces trois zones sont présentés sur la figure III-4 ci-dessous.

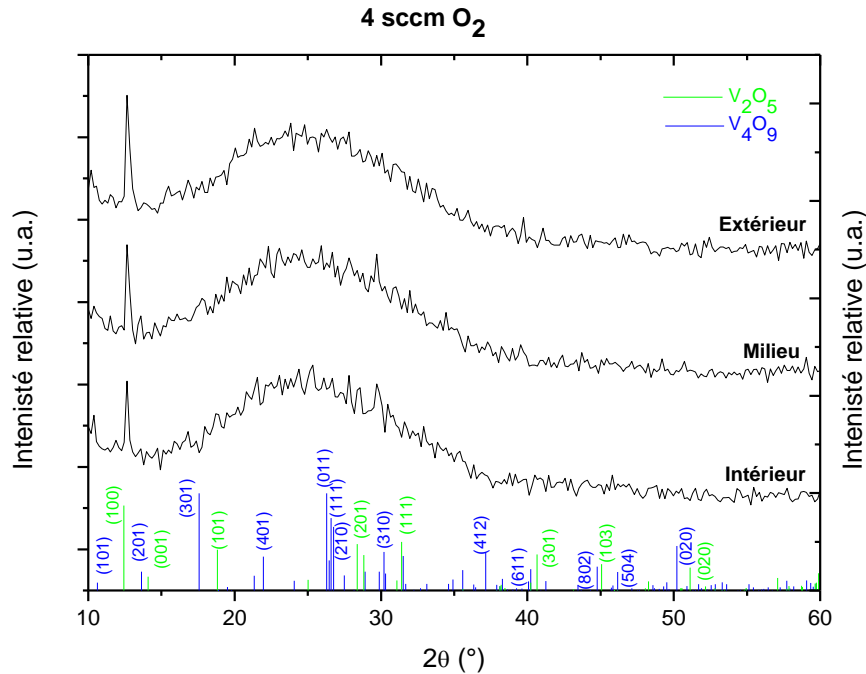


Figure III-4 : Diffractogrammes des rayons X des trois échantillons de lame de verre comme décrit sur la figure III-3 revêtus d'un film mince d'oxydes de vanadium après un recuit sous air durant deux heures à la température de 330 °C (débit d'O<sub>2</sub> de 4 sccm)

On observe que pour les trois positions de l'échantillon sur le porte-substrat, le pic correspondant aux plans (100) de la phase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est systématiquement observé. L'intensité de ce pic est légèrement plus importante pour l'échantillon externe. De plus, pour les zones « milieu » et « intérieur » des pics de faible intensité vers 10,4 et 29,8 ° pourraient traduire la présence d'une phase de stœchiométrie V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Ces deux pics correspondant respectivement aux plans (101) et (310) de cette phase.

Pour confirmer les résultats précédents, nous avons réalisé la même étude en abaissant le débit d'oxygène de 4 à 3 sccm. L'optimisation de ce paramètre fait l'objet d'une étude détaillée dans le paragraphe suivant. Les diffractogrammes montrent la présence d'une phase VO<sub>2</sub> pour ce débit d'O<sub>2</sub> dans deux zones de la lame de verre (voir la figure III-5 ci-dessous).

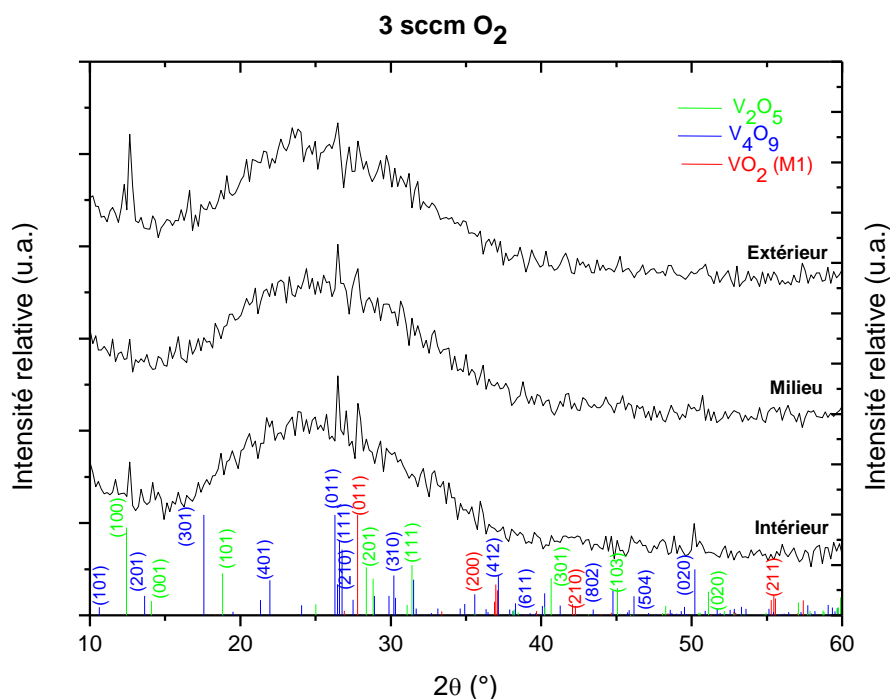


Figure III-5 : Diffractogrammes des rayons X des trois échantillons de lame de verre comme décrit sur la figure III-3 revêtus d'un film mince d'oxydes de vanadium après un recuit sous air durant deux heures à la température de 330 °C (débit d'O<sub>2</sub> de 3 sccm)

La phase souhaitée VO<sub>2</sub> peut être détectée sur ces diffractogrammes par la présence du pic (011) vers 27,8 °. Des pics de diffraction qui appartiennent à des phases plus riches en oxygène sont également observés. Il s'agit des phases V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (fiche JCPDS 04-007-0884) pour les échantillons annotés « intérieur » et « milieu » et de la phase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (fiche JCPDS 01-073-9431) pour l'échantillon annoté « extérieur ». Toutefois la phase VO<sub>2</sub> monoclinique (fiche JCPDS 04-003-2035) est aussi présente sur les échantillons « intérieur » et « milieu ». La bosse de diffusion que l'on observe entre 20 et 30 ° est due au caractère amorphe de la lame de verre. Le tableau III-1 récapitule les différentes phases cristallisées en fonction de la position de l'échantillon sur le porte-substrat chauffant pour un débit d'oxygène de 3 sccm.

Zones	Intérieur	Milieu	Extérieur
Phases cristallisées	VO <sub>2</sub> +V <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	VO <sub>2</sub> +V <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +V <sub>4</sub> O <sub>9</sub>

Tableau III-1 : Récapitulatif des différentes phases cristallisées en fonction de la position de l'échantillon sur le porte-substrat pour un débit d'O<sub>2</sub> de 3 sccm

Pour les deux débits d'oxygène testés, les films élaborés dans la zone « extérieur » sont plus riches en oxygène que ceux élaborés dans les zones « intérieur » et « milieu ». Cette différence de répartition des phases cristallisées en fonction de la position sur le porte-substrat peut s'expliquer par la distribution spatiale du flux de métal qui a généralement la forme d'une ellipse dont l'axe est centré sur la cible et donc sur la zone « milieu » du porte-substrat (cf. chapitre II).

Les zones « intérieur » et « extérieur » sont décalées par rapport à l'axe de cette ellipse, la quantité d'atomes pulvérisés reçus est moindre du fait d'un trajet plus important ainsi que d'un nombre plus important de collisions entre les atomes pulvérisés et les atomes d'Ar. Cette différence liée à la distribution spatiale en fonction de la position provoque le dépôt d'un film avec une épaisseur inhomogène. Il faut tenir compte également de la rotation du porte substrat qui permet dans certaines conditions de conserver une épaisseur constante dans la zone « milieu + intérieur » [2].

Pour mesurer l'évolution de l'épaisseur de nos films, nous avons utilisé un profilomètre tactile. Les épaisseurs mesurées en fonction de la position de l'échantillon ont été reportées sur la figure III-6, toujours pour un temps de dépôt de 30 min. Le positionnement relatif de la cible par rapport à l'axe du porte-substrat non chauffant a également été ajouté.

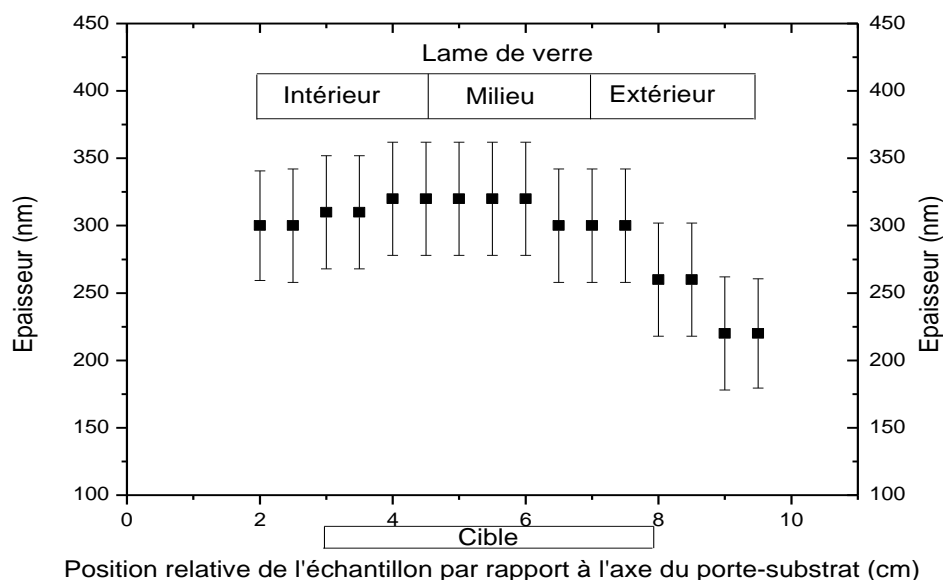


Figure III-6 : Épaisseurs des films minces d'oxydes de vanadium en fonction de la position du substrat sur le porte-substrat non chauffant comme décrit sur la figure III-3

Si on compare l'épaisseur avec les phases observées, nous sommes en présence de  $\text{VO}_2 + \text{V}_4\text{O}_9$  lorsque l'épaisseur du film est plus importante (zones « milieu » et « intérieur ») et pour un film de plus faible épaisseur, seule la phase  $\text{V}_2\text{O}_5$  est observable (zone « extérieur »). Il semble donc que l'incorporation d'oxygène constaté lors des recuits soit à l'origine de la présence de la phase  $\text{V}_2\text{O}_5$ . En effet la couche étant plus fine dans la région « extérieur », elle est forcément plus riche en oxyde (en considérant une distribution homogène de l'oxygène dans le réacteur) et elle s'oxyde plus fortement lors du recuit. Le phénomène d'oxydation des films pendant l'étape de recuit sera étudié plus en détail dans la partie III.A.1.iii.

Compte tenu de l'ensemble de nos résultats sur l'homogénéité des films synthétisés, les échantillons seront uniquement disposés dans une zone globale correspondant à « milieu + intérieur » pour les futures analyses effectuées à température ambiante.

### III.A.1.ii *Dépôts et recuits ex situ des films minces d'oxydes de vanadium*

Les dépôts de films minces d'oxydes de vanadium ont tous été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Le débit d' $\text{O}_2$  a d'abord été fixé à 3 sccm pour un débit d'Ar de 100 sccm. Les dépôts réalisés à température ambiante sont systématiquement amorphes comme le montre la figure III-7 qui présente un diffractogramme d'un film brut de dépôt.

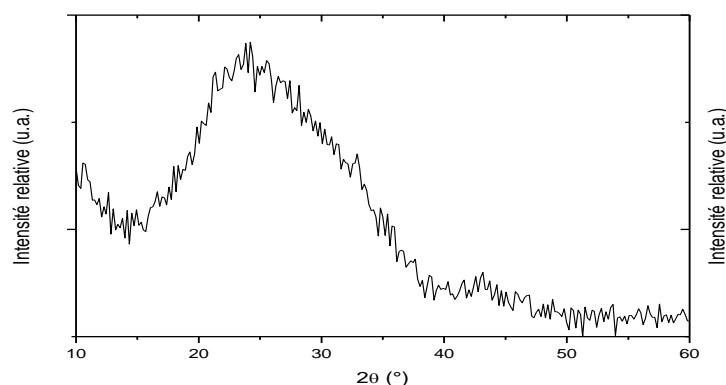


Figure III-7 : Diffractogramme des rayons X d'un film mince d'oxyde de vanadium amorphe synthétisé à température ambiante sans traitement thermique postérieur

Il a donc été nécessaire de continuer nos travaux par une étude qui porte sur la température de recuit afin de cristalliser les films. Les paramètres expérimentaux utilisés lors de cette étude sont répertoriés dans le tableau III-2 et la durée de recuit des films amorphes synthétisés a été fixée à deux heures. Les résultats obtenus par analyses DRX pour différentes températures sont présentés sur la figure III-8.

Intensité (A)	Débit O <sub>2</sub> (sccm)	Débit Ar (sccm)	Pression (Pa)	Épaisseur (nm)	Temps de dépôt (min)
1	3	100	1,2	300	30

Tableau III-2 : Paramètres de dépôt d'une couche mince d'oxydes de vanadium amorphe à température ambiante

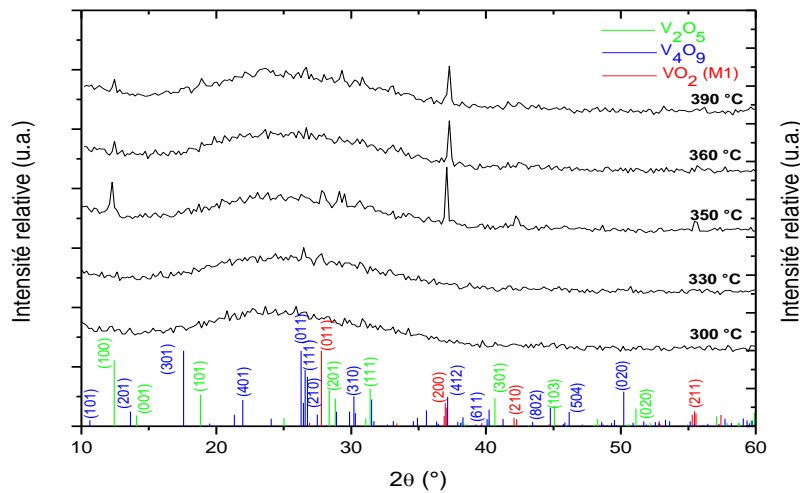


Figure III-8 : Diffractogrammes des rayons X de films minces d'oxydes de vanadium après recuit dans un four sous air durant deux heures pour différentes températures

Les analyses DRX montrent que pour une température de recuit de 300 °C, les films restent amorphes et ne commencent à cristalliser qu'à partir de 330 °C. Pour une température de recuit supérieure ou égale à 360 °C, la phase VO<sub>2</sub> n'est pas présente mais on détecte les phases V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. La température nécessaire pour cristalliser faiblement VO<sub>2</sub> est de 330 ou de 350 °C mais la figure III-8 met également en lumière un résultat important : il n'est pas possible d'obtenir un film de VO<sub>2</sub> pur par la méthode employée ici. Le dioxyde de vanadium est systématiquement présent dans un film contenant également des phases plus riches en



oxygène comme  $V_2O_5$  et  $V_4O_9$ . Concernant  $VO_2$ , on remarque la croissance des pics de diffractions (200), (210) et (221) à 350 °C, pour cette température de recuit, le film présente une orientation préférentielle dans la direction [100] si l'on se fie aux intensités relatives des pics de diffraction (200), (210) et (221). Le pic (200) ayant notamment une intensité relative supérieure au pic (011) dont l'intensité relative est la plus élevée selon la fiche JCPDS. Nous pouvons d'ailleurs remarquer que le pic de diffraction (200) situé à l'angle de 37,09 ° est décalé à un angle de 37,2 ° pour une température de 360 °C. À cette position, ce pic ne peut être attribué qu'au pic de diffraction (412) de la phase  $V_4O_9$ , preuve que la phase  $VO_2$  disparaît totalement à cette température. Ce point est également confirmé par la diminution de l'intensité du pic de diffraction (210) de  $VO_2$  pour une température de recuit de 360 °C. Pour les futurs dépôts, nous avons donc utilisé cette température de recuit de 350 °C.

Maintenant que la température de recuit est fixée, nous avons cherché à optimiser le débit d'oxygène du dépôt que nous avons fixé à 3 sccm [3]. On espère ainsi s'affranchir de la croissance de la phase  $V_4O_9$  lors de la synthèse de  $VO_2$  qui mène à la formation d'un système biphasé  $VO_2+V_4O_9$ . Lors de cette étude, les conditions de travail sont demeurées inchangées par rapport à celles exposées précédemment, seul le débit d'oxygène introduit durant le dépôt a été modifié et les films ont donc été recuits à la température de 350 °C durant deux heures. La figure III-9 expose les résultats obtenus par DRX après recuit.

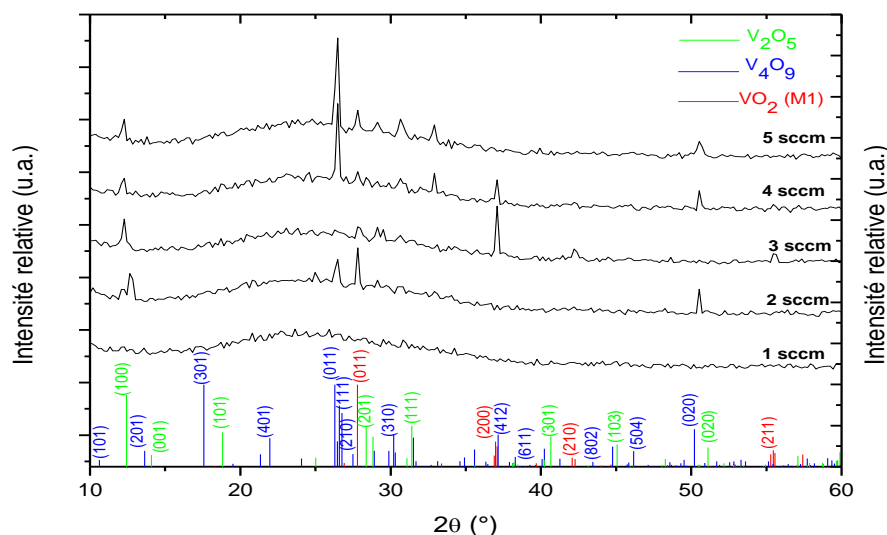


Figure III-9 : Diffractogrammes des rayons X de films minces d'oxydes de vanadium synthétisés pour différents débits d' $O_2$  après un recuit sous air durant deux heures à 350 °C

Pour un débit d'oxygène inférieur à 2 sccm, les films sont amorphes. Pour les débits supérieurs, les diagrammes de diffraction montrent la présence de phases cristallines mais il n'a pas été possible d'obtenir des films constitués uniquement de dioxyde de vanadium. Des phases parasites sur-stœchiométriques en oxygène, telles les phases  $V_2O_5$  et  $V_4O_9$ , sont systématiquement cristallisées en plus de la phase  $VO_2$  lorsque le débit d'oxygène est supérieur ou égal à 2 sccm. Cette valeur de 2 sccm est optimale pour obtenir une phase de  $VO_2$  du fait de l'intensité élevée du pic (011). Les autres pics de diffraction de la phase  $VO_2$  sont absents pour un débit d'oxygène de 2 sccm mais ils n'apparaissent que lorsque le débit augmente. Ainsi, à partir de 3 sccm les pics (200), (210) et (221) sont observables, de même qu'une augmentation des intensités relatives des pics de diffraction des phases parasites  $V_2O_5$  et  $V_4O_9$ . Pour un débit supérieur à 4 sccm, nous pouvons constater une diminution des intensités relatives des pics de diffraction de la phase  $VO_2$ , voire leur disparition, notamment pour les pics (210) et (221).

Après divers essais pour obtenir une phase pure de  $VO_2$  utilisant un recuit sous air dans le processus, il est apparu que le contrôle de la température de recuit et du débit d'oxygène ne permet pas de s'affranchir de la présence de phases parasites. Le recuit étant effectué sous air, il est probable qu'une oxydation du matériau se produise durant cette étape, empêchant ainsi la cristallisation d'une phase pure de  $VO_2$ . Nous allons discuter de cette hypothèse dans la partie suivante.

### **III.A.1.iii Profils de composition en profondeur réalisés par SIMS de films minces d'oxydes de vanadium et étude de la température de cristallisation**

Afin de valider l'hypothèse sur la possible oxydation du matériau durant l'étape de recuit sous air, un profil de composition en profondeur réalisé par SIMS a été effectué sur un substrat de verre revêtu d'un film mince amorphe d'oxyde de vanadium ainsi que sur un échantillon cristallisé ayant subi l'étape de recuit. Ces deux films ont été synthétisés simultanément dans un même dépôt et pour un débit d' $O_2$  fixé à 3 sccm. La surface des deux échantillons analysés correspond à quelques  $mm^2$  environ et les deux analyses ont été effectuées avec des réglages identiques. Pour les deux échantillons, un profil de composition en oxygène a été réalisé avec un même temps d'acquisition (voir figure III-10).

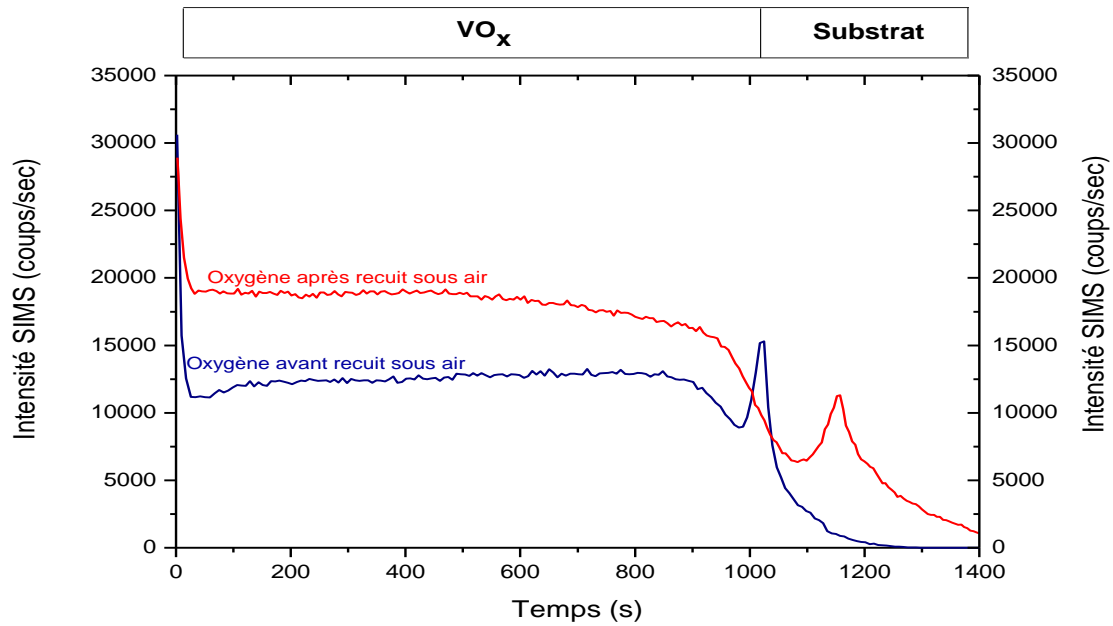


Figure III-10 : Profils de composition en oxygène réalisés sur deux échantillons avant et après un recuit sous air durant deux heures à une température de 350 °C

Le film brut de dépôt présente un profil en oxygène constant sur toute son épaisseur, ce qui signifie que la composition en oxygène du film est constante. En revanche, après recuit un profil de distribution de l'oxygène est mis en évidence (la surface est plus riche en oxygène que la zone proche de l'interface). Par ailleurs, la composition en oxygène est supérieure à celle obtenue sur le film brut d'élaboration. Ces deux résultats nous permettent d'affirmer que pendant l'étape de recuit sous air, de l'oxygène diffuse au sein du film mince d'oxyde de vanadium.

Nous avons vu précédemment que la modification de paramètres, tels que le débit d'oxygène ou la température de recuit, ne permettent pas la synthèse d'une phase pure de VO<sub>2</sub>. Compte tenu des résultats SIMS, il apparaît que l'incorporation d'oxygène est difficilement maîtrisable par la voie que nous avons choisie. En effet, la teneur finale en oxygène des films recuits dépend de la diffusion de l'oxygène durant le traitement thermique. Le gradient d'oxygène permet ainsi d'expliquer la présence simultanée dans les diffractogrammes des phases V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec la phase VO<sub>2</sub>. Nos observations rejoignent celles obtenues dans la littérature par S. Chen [4] et S.B. Wang [5] sur le fait qu'obtenir une

phase pure de VO<sub>2</sub> par un procédé nécessitant un recuit *ex situ* sous air n'est pas réalisable du fait de l'absence de contrôle sur le paramètre critique qu'est l'oxygène.

Afin de mesurer les températures de formation des oxydes de vanadium et surtout de comprendre les différentes étapes qui régissent la cristallisation de nos films, nous avons étudié la cinétique de cristallisation d'un oxyde de vanadium amorphe. Ces travaux ont été réalisés en mode rasant à l'aide d'un diffractomètre équipé d'une platine chauffante sous atmosphère ambiante dans une gamme de températures comprises entre 280 et 400 °C, avec un pas de 10 °C, chaque diffractogramme ayant un temps d'acquisition de 1 heure. Ces analyses ayant été réalisées avec une anti-cathode au cobalt, il est nécessaire de préciser que les positions des pics ne peuvent pas être directement comparées avec celles des diffractogrammes précédents obtenus à l'aide d'une anti-cathode de cuivre. Les résultats sont présentés sur la figure III-11.

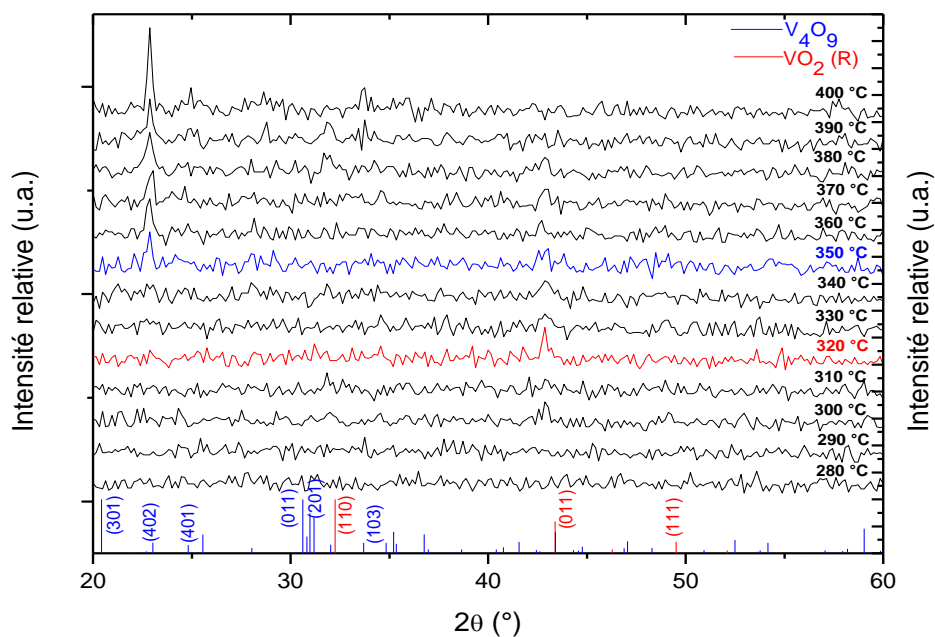


Figure III-11 : Diffractogrammes des rayons X de films minces d'oxydes de vanadium à différentes températures

La figure III-11 montre qu'il est nécessaire d'atteindre la température de 320 °C pour observer la cristallisation de phase métallique VO<sub>2</sub>(R) si l'on se réfère au début de croissance du pic (011). Cette température de 320 °C est supérieure à la température de cristallisation habituelle du dioxyde de vanadium. Nous reviendrons dans la partie III.A.2.iii sur les raisons de cet écart de température de cristallisation qui est habituellement de 300 °C selon la littérature. Lorsque la température atteint 350 °C, la croissance du pic de diffraction (402) qui appartient à la phase V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> est alors constatée. L'intensité de ce pic ne cesse d'augmenter pour des températures supérieures alors que les intensités des pics de diffraction qui appartiennent à la phase VO<sub>2</sub> (R) se réduisent progressivement jusqu'à devenir nulles lorsque la température atteint 400 °C. Ce qui est sans doute le signe de l'oxydation progressive de l'extrême surface de la couche mince au cours du temps. Pour des températures de plus en plus élevées, l'oxygène peut ainsi diffuser au travers de l'ensemble du film et l'oxyder totalement. L'apport d'oxygène qui provient de cette oxydation entraîne une augmentation de la stœchiométrie en oxygène dans le film et provoque la cristallisation d'une phase V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> au dépend de la phase VO<sub>2</sub> qui disparaît progressivement. Nous pouvons aussi remarquer que l'ensemble des pics cristallisés pour les deux phases sont décalés aux petits angles par rapport à leurs positions théoriques prévues par les fiches JCPDS. Cet effet est dû à la dilatation de la maille des différentes phases sous l'effet de la température.

Afin de cristalliser une phase de VO<sub>2</sub> pure, deux solutions distinctes ont été mises en œuvre. La première solution consiste à inhiber l'oxydation du film mince d'oxydes de vanadium lors du recuit de cristallisation sous air par le dépôt d'une barrière de diffusion de silice. L'étape de recuit ne servirait alors qu'à apporter l'énergie nécessaire pour cristalliser le revêtement.

Une seconde solution est de s'affranchir de l'étape de recuit en cristallisant *in situ* une phase pure VO<sub>2</sub> pendant sa croissance à l'aide d'un porte-substrat chauffant. Nous traiterons séparément ces deux solutions dans les paragraphes III.A.2 et III.B.1.

### III.A.2 Dépôt d'une barrière de diffusion de SiO<sub>2</sub> à température ambiante et caractérisation du bicouche VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>2</sup>

#### III.A.2.i *Dépôts et recuits ex situ du bicouche VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à température ambiante*

Afin de pallier au problème d'oxydation du film mince amorphe d'oxydes de vanadium durant le recuit, une solution originale qui consiste à déposer une barrière de diffusion sur la couche mince d'oxyde de vanadium a été mise en œuvre. Cependant, ces matériaux doivent répondre à un certain cahier des charges. Comme le procédé industriel mis en place par l'entreprise Viessmann pour l'élaboration de panneaux solaires comprend une couche de SiO<sub>2</sub>, nous avons naturellement choisi de tester ce matériau en tant que barrière de diffusion de l'oxygène lors du recuit de cristallisation. Cette couche de silice a été déposée par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, à température ambiante, à partir d'une cible de silicium avec les paramètres de dépôt présentés dans le tableau III-3 :

	Intensité (A)	Fréquence (kHz)	Distance cible- substrat (cm)	Débit O <sub>2</sub> (sccm)	Débit Ar (sccm)	Pression (Pa)	Épaisseur (nm)	Temps de dépôt (min)
SiO <sub>2</sub>	0,5	150	8	3,5	30	0,5	20	4

*Tableau III-3 : Paramètres de dépôt d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> à température ambiante*

Comme pour les dépôts réalisés sans couche de silice, une étude portant sur l'influence du débit d'O<sub>2</sub> sur les phases d'oxydes de vanadium cristallisées a été effectuée. Les films ont été recuits sous air pendant deux heures à une température de 350 °C. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure III-12.

---

<sup>2</sup> Dorénavant, nous utiliserons la notation VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> afin de désigner une phase cristallisée VO<sub>2</sub> revêtue d'une couche de SiO<sub>2</sub> déposée sur un substrat de verre

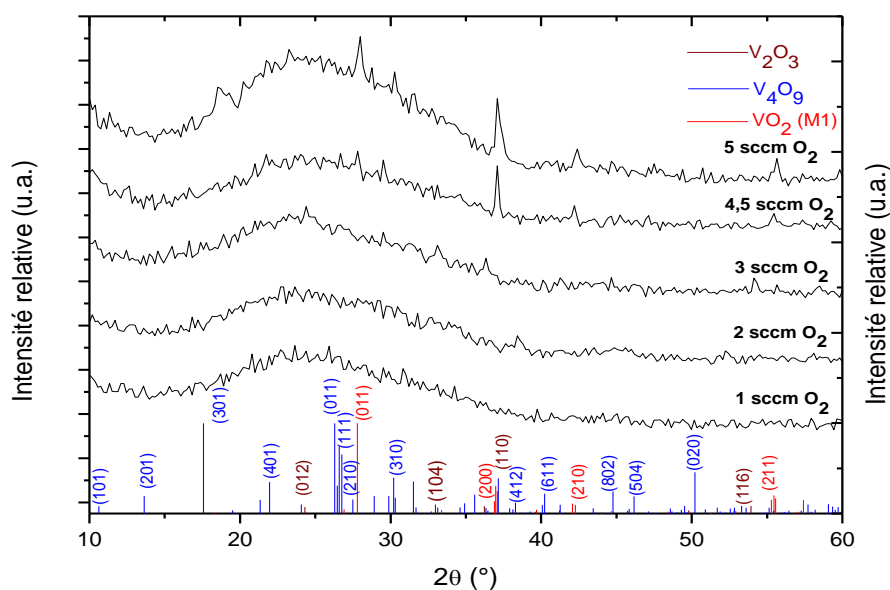


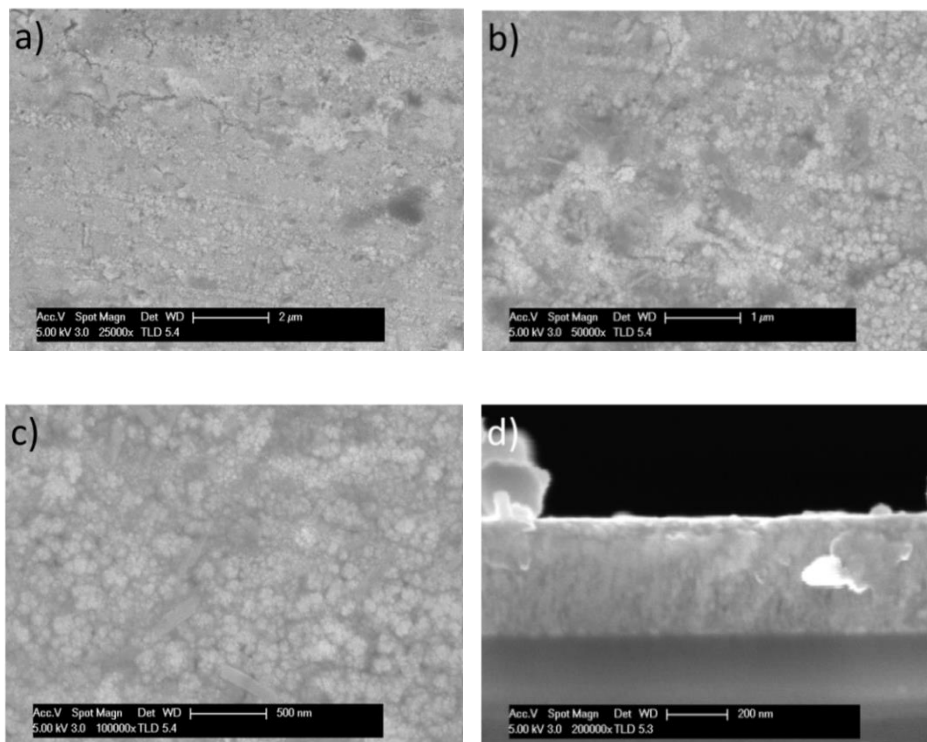
Figure III-12 : Diffractogrammes des rayons X de la phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisée sur un substrat de verre pour différents débits d'oxygène introduits dans l'enceinte durant le dépôt après un recuit sous air durant deux heures à la température de  $350\text{ }^\circ\text{C}$

Pour un débit optimal de 2 sccm utilisé précédemment, seule une phase faiblement cristallisée proche de VO (angle à  $38,4\text{ }^\circ$ ) pourrait être obtenue tandis que pour un débit inférieur de 1 sccm, le film reste amorphe. Pour un débit d' $\text{O}_2$  de 3 sccm, utilisé précédemment permettant d'obtenir une phase de  $\text{VO}_2$  orientée ainsi que des phases parasites sur-stœchiométriques en oxygène, seule une phase  $\text{V}_2\text{O}_3$  pourrait être formée. L'apparition des pics de diffractions (012), (104), (110) et (116) aux angles de  $24,3$ ,  $33$ ,  $36,2$  et  $54,9\text{ }^\circ$ , malgré leurs faibles intensités relatives, correspondent à ceux de la fiche JCPDS 00-034-0187. Nous obtenons donc une phase sous-stœchiométrique en présence de la couche barrière. Ce résultat est logique puisque nous avons montré qu'en absence de couche barrière, de l'oxygène diffusait dans le film durant l'étape de recuit. En revanche, pour un débit d' $\text{O}_2$  correspondant à 4,5 sccm une phase pure de  $\text{VO}_2$  orientée dans la direction [100] a finalement été obtenue. À notre connaissance, le procédé développé ici pour d'obtenir une phase  $\text{VO}_2$  est inédit par rapport à la littérature. En ce qui concerne l'orientation préférentielle, elle avait déjà été observée sur les films déposés sans barrière de silice. Enfin, pour un débit de 5 sccm, un film biphasé composé des phases  $\text{VO}_2$  et  $\text{V}_4\text{O}_9$  est obtenu. Le diffractogramme réalisé à 4,5

sccm d'oxygène qui correspond à une phase pure de VO<sub>2</sub> a permis de calculer une taille moyenne de grains de 47 ± 10 nm via la formule de Scherrer.

### III.A.2.ii *Analyses de la morphologie du bicouche VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> par MEB*

La morphologie de surface du bicouche VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> synthétisé à température ambiante et cristallisé après recuit a été observée par MEB en utilisant le mode haute résolution, les micrographies obtenues sont présentées figure III-13.



*Figure III-13 : Micrographies de la morphologie de surface (a) (b) (c) et coupe transverse (d) de la phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> réalisée sur substrat de verre après recuit sous air à la température de 350 °C durant deux heures*

Suite au recuit, le film ne présente ni trous ni craquelures et sa morphologie de surface montre un aspect granulaire où les grains prennent une forme arrondie et boursouflée, appelée habituellement « chou-fleur ». Ce type de morphologie est généralement observé dans la littérature sur les films de VO<sub>2</sub> cristallisés et recuits *ex situ* [6] [7]. Pour faciliter l'observation



en section transverse, nous avons doublé l'épaisseur standard de nos films pour atteindre 400 nm. Cela nous a ainsi permis de mettre en évidence la microstructure dense du matériau. Il est assez délicat de caractériser le type de croissance des films à partir de la figure III-13<sup>d</sup>). Une tendance à la croissance colonnaire pourrait tout de même être déduite de cette figure. Ce type de morphologie a aussi été observé sur un système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/SiO<sub>2</sub>.

### III.A.2.iii Étude de la cinétique de cristallisation et proposition d'un mode de croissance du bicouche VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

#### III.A.2.iii.a Détermination de la température de cristallisation du bicouche VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>:

Cette recherche s'inscrit dans un contexte industriel et par conséquent il a semblé indispensable de s'intéresser à la cinétique de cristallisation de VO<sub>2</sub> dans le bicouche VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> en l'absence de phases parasites. Cette étude a été effectuée via l'utilisation du diffractomètre en mode rasant équipé d'une platine chauffante et a permis de réaliser les diffractogrammes présentés sur la figure III-14. Pour cette expérience, un substrat de silicium a été revêtu d'une bicouche VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> amorphe. Le pic (110) de VO<sub>2</sub>(R) a été choisi, il apparaît sur la figure III-14<sup>a</sup>) ci-dessous à la température de 330 °C. L'étude de la cinétique consiste donc à sélectionner une zone centrée autour de ce pic (2θ entre 30 et 34°) et de scanner cette zone en quelques secondes toutes les 15 minutes (voir figure III-14<sup>b</sup>).

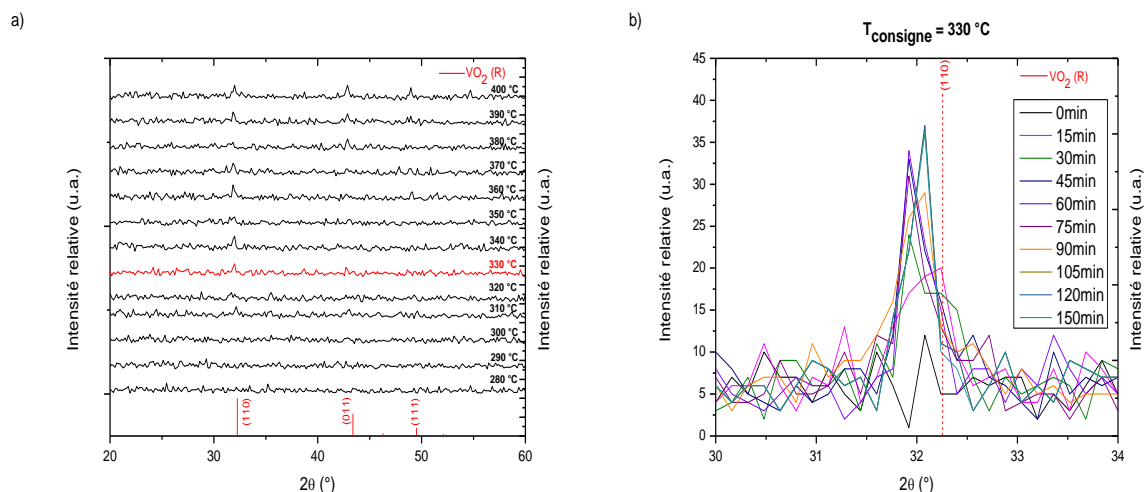


Figure III-14 : Étude de la température de cristallisation de la phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> par diffraction des rayons X (a) (b)

Nous pouvons constater que le matériau reste amorphe pour une gamme de températures inférieures à 330 °C. Or, le dioxyde de vanadium est connu pour cristalliser à une température inférieure (300 °C) [8]. L'écart entre ces deux températures est dû à la fois à la faible conductivité thermique du substrat de silicium (149 W/m/K) [9] et à l'étalonnage de la platine chauffante. En effet, l'échantillon n'est pas nécessairement à la température indiquée par le thermocouple. Cet étalonnage a été effectué à l'aide d'une caméra thermique en mesurant l'émissivité infrarouge de l'échantillon par rapport à un substrat de silicium recouvert d'une peinture noire. Il a permis de mesurer que pour une consigne de 330 °C, la température réelle de l'échantillon n'est que de 300 °C. La température de cristallisation que nous obtenons est donc bien 300 °C, ce qui est cohérent avec les valeurs de températures de cristallisations relevées dans la littérature.

La figure III-14<sup>b)</sup> montre un décalage des pics de diffractions vers les bas angles par rapport à leurs positions théoriques, qui est dû à la dilatation thermique de la maille de VO<sub>2</sub> sous l'effet de la chaleur. Il est à noter que pour un temps de recuit supérieur à 120 min, l'intensité relative du pic de diffraction reste constante. La phase est alors entièrement cristallisée.

### III.A.2.iii.b *Mode de croissance du bicouche VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>*

Afin de proposer un mode de croissance pour le dioxyde de vanadium, nous avons appliqué le modèle de germination de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) qui permet de décrire la théorie classique de germination d'une phase [10]. Ce modèle permet de rendre compte d'une part, de la germination des germes cristallins auquel est associé un taux de germination et d'autre part de la croissance des germes. Dans le modèle KJMA,  $x(t)$  représente la fraction volumique cristallisée d'un germe à un temps  $t$  avec une constante de vitesse  $k$  et est définie par l'expression suivante :

$$x(t) = 1 - e^{[-k.t]^n} \quad \text{(III-1)}$$

Dans cette équation,  $n$  représente l'exposant d'Avrami et permet d'obtenir des informations sur la dimensionnalité de la croissance de la phase (facteur noté  $d$ , égal à 1, 2 ou 3) ainsi que sur sa propagation (facteur noté  $m$ ) qui peut être interfaciale ( $m=1$ ) ou

diffusionnelle ( $m=2$ ). En fonction de la valeur de l'exposant d'Avrami, deux cas distincts de mécanismes de croissance sont alors possibles :

-Si  $n=d/m$ , alors la croissance de la phase s'effectue à partir de sites de germination saturés et la vitesse de germination est nulle pour  $t>0$ .

-Si  $n=d/(m+1)$ , alors la vitesse de germination est constante pour  $t>0$  et le processus de germination de phase est constant au cours du temps.

La figure III-15 rend compte de l'évolution de la fraction volumique cristallisée au cours du temps de la réaction de cristallisation de la phase VO<sub>2</sub>. Cette courbe a été réalisée à une température de consigne de 330 °C en intégrant l'aire du pic (110) étudié sur la figure III-14 et pour une valeur d'exposant d'Avrami égale à 2. Pour un temps de recuit de 31 min, la fraction volumique cristallisée atteint 50 % et il est nécessaire de recuire l'échantillon sur une durée de 97 min afin d'obtenir une transformation totale de la phase.

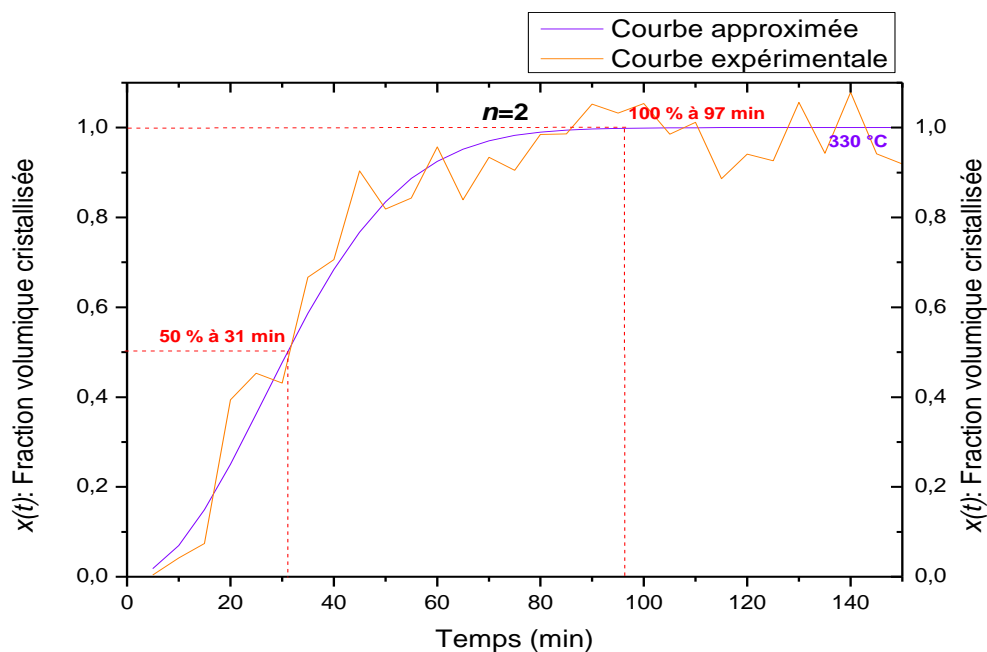


Figure III-15 : Fraction volumique cristallisée au cours du temps à une température de consigne de 330 °C et une valeur d'exposant d'Avrami égale à 2

La valeur de l'exposant d'Avrami renseigne sur le processus de croissance de la phase. Pour que  $n$  soit égal à 2, il faut nécessairement qu'il soit défini tel que  $n=d/m$ . Soit un

processus de croissance instantané à partir de germes saturés avec une vitesse de germination nulle. Il faut alors que  $d$  prenne nécessairement une valeur égale à 2 et  $m$  une valeur égale à 1. Ce qui nous permet de proposer un mécanisme de croissance bidimensionnel pour la phase VO<sub>2</sub> qui se produirait par une germination instantanée à l'interface film/substrat. L'aspect granulaire circulaire que l'on observe sur les micrographies MEB où les grains sont étalés tout le long de la surface est sans doute lié à ce mécanisme de croissance particulier.

Finalement, nous avons calculé l'énergie d'activation du processus de cristallisation ( $E_a$ ) pour le film d'oxyde de vanadium amorphe. Cette énergie correspond, pour un système donné, à la barrière de potentiel que doit franchir ce système afin de passer de l'état amorphe à l'état cristallin et peut être déduite du modèle d'Avrami en utilisant une loi d'Arrhenius telle que :

$$k = A. e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{III-2})$$

Une énergie d'activation de  $77 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour la réaction de cristallisation d'une phase amorphe de VO<sub>2</sub> a alors été obtenue après linéarisation de l'équation (III-2). Cette énergie d'activation a été déterminée à partir des courbes tracées pour les températures de 330, 340 et 350 °C. Cette valeur n'a toutefois pu être comparée avec celles d'autres auteurs, faute de littérature sur ce sujet.

## III.B Synthèses et caractérisations de films minces de VO<sub>2</sub> à haute température

### III.B.1 Étude de la synthèse de films minces de VO<sub>2</sub> en fonction des paramètres expérimentaux à haute température

#### III.B.1.i *Étude de l'homogénéité et du procédé de dépôts d'oxydes de vanadium synthétisés à haute température à l'aide d'un porte-substrat chauffant*

L'étude portant sur les dépôts de films minces de VO<sub>2</sub> synthétisés à haute température a nécessité un changement majeur au niveau de l'enceinte de dépôt avec l'installation d'un porte-substrat chauffant. Cet appareil permet de réaliser des dépôts en température jusqu'à 800 °C, le dispositif est relativement encombrant et par conséquent le volume de l'enceinte de dépôt s'en est trouvé légèrement réduit (voir figure II-4). Cet outil, nous offre la possibilité

d'étudier pendant le dépôt l'influence de la température sur la structure cristalline des films. Nous avons dans un premier temps conservé une pression de travail de 1,2 Pa et les débits d'O<sub>2</sub> et d'Ar à respectivement 4,5 et 100 sccm qui permettent d'élaborer habituellement une phase pure de VO<sub>2</sub> à l'aide de la barrière de SiO<sub>2</sub>.

Nos travaux à haute température ont débuté par une étude de l'homogénéité en épaisseur des films déposés suivant la méthode décrite dans la première partie de ce chapitre. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure III-16 où l'épaisseur du film en fonction de la position des substrats sur le porte-substrat chauffant est indiquée. Il est important de noter que cette étude a été effectuée avec une température de porte-substrat de 500 °C, nous justifierons du choix de cette température dans la partie III.B.1.ii.

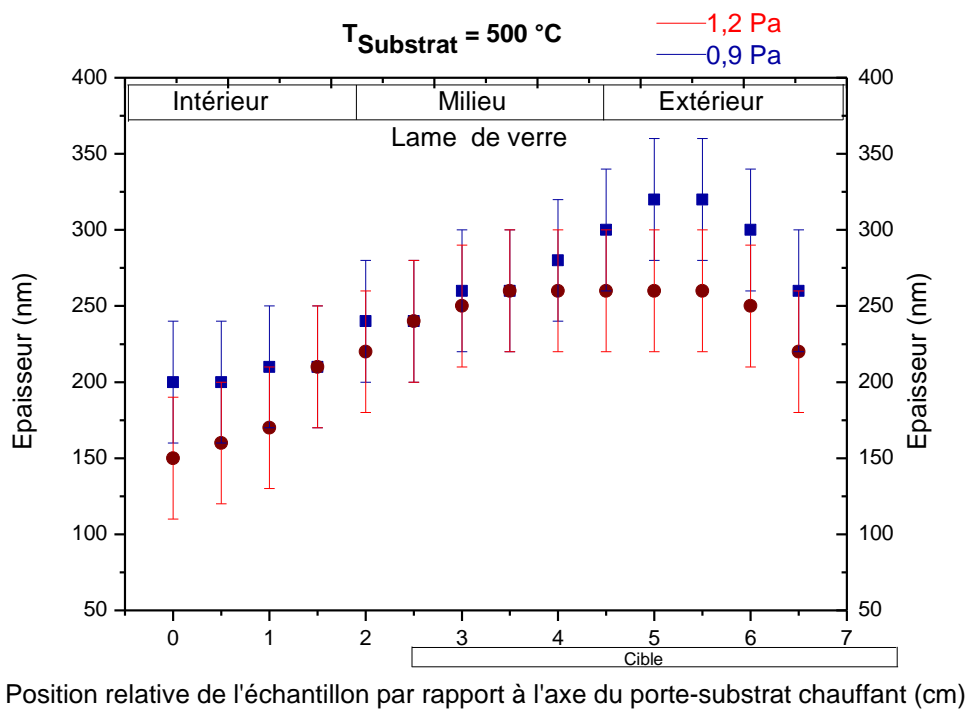


Figure III-16 : Épaisseurs des films en fonction de la position relative du substrat par rapport à l'axe du porte-substrat chauffant pour des pressions de travail de 0,9 et 1,2 Pa

La vitesse de dépôt du matériau à haute température avec les conditions habituelles (pression de travail de 1,2 Pa) s'est trouvée diminuée avec la nouvelle configuration de l'enceinte comme le montre la figure III-16. Pour 30 min de dépôt, une épaisseur de VO<sub>2</sub> de seulement 250 nm a été obtenue. Cette observation a justifié une modification du débit

d'argon de 100 à 60 sccm permettant ainsi d'obtenir une pression de travail de 0,9 Pa. Une réduction de la pression de travail permet de réduire le nombre de collisions entre les particules en augmentant leur libre parcours moyen, ce qui permet de retrouver une vitesse de dépôt similaire à celle obtenue à température ambiante. Pour rappel, un débit d'argon initial de 100 sccm conduit à des vitesses de dépôt de  $10 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  à température ambiante. Nous pouvons également constater que pour une pression de travail de 0,9 Pa, la zone d'homogénéité en épaisseur est plus étroite, ce phénomène est dû au fait que la loi d'émission des atomes pulvérisés se restreint lorsque la pression de travail diminue, tout en favorisant la vitesse de dépôt.

Du fait de ces observations, l'ensemble des analyses que nous avons ensuite effectuées ont été réalisées sur la zone réduite correspondant à la zone fragmentée « extérieur » des substrats avec une pression de travail de 0,9 Pa.

Une étude supplémentaire du processus de pulvérisation à haute température a été effectuée dans le but d'identifier plus distinctement la transition entre les domaines RPE et RPC du système V-O. La figure III-17 rassemble l'évolution de la pression partielle en oxygène avec le débit de ce gaz pour une température de porte-substrat de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

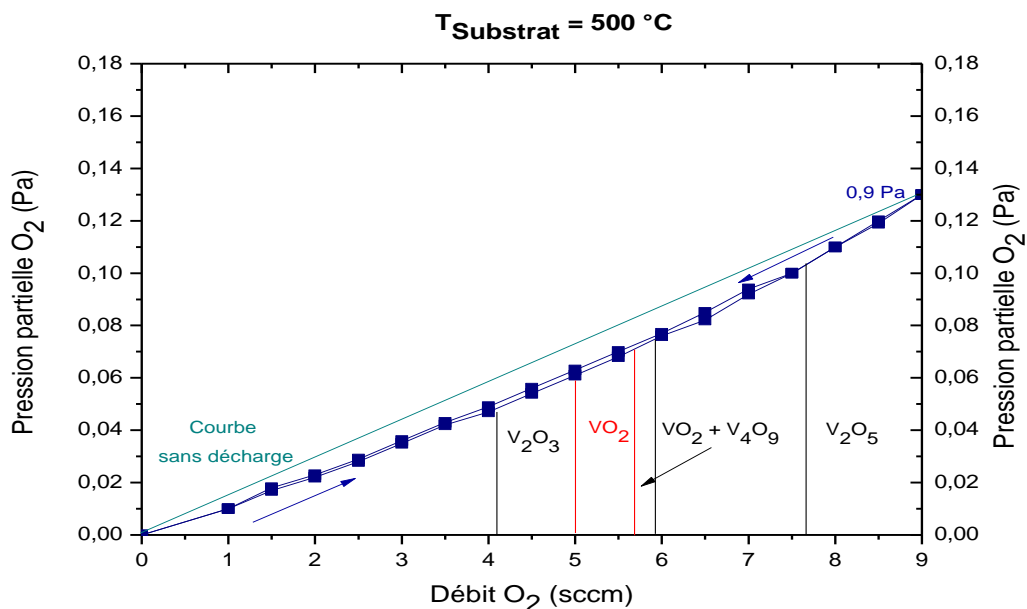


Figure III-17 : Étude de la pression partielle en oxygène en fonction du débit d'O<sub>2</sub> pour une température de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  et une pression de travail de 0,9 Pa et domaines de synthèse des différentes phases d'oxydes de vanadium obtenus après analyses DRX

Comme pour l'étude réalisée à température ambiante, aucune instabilité du système n'est observée quelle que soit la pression de travail utilisée, ce qui confirme la faible réactivité du vanadium avec l'oxygène. La cible de vanadium demeure alors dans le domaine RPE jusqu'à un débit d'O<sub>2</sub> de 7,6 sccm où la phase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est cristallisée.

La figure III-17 présente aussi les domaines d'élaboration des autres phases d'oxyde de vanadium qui ont pu être cristallisées. Ces domaines sont modifiés par rapport au cas sans chauffage intentionnel comme nous le montrerons dans la partie III.B.1.ii suivante. En effet, l'énergie cinétique des adatoms, de même que leurs libres parcours moyens, sont plus importants à 0,9 Pa, ce qui explique l'ajustement du débit d'oxygène afin de retrouver les domaines d'élaboration des différents oxydes de vanadium. Cette modification du domaine d'élaboration en termes de pression partielle en oxygène pour le dioxyde de vanadium rejoint les observations de H.-N. Cui [11].

### **III.B.1.ii *Influence des paramètres expérimentaux sur la structure cristalline des dépôts d'oxydes de vanadium synthétisés à haute température à l'aide d'un porte-substrat chauffant***

L'influence de la température du porte-substrat chauffant sur la structure cristalline des films déposés a été particulièrement étudiée au cours de nos travaux. Les films élaborés à 350, 400, 450 et 500 °C ont été étudiés par DRX. La distance cible-substrat de 7 cm utilisée pour les dépôts réalisés à température ambiante a été conservée pour l'ensemble de cette étude. Pour cette étude, le temps de dépôt a été ajusté à 20 min afin de déposer des films de 200 nm d'épaisseur. Pour des températures supérieures à 400 °C, les substrats en verre ont été remplacés par du silicium. Une fois le dépôt terminé, la descente en température s'effectue toujours sous vide secondaire jusqu'à atteindre une température de 80 °C puis l'enceinte est ouverte et l'échantillon retiré. Les résultats effectués par DRX pour cette première étude sont présentés dans la figure II-18.

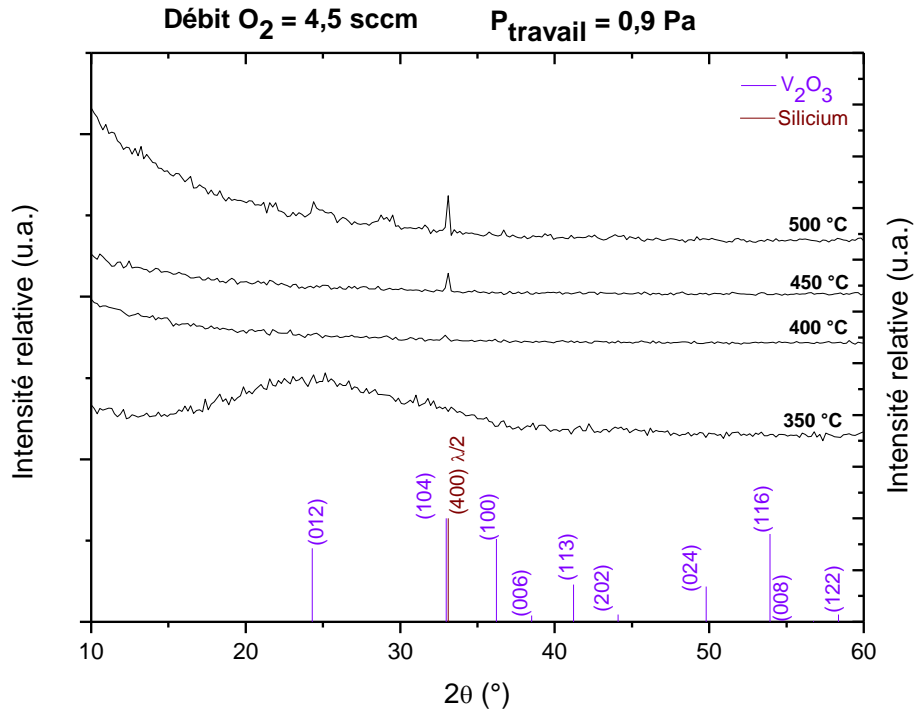


Figure III-18 : Diffractogramme des rayons X de films minces d'oxydes de vanadium sur substrat de verre et de silicium synthétisés à différentes températures de porte-substrat

Les diffractogrammes présentés permettent de constater que pour une température de substrat de 350 °C aucune phase cristalline n'est mise en évidence par diffraction des rayons X. En revanche, une telle température permet de cristalliser VO<sub>2</sub> lors d'un recuit. L'augmentation de la durée de dépôt à 1 heure ou 2 heures pour une température de substrat de 350 °C n'a pas permis de cristalliser une phase quelconque. L'énergie supplémentaire apportée aux adatoms par le porte-substrat chauffant n'est pas suffisante pour cristalliser directement un oxyde de vanadium à cette température malgré la diminution de la pression de travail. Des températures supérieures de 400 et 450 °C ne permettent pas non plus la croissance d'une phase d'oxyde de vanadium. En revanche, pour une température de porte-substrat de 500 °C [12], une phase sous-stœchiométrique en oxygène V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourrait être mise en évidence par diffraction des rayons X. Les résultats de cette étude ont permis de justifier le choix d'une température de porte-substrat chauffant de 500 °C utilisée dans la partie précédente.



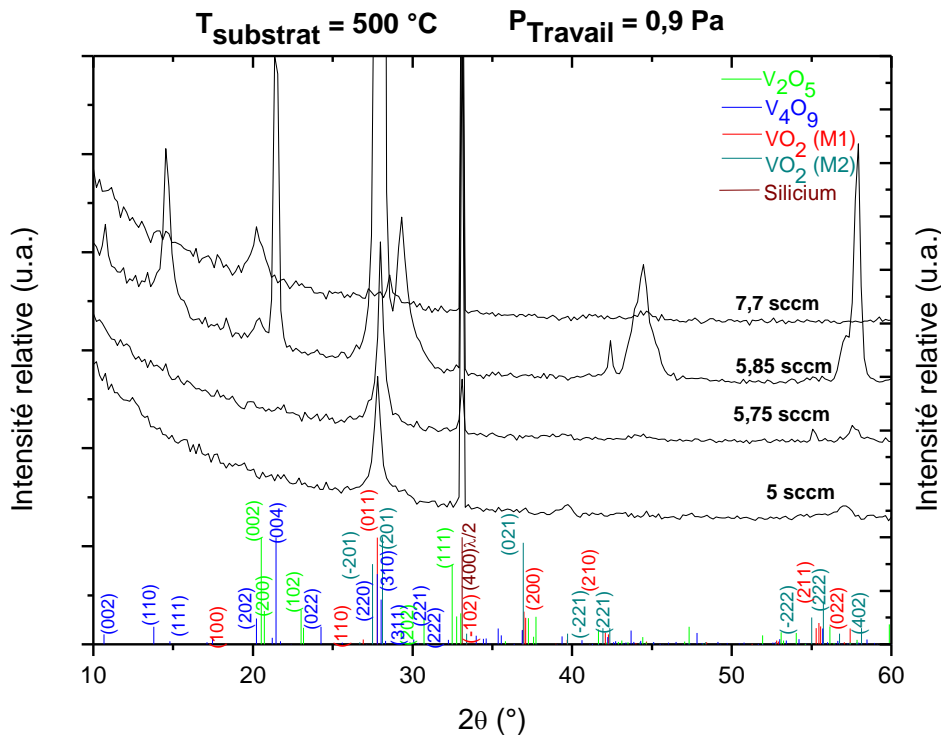


Figure III-19 : Diffractogrammes des rayons X de films de  $\text{VO}_2$  purs sur substrat de silicium synthétisés à la température de  $500 \text{ } ^\circ\text{C}$  pour différents débits d' $\text{O}_2$

Comme un débit d'oxygène de  $4,5 \text{ sccm}$  conduit à  $500 \text{ } ^\circ\text{C}$  au dépôt d'un oxyde pouvant s'apparenter à  $\text{V}_2\text{O}_3$ , il est donc nécessaire d'employer un débit d'oxygène plus élevé pour synthétiser  $\text{VO}_2$ . Pour un débit de  $5 \text{ sccm}$ , on observe une phase pure de  $\text{VO}_2$  avec une orientation préférentielle dans la direction  $[011]$  (figure III-19). Pour rappel, à température ambiante, les films cristallisés présentaient aussi une texture (une orientation préférentielle dans direction  $[100]$ ). Il en est de même pour un débit d' $\text{O}_2$  de  $5,75 \text{ sccm}$  où le pic  $(011)$  est légèrement décalé par rapport à la position théorique prévue par la fiche JCPDS. Ce décalage de  $0,2 \text{ } ^\circ$  pourrait s'expliquer par un excès d'oxygène dans ce film provoquant une légère modification de stœchiométrie.

Lorsqu'un débit plus important en oxygène de  $5,85 \text{ sccm}$  est utilisé, un film biphasé composé des phases  $\text{VO}_2$  et  $\text{V}_4\text{O}_9$  est cristallisé. Ce résultat démontre que la fenêtre expérimentale pour déposer un film de  $\text{VO}_2$  pur est relativement large (environ  $1 \text{ sccm}$ ). Enfin, pour un débit d' $\text{O}_2$  de  $7 \text{ sccm}$ , un film monophasé est obtenu et un pic dissymétrique

apparaît à un angle de  $20,3^\circ$ . Cette dissymétrie provient de la contribution de deux pics appartenant aux plans (002) et (200) de la phase  $V_2O_5$ . Il est à noter que la phase  $V_2O_5$  synthétisée à haute température est différente de celle obtenue à température ambiante (fiche JCPDS 04-007-2512).

La formule de Scherrer a permis de déterminer pour le revêtement composé d'une phase pure de  $VO_2$  une taille moyenne de grains de  $18 \pm 5$  nm, soit une taille de grains inférieure à celle déterminée pour les films synthétisés à température ambiante après recuit qui était de  $35 \pm 5$  nm pour un film de même épaisseur (200 nm). Cet effet pourrait résulter de la durée de 2 heures du recuit à  $350^\circ\text{C}$  qui est nettement supérieure aux 20 minutes de dépôt à  $500^\circ\text{C}$ . Lorsque  $VO_2$  est soumis à une température supérieure ou égale à sa température de cristallisation durant un temps élevé, les particules de  $VO_2$  coalescent et entraînent une augmentation de la taille de grains des cristaux de  $VO_2$ . J.Y.Suh a observé des résultats similaires pour des films de  $VO_2$  élaborés par PLD dont la taille de grains augmente lorsque le temps de recuit est augmenté [13].

### III.B.1.iii *Étude de la morphologie de surface de films minces de $VO_2$ synthétisés à $500^\circ\text{C}$*

La morphologie de surface des revêtements de  $VO_2$  synthétisés à haute température a été étudiée grâce au MEB. La figure III-20 présente les micrographies réalisées en mode UHR de la surface, ainsi que la section transverse du matériau où l'on observe une structure dense [14]. Une structure colonnaire n'est pas clairement mise en évidence. La surface du revêtement ne présente pas l'aspect granuleux que possèdent les dépôts effectués à température ambiante et présente un aspect beaucoup plus lisse. En revanche, à fort grossissement, nous pouvons clairement distinguer des grains dont la dimension est typiquement comprise entre 20 et 100 nm environ, ce qui rejoint les observations effectuées via DRX. Par ailleurs, les films synthétisés à haute température ne présentent pas de trous ou de craquelures.

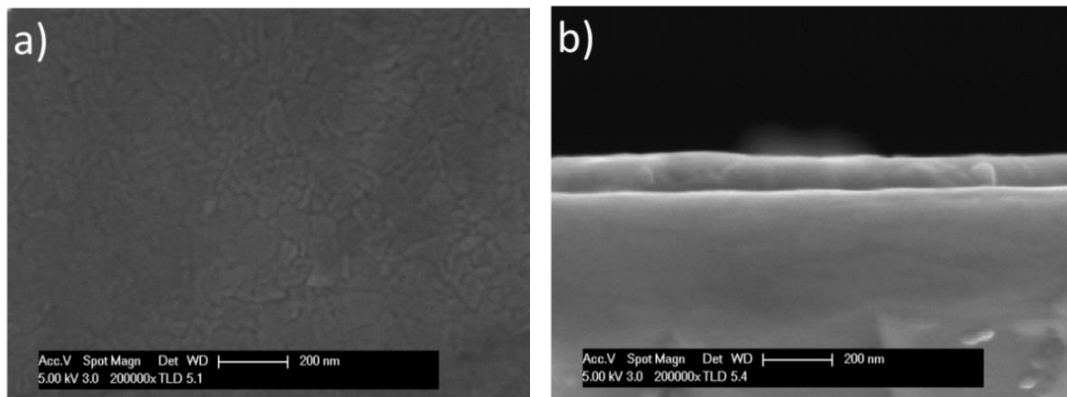


Figure III-20 : Micrographie de la morphologie de surface (a) et coupe transverse (b) d'un film de VO<sub>2</sub> pur synthétisé sur substrat de silicium à la température de 500 °C

La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude de ce système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. En effet bien que l'étude cinétique présentée sur la figure III-11 montre les étapes de formation lors de la phase de recuit d'un film déposé à température ambiante, nous avons décidé de compléter cette étude par des caractérisations structurales par diffraction X, microscopie à transmission et Raman ainsi qu'en XPS afin d'améliorer notre compréhension de ce système biphasé. On pourrait se demander quel est l'intérêt de pousser cette étude alors que l'objectif de ce travail est d'aboutir à la formation d'une phase VO<sub>2</sub> pure. Nous montrerons dans le chapitre IV que les systèmes biphasés VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> possèdent des propriétés optiques particulièrement intéressantes pour l'application envisagée. En effet, dans le cadre de notre application industrielle les propriétés optiques d'un système biphasé se sont montrées plus intéressantes que celles de VO<sub>2</sub> pur.

### III.B.2 Dépôts en température et caractérisations de films minces biphasés VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

#### III.B.2.i *Caractérisation structurale d'un système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> synthétisé à 500 °C*

Un système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> a été synthétisé à haute température, les paramètres expérimentaux lors de l'élaboration de cette couche biphasée sont restés inchangés par rapport aux dépôts de VO<sub>2</sub> purs réalisés à la température de 500 °C. Seul le débit d'oxygène

introduit dans l'enceinte lors de l'élaboration du revêtement a été augmenté afin d'obtenir une légère sur-stœchiométrie en oxygène dans le matériau, de 5 sccm, il a été ajusté à 5,85 sccm (voir tableau III-4). Les analyses effectuées par DRX de ce système biphasé sont présentées figure III-21.

	Intensité (A)	Débit O <sub>2</sub> (sccm)	Débit Ar (sccm)	Pression (Pa)	Épaisseur (nm)	Temps de dépôt (min)
VO <sub>2</sub> +V <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	1	5,85	60	0,9	200	20

Tableau III-4 : Paramètres de dépôt d'un système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> à l'aide du porte-substrat chauffant

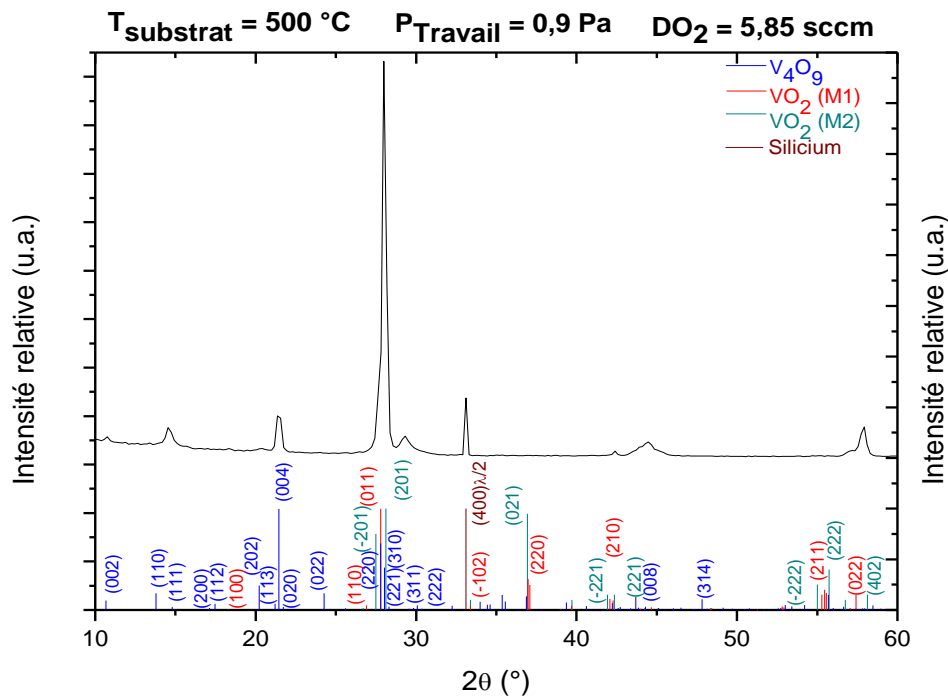


Figure III-21 : Diffractogramme des rayons X d'un système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> sur substrat de silicium synthétisé à la température de 500 °C avec le porte-substrat chauffant

Le diffractogramme obtenu par DRX présente manifestement plusieurs phases cristallisées et on distingue une phase VO<sub>2</sub> ainsi qu'une phase V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (fiche JCPDS 01-079-7317). Toutefois, il est difficile de déterminer si les pics de diffraction que nous avons indexés appartiennent à la phase VO<sub>2</sub>(M1) ou bien à la phase VO<sub>2</sub>(M2). Une analyse par détecturation

a été effectuée sur cet échantillon compte tenu de la difficulté d'indexation des pics situés à  $2\theta \approx 28^\circ$ . La détecturation est présentée sur la figure III-22. Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II, les analyses par détecturation ont été réalisées avec une anti-cathode au cobalt. Ainsi, les positions angulaires des pics de diffraction sont décalées vers les grands angles.

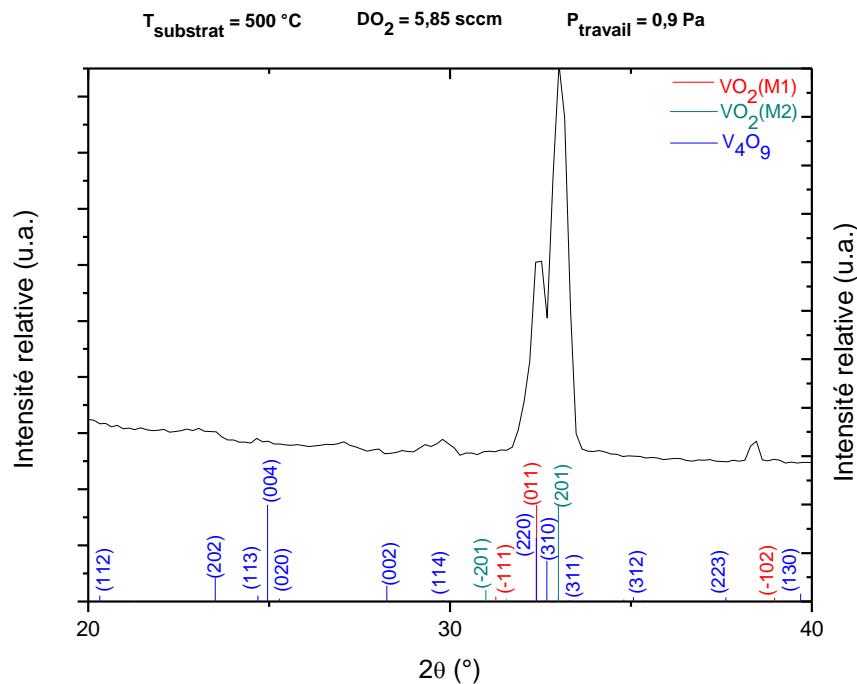


Figure III-22 : Diffractogrammes des rayons X après détecturation d'un système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  synthétisé sur substrat de silicium à la température de  $500^\circ\text{C}$  à  $0,9\text{ Pa}$

Le diffractogramme met en évidence le pic de diffraction (201) de  $\text{VO}_2(\text{M}2)$  ce qui permet de valider la présence de la phase. La différenciation entre les pics (220) de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  et (011) de la phase  $\text{VO}_2(\text{M}1)$  situé vers  $2\theta \approx 32,5^\circ$  est plus délicate puisqu'ils sont pratiquement superposés. Toutefois, nous pouvons observer la présence d'autres pics de diffraction correspondant aux plans (202) et (114) qui appartiennent à la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$ , ce qui laisse supposer que le pic de plus haute intensité observé à  $32,5^\circ$  appartient également à cette phase. Il est toutefois possible que le pic de forte intensité situé à  $32,5^\circ$  soit aussi dû à un recouvrement des pics (220) et (011) des phases  $\text{V}_4\text{O}_9$  et  $\text{VO}_2(\text{M}1)$ .

Afin de tenter de répondre à la question de la présence ou non de la phase VO<sub>2</sub>(M1), nous avons effectué une étude par microscopie électronique en transmission. Les micrographies en champ sombre ainsi que les clichés de diffraction, associés aux différentes phases synthétisées sont présentés sur la figure III-23.

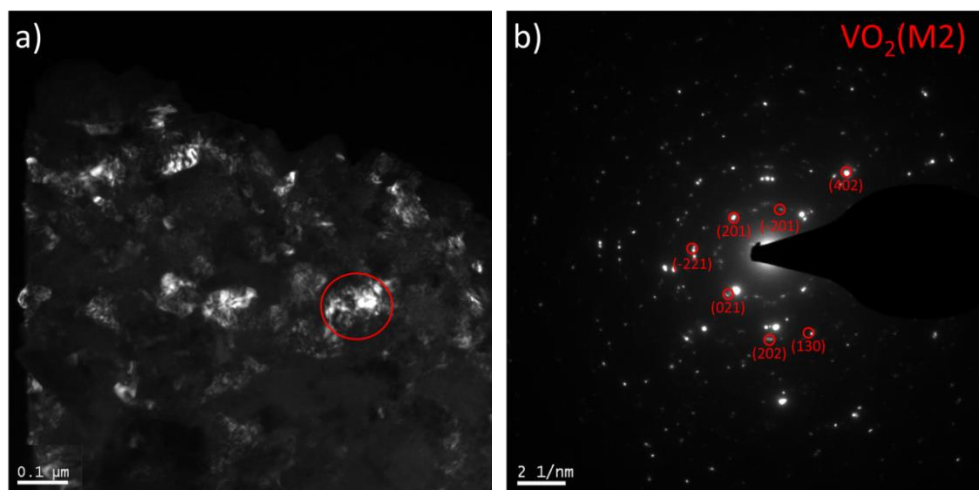


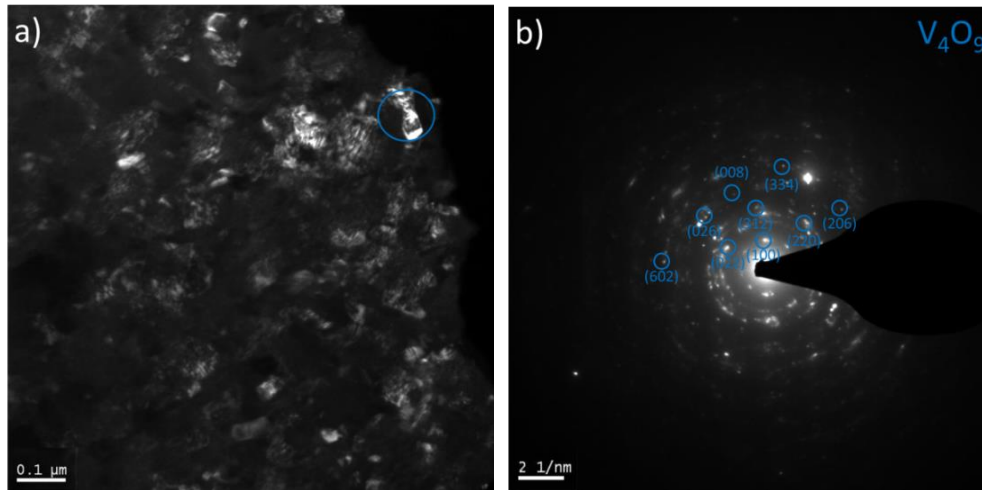
Figure III-23 : Micrographie en champ sombre (a) et cliché de diffraction indexé (b) d'un système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> synthétisé sur substrat de silicium à la température de 500 °C. La zone entourée de rouge sur la figure (a) correspond à la zone sélectionnée pour réaliser le cliché de micro-diffraction présenté sur la figure (b)

La figure III-23<sup>a)</sup> présente une micrographie en champ sombre d'un cristal orienté en position de Bragg dont le cliché de diffraction associé obtenu par micro-diffraction est illustré figure III-23<sup>b)</sup>. Ce cliché présente les tâches de diffraction appartenant au cristal orienté, les distances interréticulaires des différentes taches ont été mesurées afin de les indexer (voir tableau III-5). Elles sont attribuées au groupe d'espace C2/m et correspondent donc à la phase monoclinique base centrée VO<sub>2</sub>(M2). Aucune de ces taches ne peut être attribuée à la phase VO<sub>2</sub>(M1) qui possède une structure cristallographique et un groupe d'espace différents.

Distances interréticulaires (nm)	0,321	0,317	0,245	0,220	0,20	0,188	0,154
Plans	(-201)	(201)	(021)	(-221)	(202)	(130)	(402)

Tableau III-5 : Récapitulatif des distances interréticulaires et plans associés indexés sur la figure III-23<sup>b)</sup>

Une seconde série d'analyses a été effectuée sur un autre cristal orienté en position de Bragg présenté sur la figure III-24<sup>a)</sup>. Son cliché de diffraction associé présente des anneaux désorientés comme le montre la figure III-24<sup>b)</sup>.



*Figure III-24 : Micrographie en champ sombre (a) et cliché de diffraction indexé (b) d'un système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> synthétisé sur substrat de silicium à la température de 500 °C. La zone entourée de bleu sur la figure (a) correspond à la zone sélectionnée pour réaliser le cliché de micro-diffraction présenté sur la figure (b)*

Le cliché de diffraction de la figure III-24 diffère fortement du cliché de la figure III-23. Des taches de diffraction proches du centre du cliché sont clairement observées, ce qui traduit la présence d'une phase différente de VO<sub>2</sub>(M2). L'indexation des différentes taches via les distances interréticulaires permet d'identifier la phase analysée. Nous pouvons remarquer une tache particulièrement brillante à la distance interréticulaire de 0,321 nm, cette distance correspond aux plans (220) de la phase V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Pour rappel, ce pic possède une intensité importante sur le diffractogramme du système biphasé. Une tache brillante à la distance interréticulaire de 0,655 nm correspond aux plans (110). Toutefois, les analyses DRX en mode rasant n'avait pas montré ce pic de diffraction, probablement parce que ce pic possède une intensité faible comparé à celle du pic (220). L'intégralité des distances interréticulaires ainsi que les plans associés sont répertoriés dans le tableau III-6 et permettent d'identifier le groupe d'espace Cmc<sub>2</sub>m dont la structure orthorhombique base centrée est caractéristique de la phase V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Aucune tache sur le cliché de diffraction analysé ne peut être attribuée à la phase VO<sub>2</sub>(M1) et par conséquent, le film est biphasé VO<sub>2</sub>(M2)+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

Distances interréticulaires (nm)	0,655	0,371	0,321	0,285	0,235	0,220	0,203	0,187	0,170
Plans	(110)	(022)	(220)	(312)	(206)	(026)	(008)	(334)	(602)

Tableau III-6 : Récapitulatif des distances interréticulaires et plans associés indexés sur la figure III-24<sup>b)</sup>

À la vue des clichés, nous pouvons aussi constater que le film cristallisé présente une grande disparité de taille de grains comme le prouve la micrographie en champ clair exposée sur la figure III-25. Les cristaux correspondant aux phases  $\text{VO}_2(\text{M2})$  et  $\text{V}_4\text{O}_9$  semblent distribués aléatoirement dans le film biphasé et possèdent une taille de grains pouvant aller jusqu'à 610 nm pour les plus gros. À titre de comparaison, signalons que l'exploitation des clichés de diffraction X via la formule de Scherrer donne une taille moyenne de grains de  $24 \pm 5$  nm pour la phase  $\text{VO}_2(\text{M2})$  et une taille moyenne de grains de  $21 \pm 5$  nm pour la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$ .

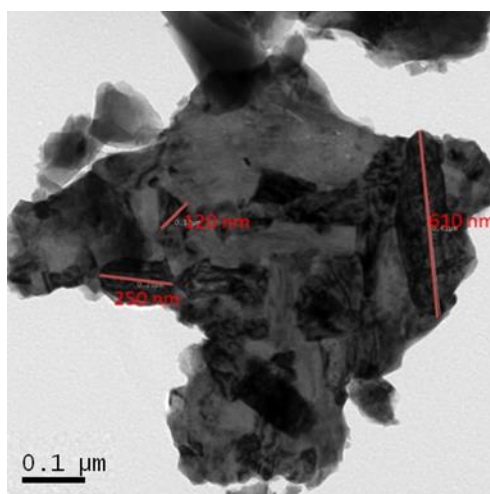


Figure III-25 : Micrographie en champ clair d'un système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  synthétisé sur substrat de silicium à la température de 500 °C

La structure cristalline de ce revêtement a ensuite été analysée par DRX en température. L'objectif de cette analyse est double : elle doit mettre en évidence la transition de phase de  $\text{VO}_2$  [15] et nous renseigner sur l'éventuelle évolution de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  en fonction de la



température. En effet, la littérature concernant cette phase est relativement pauvre sur ce sujet (voir chapitre I). Cette étude a été réalisée sur un diffractomètre équipé d'un four dans un intervalle de température allant de 30 à 130 °C. Lors de cette étude, le diffractomètre a été configuré en mode 4 cercles d'Euler avec un angle  $\chi$  de 15 °, permettant ainsi de s'affranchir de l'influence du substrat de silicium. Les résultats obtenus sont illustrés figure III-26.

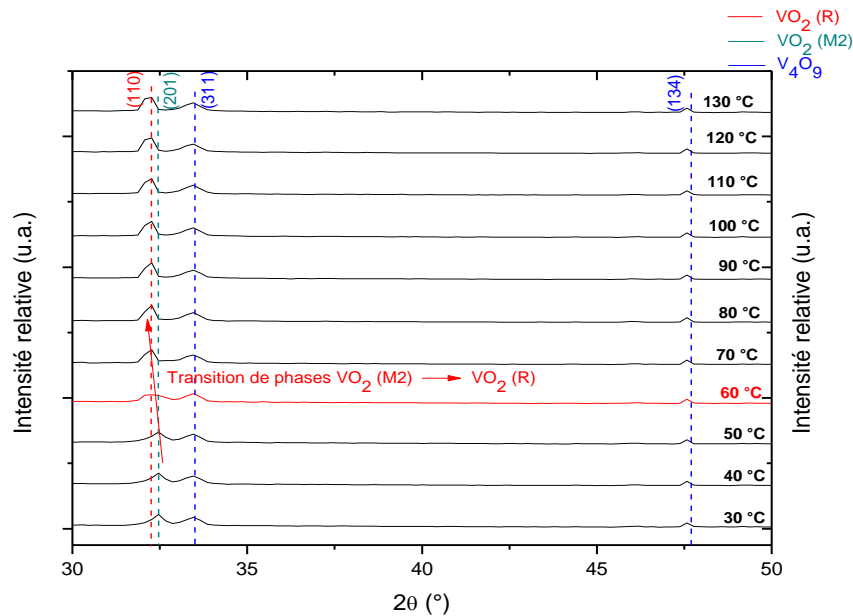


Figure III-26 : Diffractogrammes des rayons X réalisés en température d'un système biphasé  $\text{VO}_2 + \text{V}_4\text{O}_9$  synthétisé sur substrat de silicium à la température de 500 °C

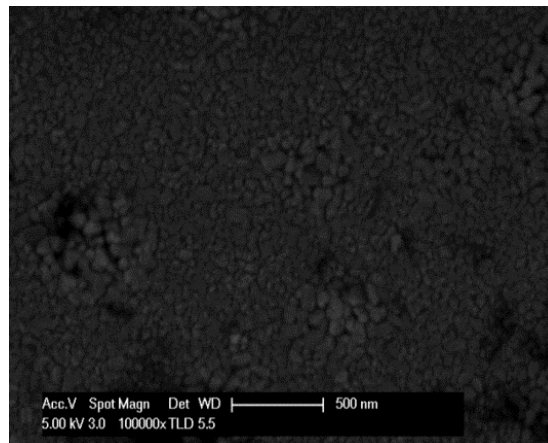
L'intensité relative du pic  $\text{VO}_2$  (201) qui appartient à la phase  $\text{VO}_2$ (M2) décroît lorsque la température de four est de 60 °C (courbe rouge), pour devenir nulle lorsque la température du revêtement atteint 70 °C. Nous pouvons également constater un début de croissance du pic de diffraction de la structure haute température de type rutile indexé  $\text{VO}_2$  (110) à la température de 60 °C qui illustre le début de la transition de phases du matériau  $\text{VO}_2$  de la structure M2 à la structure R dans la gamme de températures comprise entre 60 et 70 °C.

En revanche, les pics de diffraction indexés  $\text{V}_4\text{O}_9$  (311) et  $\text{V}_4\text{O}_9$  (134) qui appartiennent à la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  ne présentent pas de changement d'intensités relatives en fonction de la température ni de déplacement. Nous pouvons en conclure que  $\text{V}_4\text{O}_9$  ne possède pas de transition de phases dans une gamme de températures comprise entre 30 à 130 °C. En résumé, d'après les analyses pratiquées par DRX et par MET, l'échantillon biphasé contient les phases

$\text{VO}_2$  (M2) et  $\text{V}_4\text{O}_9$  à basse température. Lorsque la température est comprise entre 60 et 70 °C, seule la forme M2 évolue et les films contiennent alors les phases suivantes :  $\text{VO}_2$ (R) et  $\text{V}_4\text{O}_9$ .

### III.B.2.ii *Études de la morphologie de surface du système biphasé $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$ synthétisé à 500 °C*

La morphologie de surface de la couche biphasée  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  synthétisée sur substrat de silicium a été étudiée par MEB, les micrographies réalisées en mode UHR sont présentées figure III-27.



*Figure III-27 : Micrographies de la morphologie de surface du système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  synthétisé sur un substrat de silicium à la température de 500 °C*

Les micrographies de la morphologie de surface du système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  montrent que le revêtement biphasé ne possède pas de structure particulière bien que les deux phases du film ne cristallisent pas dans la même structure. Pour rappel,  $\text{VO}_2$  cristallise dans une structure monoclinique base centrée pour la phase  $\text{VO}_2$ (M2), tandis que la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  cristallise dans une structure orthorhombique base centrée. Comparé à la morphologie des films déposés à température ambiante, la surface ne possède pas de défauts apparents et l'aspect granuleux n'est pas observé, mais une coupe transverse réalisée sur cet échantillon ne permet pas d'observer de différences notables par rapports aux micrographies d'un film de  $\text{VO}_2$  (présentées sur la figure III-20).

### III.C Analyses par spectroscopie Raman et XPS de films minces d'oxydes de vanadium

Dans les deux parties précédentes nous avons discuté de l'élaboration de films de VO<sub>2</sub> soit par un procédé de dépôt à température ambiante suivi par une étape de recuit, soit par synthèse à haute température. Dans les deux cas, nous avons pu déterminer une fenêtre de conditions expérimentales pour élaborer soit un film de VO<sub>2</sub>, soit un mélange de VO<sub>2</sub> et de V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Ce dernier oxyde ayant été très peu étudié jusqu'à présent, nous avons consacré une partie de nos travaux à la caractérisation des films biphasés élaborés. Comme nous le verrons dans le chapitre IV, ces films biphasés présentent un intérêt particulier pour l'application visée dans le cadre de cette thèse.

#### III.C.1.i *Comparaison par spectroscopie Raman de films minces du type VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/SiO<sub>2</sub>*

Les deux films de type VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>3</sup> ont été analysés par spectroscopie Raman dans le but de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Il est à noter que ces deux échantillons ont subi une attaque chimique à l'HF afin de retirer la couche de silice qui protège le film de l'oxydation durant l'étape de recuit sous air. La phase VO<sub>2</sub> dans son état semi-conducteur est connue pour présenter 18 modes actifs selon la théorie des groupes (9 modes possèdent la symétrie A<sub>g</sub> et les 9 autres la symétrie B<sub>g</sub>) [16]. Pour la phase haute température qui possède une symétrie plus riche, seuls 4 modes de symétries différentes sont autorisés : A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> et E<sub>g</sub> [17]. Les modes de la phase V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ont en revanche été très peu étudiés dans la littérature [18]. La figure III-28 expose nos résultats obtenus par spectroscopie Raman sur les films de type VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/SiO<sub>2</sub>. Nous avons également ajouté à cette figure les 10 modes Raman de symétrie A<sub>g</sub> de la phase VO<sub>2</sub>(M2) [19]

---

<sup>3</sup> Nous utiliserons pour le reste de ce chapitre la notation VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/SiO<sub>2</sub> afin de désigner un système biphasé cristallisé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> revêtu d'une couche de SiO<sub>2</sub> déposé sur substrat de silicium

afin de les comparer aux modes Raman de la phase VO<sub>2</sub>(M1). Les 8 autres modes Raman restant de la phase VO<sub>2</sub>(M2) possèdent une symétrie B<sub>g</sub> [20].

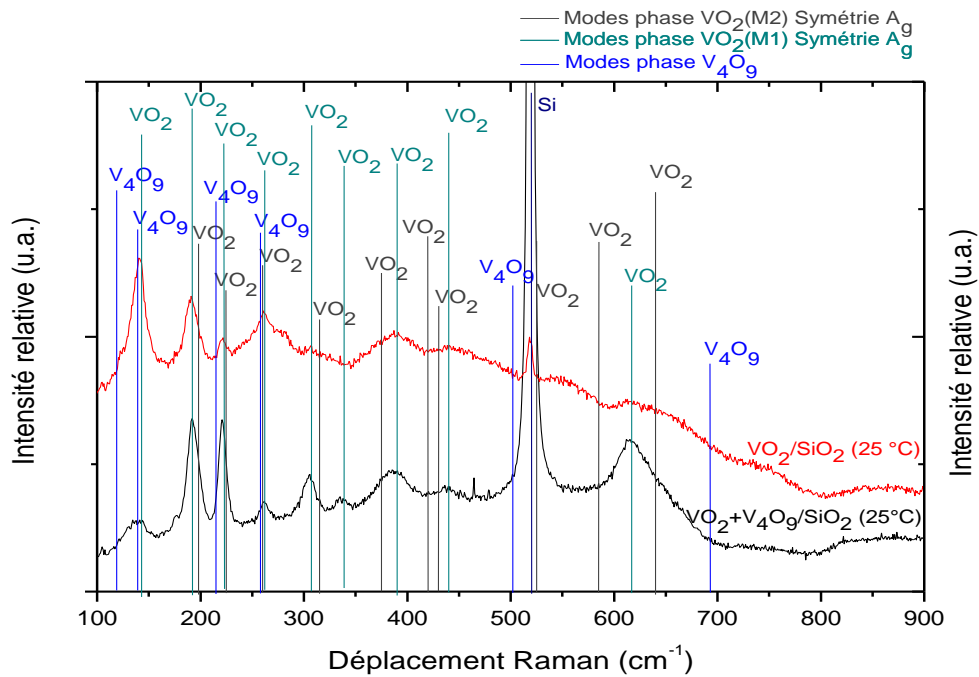


Figure III-28 : Mesures par spectroscopie Raman à température ambiante de films du type VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/SiO<sub>2</sub>

Seuls les modes Raman de la phase basse température du VO<sub>2</sub> sont observés et au total nous sommes parvenus à identifier neuf pics sur les deux types de revêtements. Les positions des pics sont répertoriées dans le tableau III-7 avec des mesures provenant d'autres auteurs sur des films de VO<sub>2</sub>.

Les modes Raman obtenus sur le film VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sont globalement en accord avec ceux obtenus dans la littérature. Pour ce qui est de l'indexation de leurs symétries, nous pouvons constater que la symétrie A<sub>g</sub> est la seule que nous observons. Il reste des pics aux nombres d'onde de 262 cm<sup>-1</sup>, 339 cm<sup>-1</sup> et 440 cm<sup>-1</sup> dont la symétrie ne peut être indexée en accord avec les différents auteurs. Nous avons choisi d'indexer ces pics en tenant compte des travaux de P. Schilbe [16] dont les résultats sont plus récents.

	P. Schilbe [16]	Aranov [16]	VO <sub>2</sub> +V <sub>4</sub> O <sub>9</sub> /SiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	C. Marini [19]
Nombres	149 (A <sub>g</sub> )	149 -	142 (A <sub>g</sub> )	142 (A <sub>g</sub> )	
d'ondes	199 (A <sub>g</sub> )	200 (A <sub>g</sub> )	192 (A <sub>g</sub> )	192 (A <sub>g</sub> )	198 (A <sub>g</sub> )
et	225 (A <sub>g</sub> )	226 (A <sub>g</sub> )	222 (A <sub>g</sub> )	222 (A <sub>g</sub> )	225 (A <sub>g</sub> )
symétrie	259 (B <sub>g</sub> )	259 (A <sub>g</sub> )	262 (B <sub>g</sub> )	262 (B <sub>g</sub> )	260 (A <sub>g</sub> )
	265 (B <sub>g</sub> )				
	313 (A <sub>g</sub> )	313 (A <sub>g</sub> )	303 (A <sub>g</sub> )	303 (A <sub>g</sub> )	315 (A <sub>g</sub> )
	339 (B <sub>g</sub> )	340 (A <sub>g</sub> )	339 (A <sub>g</sub> )	339 (A <sub>g</sub> )	
	392 (A <sub>g</sub> )	392 (A <sub>g</sub> )	390 (A <sub>g</sub> )	390 (A <sub>g</sub> )	375 (A <sub>g</sub> )
	395 (B <sub>g</sub> )				
	444 (B <sub>g</sub> )	436 (A <sub>g</sub> )	440 (B <sub>g</sub> )	440 (B <sub>g</sub> )	420 (A <sub>g</sub> )
	453 (B <sub>g</sub> )				430 (A <sub>g</sub> )
	489 (B <sub>g</sub> )				
	503 (A <sub>g</sub> )	501 (A <sub>g</sub> )			525 (A <sub>g</sub> )
	595 (A <sub>g</sub> )	594 (B <sub>g</sub> )			585 (A <sub>g</sub> )
	618 (A <sub>g</sub> )	620 (A <sub>g</sub> )	616 (A <sub>g</sub> )	616 (A <sub>g</sub> )	640 (A <sub>g</sub> )
	670 (B <sub>g</sub> )				
	830 (A <sub>g</sub> )				

*Tableau III-7 : Indexation des nombres d'onde et des symétries des modes Raman observés sur différents oxydes de vanadium*

Pour les deux films analysés, seuls les modes de symétrie A<sub>g</sub> sont observés, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que les modes Raman du dioxyde de vanadium ne sont actifs que pour une certaine polarisation du faisceau [21]. En effet, pour une lumière polarisée parallèlement à la direction [001]<sub>t</sub>, seuls les modes de symétrie A<sub>g</sub> sont observables. Les modes de symétrie B<sub>g</sub> ne sont actifs que pour une polarisation transverse à la direction [001]<sub>t</sub> et possèdent des intensités relatives plus faibles que les modes de symétrie A<sub>g</sub> selon la littérature [22], cependant notre analyse Raman a été effectuée sans polarisation particulière. On doit donc chercher une explication ailleurs, par exemple dans la structure du matériau, la stœchiométrie [23], ou encore par la dimension des cristaux de VO<sub>2</sub> qui influencent grandement les modes Raman. X.B. Chen a montré que pour des films minces de VO<sub>2</sub> avec une orientation préférentielle dans la direction [010], les 18 modes Raman sont actifs simultanément avec un

faisceau polarisé en configuration transverse [17]. Dans notre cas, les deux films sont orientés dans la direction [100], nous pensons donc que le fait d'obtenir uniquement des modes de symétrie  $A_g$  est dû à la texture des films.

Concernant l'aspect des spectres Raman, et l'intensité des pics, celle-ci est plus importante pour des cristaux de grande dimension (150 nm) [24]. Mais dans notre cas, les tailles de grains possèdent une dimension proche de 47 nm pour les deux films de même épaisseur (300 nm) et les deux substrats sont en silicium. La différence d'aspect entre les deux spectres ne peut alors être due qu'aux phases présentes dans les films.

Le spectre qui correspond au film  $VO_2+V_4O_9/SiO_2$  possède la majorité des pics déjà présents pour le film  $VO_2/SiO_2$ . À savoir qu'aucun pic lié à une phase  $VO_2(M2)$  n'est observé sur chacun des spectres [19], ce qui confirme les analyses réalisées par DRX sur ces deux films. Toutefois l'intensité relative des pics situés aux nombres d'onde de 222, 303, 390, 615  $cm^{-1}$  est plus élevée dans le cas du système biphasé. La phase  $V_4O_9$  possédant 78 modes dans sa représentation irréductible avec les symétries suivantes : 21 ( $A_g$ ) + 19 ( $B_{1g}$ ), 17 ( $B_{2g}$ ), 21 ( $B_{3g}$ ), 16 ( $A_u$ ), 21 ( $B_u$ ) + 21 ( $B_{2u}$ ) et 17 ( $B_{3u}$ ) et A. Bouzidi rapporte la présence de modes Raman pour la phase  $V_4O_9$  observés aux nombres d'onde suivants : 119, 213, 501, 693, 1 000  $cm^{-1}$  (modes d'élongation) et 139, 258  $cm^{-1}$  (modes de vibration) [18]. Sans préciser quelles sont leurs symétries respectives. Les informations données par l'auteur ne permettent pas de conclure sur les raisons de l'absence des pics correspondant aux modes d'élongation sur nos films (orientation préférentielle, polarisation du faisceau particulière, taille de grains, influence du substrat...). En tenant compte de l'intensité du pic de silicium sur les deux films, nous pouvons remarquer que les intensités des pics liés à la phase  $VO_2(M1)$  sont plus élevées sur le film  $VO_2/SiO_2$  comparées à celles observées pour le film  $VO_2+V_4O_9/SiO_2$ . Dans ce système biphasé, la phase  $V_4O_9$  semble alors majoritaire compte tenue des intensités bien plus faibles des pics correspondant à la phase  $VO_2(M1)$  et à l'intensité élevée du pic correspondant au substrat de silicium. Une autre explication pourrait être le fait que la phase  $V_4O_9$  est un mélange d'atomes  $V^{+IV}$  et  $V^{+V}$ , les modes Raman des différentes liaisons pourraient alors se superposer à certains modes Raman de la phase  $VO_2$ , ce qui expliquerait les changements d'intensités observés sur le système biphasé.

Dans le but de diminuer complètement l'influence des modes Raman liés au dioxyde de vanadium, nous avons tenté de chauffer les différents films en augmentant la puissance du

faisceau pour faire apparaître les modes Raman de la phase haute température  $\text{VO}_2$  et aussi d'espérer observer plus distinctement les pics liés aux modes Raman de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$ . Mais la puissance du faisceau n'a pas été suffisante pour faire transiter la phase  $\text{VO}_2$ .

### III.C.1.ii Analyses par XPS de films minces d'oxydes de vanadium

Les caractérisations par MET puis par Raman ont permis de différencier de manière manifeste les phases  $\text{VO}_2$  et  $\text{V}_4\text{O}_9$  dans nos films. Afin de compléter ces résultats, nous avons effectué une analyse par XPS pour étudier les différents degrés d'oxydation du vanadium que nous obtenons en fonction du procédé d'élaboration utilisé. Ainsi, on doit observer le degré d'oxydation +IV pour  $\text{VO}_2$  et un mélange +IV et +V pour  $\text{V}_4\text{O}_9$ . L'étude par XPS a été réalisée sur les trois échantillons suivants : deux films de  $\text{VO}_2$  pur, à savoir le bicouche  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisé à température ambiante puis recuit,  $\text{VO}_2$  synthétisé *in situ* à l'aide du porte substrat chauffant à 500 °C et enfin le système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  synthétisé lui aussi *in situ* à l'aide du porte substrat chauffant à 500 °C. Tous les films ont été élaborés sur des substrats de silicium. Dans le cas du film composé du bicouche  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisé à température ambiante, la couche protectrice de  $\text{SiO}_2$  qui nous permet de contrôler l'oxydation pendant le recuit a été supprimée par attaque chimique à l'acide fluorhydrique. Les résultats des analyses XPS réalisées à température ambiante sur les trois différents films sont regroupés sur la figure III-29.

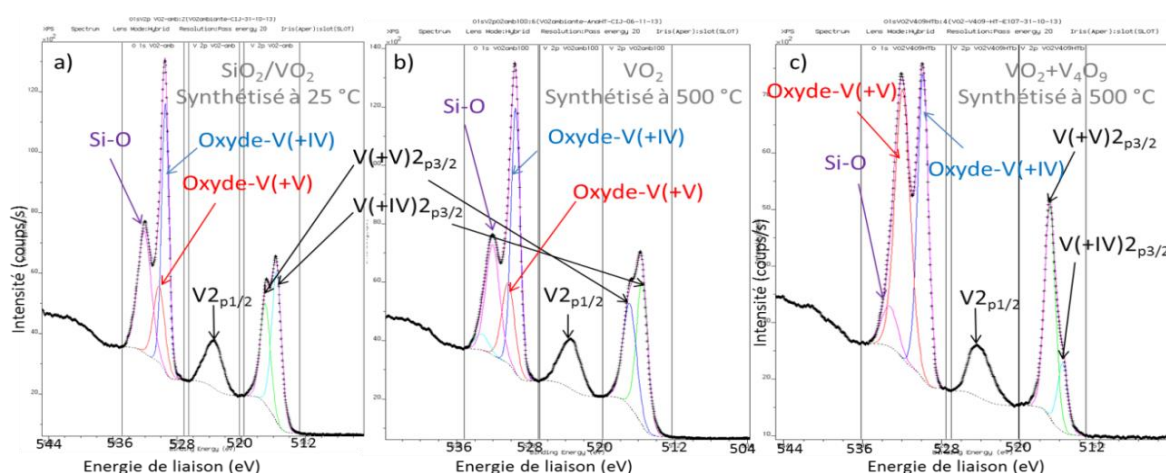


Figure III-29 : Analyses XPS des niveaux 1s de l'oxygène et 2p du vanadium pour des films minces du type  $\text{SiO}_2/\text{VO}_2$  (a),  $\text{VO}_2$  (b) et  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  (c)

Les résultats XPS permettent de constater que pour l'ensemble des systèmes analysés, deux contributions principales sont observées. Celles liées à l'élément oxygène et celles liées à l'élément vanadium. Intéressons-nous tout d'abord à la figure III-29<sup>a)</sup> et aux pics qui appartiennent à l'oxygène car ils permettent de distinguer trois types de liaisons différentes pour cet élément. La première composante située à l'énergie de liaison de 532,17 eV (annotée « O-Si ») provient du substrat où une fine couche de silice native est sans doute présente et correspond aux liaisons entre le silicium et l'oxygène. En effet, lors des dépôts, du scotch ou des vis ont été utilisés afin de maintenir les substrats, laissant une zone dépourvue de revêtement. Les analyses ayant été effectuées avec un faisceau possédant une taille de sonde de quelques mm<sup>2</sup>, il est probable qu'une partie de l'échantillon non revêtu ait été aussi analysée. La seconde composante possède deux pics aux énergies de 529,5 (annotée « oxyde-V(+IV) ») et 530,3 eV (annotée « oxyde-V(+V) ») qui proviennent des liaisons entre l'oxygène et le vanadium [25]. Elles sont alors uniquement liées à l'analyse de la couche mince. Le fait que deux pics soient observés pour la contribution de l'élément oxygène indique la présence de deux oxydes de vanadium différents pour le film analysé. Pour connaître la nature de ces deux oxydes de vanadium, il faut considérer la contribution liée à l'élément vanadium afin de déterminer son degré d'oxydation en fonction de son énergie de liaison et ainsi discriminer les différentes phases possibles.

L'élément vanadium comporte deux contributions liées à ses états 2p, la composante notée « V2<sub>p1/2</sub> » à une énergie de liaison de 524 eV qui est fixe et la composante notée « V2<sub>p3/2</sub> » dont la position variable autour de 516 eV permet en fonction de la valeur de son énergie de connaître le degré d'oxydation du vanadium. On constate d'ailleurs que ce pic n'est pas symétrique quel que soit le film étudié, ce qui suppose la présence de deux degrés d'oxydation différents pour le vanadium dans tous les films. La déconvolution de ce pic représentée sur la figure III-29<sup>a)</sup> permet de différencier deux contributions qui proviennent effectivement de deux degrés d'oxydation différents pour l'élément vanadium : le degré d'oxydation +IV (noté « V(+IV)2<sub>p3/2</sub> ») et le degré d'oxydation +V (noté « V(+V)2<sub>p3/2</sub> »). Les différentes énergies de liaison de l'élément vanadium pour les 3 échantillons sont répertoriées dans le tableau III-8 et permettent de constater que les valeurs des différentes énergies de liaisons pour le degré d'oxydation +IV du vanadium de chaque film sont toutes proches de 515,8 eV, cette valeur étant caractéristique de la phase VO<sub>2</sub> [26]. Une contribution supplémentaire appartenant au degré d'oxydation +V à une énergie de liaison de proche de



517 eV est aussi observée sur l'ensemble des échantillons. Ce résultat est logique dans le cas c) du fait de la présence de la phase  $V_4O_9$ , mais il est surprenant de le retrouver dans les échantillons a) et b) qui sont uniquement constitués d'une phase pure de  $VO_2$  si l'on se réfère aux diffractogrammes réalisés par DRX.

Échantillons	$VO_2/SiO_2$	$VO_2$	$VO_2+V_4O_9$
$E_1 : V_{2p_{1/2}}$ (eV)	524	524	524
$E_1 : V(+IV)_{2p_{3/2}}$ (eV)	515,6	515,6	515,7
$E_1 : V(+V)_{2p_{3/2}}$ (eV)	517,0	516,9	517,0
Rapport V(+IV)/O	0,47	0,48	0,48/0,44

Tableau III-8 : Énergies de liaisons de l'élément vanadium pour les différents films analysés

Les travaux de Y. Cui [27] ont permis d'expliquer la présence de  $V^{+V}$ , généralement attribuée à la phase  $V_2O_5$  [28] sur les films, en effectuant une analyse XPS selon l'épaisseur d'un film mince de  $VO_2$  élaboré sur un substrat de  $Nb:SrTiO_3$  (voir figure III-30).

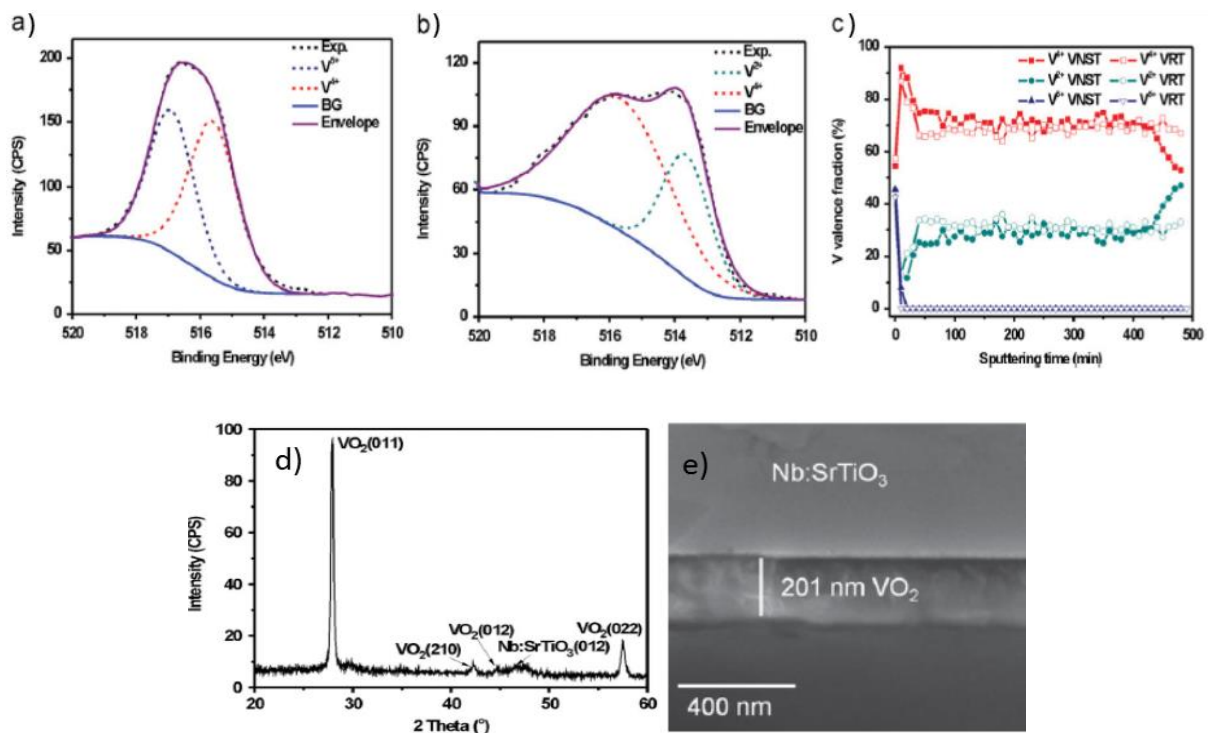


Figure III-30 : Analyses XPS de la surface (a) et de l'interface (b) en fonction de l'épaisseur (c) d'un film mince pur de  $VO_2$  (d) synthétisé sur un substrat de  $Nb:SrTiO_3$  (e) [27]

Le film de vanadium qui est présenté dans la figure III-30 a été analysé par XPS en surface (a), à l'interface avec le substrat (b) et un profil de concentration a été tracé (c). Ces résultats montrent une contamination de surface,  $V^{+V}$  n'étant présent qu'au début de l'analyse de l'échantillon, le reste du film ne contenant qu'une phase  $VO_2$  pure comme le confirme le profil de concentration ainsi que le diffractogramme des rayons X. L'analyse de nos échantillons a été effectuée sans décapage, donc en se basant sur ces résultats, on peut affirmer que la composante «  $V(+V)2_{p3/2}$  » que l'on observe sur nos échantillons est liée à la contamination de surface en oxygène. Le second pic observé annoté « oxyde- $V(+V)$  » est également dû à la contamination et à la formation d'une fine couche de  $V_2O_5$  contenant du  $V(+V)$  à l'extrême surface du film [29]. Aucune autre composante provenant d'un degré d'oxydation +II pour le vanadium n'est observé sur chacun de nos films, ce qui confirme la bonne homogénéité chimique de nos films sur l'ensemble de l'épaisseur. Bien évidemment, la composante annotée «  $V(+V)2_{p3/2}$  » présente une intensité relative bien plus importante sur l'échantillon  $VO_2+V_4O_9$ . Pour rappel, la phase  $V_4O_9$  est composée d'atomes de vanadium avec deux degrés d'oxydation +IV et +V, ce qui permet d'expliquer cette différence d'intensité relative sur la figure III-29<sup>c</sup>.

Une estimation de la proportion de phase  $V_4O_9$  présente dans l'échantillon biphasé a été faite par une analyse quantitative du ratio V/O des films de  $VO_2$  qui prend en compte les aires des deux pics « oxyde- $V(+IV)$  » et « oxyde- $V(+V)$  », du pic «  $V(+IV)2_{p3/2}$  », ainsi que du pic «  $V(+V)2_{p3/2}$  » dans le but de connaître la proportion de  $V^{+IV}$  due au film et de  $V^{+V}$  due à la contamination de surface en oxygène. Pour ce qui est des films monophasés  $VO_2$ , les ratios V/O obtenus sont proches de  $\frac{1}{2}$  comme le montre le tableau III-8 après déduction de la contribution liée à la contamination en oxygène de la surface. Pour cela, nous avons estimé que la contribution liée à la contamination «  $V(+V)2_{p3/2}$  » est égale sur chacun des films et nous l'avons alors retirée de l'aire du pic «  $V(+V)2_{p3/2}$  » présente sur l'échantillon biphasé afin de n'obtenir que la contribution des atomes  $V^{+V}$  liés à la phase  $V_4O_9$ . Nous avons ensuite émis l'hypothèse que la phase  $V_4O_9$  pouvait être approximée de la manière suivante :  $V_2^{+IV}V_2^{+V}O_9^{-II}$ . Cette approximation nous permet alors de connaître le pourcentage d'atomes  $V^{+IV}$  présent sous l'aire du pic «  $V(+IV)2_{p3/2}$  » lié uniquement à la phase  $V_4O_9$ . Nous pouvons alors en déduire le pourcentage d'atomes  $V^{+IV}$  restant qui appartient à la phase  $VO_2$ . Ce calcul permet au final d'estimer le pourcentage suivant de chacune des phases d'oxydes de vanadium présentes sur cet échantillon, soit environ 79 % pour la phase  $VO_2$  et environ 21 %

pour la phase  $V_4O_9$ . Sur le diffractogramme de ce film présenté figure III-21, il semble en effet que la phase  $V_4O_9$  soit minoritaire sur ce film à la vue des intensités relatives des différents pics de diffraction. Ce résultat paraît logique si l'on se réfère au domaine de stabilité «  $VO_2+V_4O_9$  » illustré sur la figure III-17. En effet, un débit d' $O_2$  de 5,85 sccm a été utilisé lors de la synthèse du film biphasé, nous sommes juste au-delà du domaine de stabilité de la phase  $VO_2$  pur. Il semble alors cohérent que la proportion de phase  $V_4O_9$  présente dans cet échantillon soit relativement faible comparée à la proportion de phase  $VO_2$ .

### III.D Conclusions

Ce chapitre rassemble les résultats obtenus en termes de caractérisations structurale et physico-chimique de films d'oxydes de vanadium élaborés à partir de trois variantes du procédé de pulvérisation. La synthèse par pulvérisation magnétron en conditions réactives de films minces déposés à température ambiante a été présentée ainsi que leur caractérisation structurale par DRX. L'importance du paramètre expérimental lié au débit d'oxygène introduit durant le dépôt a permis de mettre en avant le caractère délicat de la synthèse du matériau  $VO_2$  lorsqu'une étape de recuit est nécessaire afin de cristalliser le matériau. En effet, sans protection particulière, l'obtention d'une phase pure  $VO_2$  est quasiment impossible avec cette voie de synthèse du fait de l'oxydation du matériau (mise en évidence par SIMS) durant le traitement thermique. Dans l'objectif d'élaborer après recuit un film de  $VO_2$ , nous avons proposé une méthode originale basée sur l'utilisation d'une couche amorphe de  $SiO_2$  qui agit alors comme une barrière à la diffusion de l'oxygène de l'air. Cette procédure nous a permis d'étudier la cinétique de cristallisation de la phase  $VO_2$  élaborée à température ambiante et nous a permis de proposer un mécanisme de cristallisation pour cette phase qui est corroborée par les analyses effectuées par microscopie à balayage.

Les conditions de dépôts de films minces de  $VO_2$  synthétisés à haute température via l'utilisation d'un porte-substrat chauffant ont également été analysées. La caractérisation effectuée par DRX montre que la structure cristalline des matériaux synthétisés varie grandement en fonction des paramètres de dépôt. Pour élaborer un film de  $VO_2$  pur, nous avons légèrement modifié les paramètres de dépôt. Ces travaux à haute température nous ont également permis de montrer qu'il est possible d'élaborer soit des films de  $VO_2$ , soit un

mélange de  $\text{VO}_2$  et de  $\text{V}_4\text{O}_9$ . L'étude en température par DRX de la structure cristalline d'un revêtement biphasé  $\text{VO}_2(\text{M2})+\text{V}_4\text{O}_9$  a permis d'illustrer la transition structurale de la phase  $\text{VO}_2(\text{M2})$  aux alentours de la température critique habituelle. Une étude plus poussée sera traitée dans le prochain chapitre afin de déterminer avec précision la valeur de  $T_c$ . Il est à noter que des analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées afin d'étudier la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$ . Des analyses par XPS ont aussi été réalisées et ont permis de vérifier la stœchiométrie en oxygène de nos films, mais aussi d'estimer la proportion de phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  présente dans le système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  après le retrait de la contribution liée à l'oxydation de surface du film.

## Références bibliographiques :

[1] : J.F. Pierson, D. Wiederkehr, A. Billard, « Reactive magnetron sputtering of copper, silver, and gold », *Thin Solid Films*, vol. 478, (2005), p. 196-205

[2] : D. Horwat, J.F. Pierson, A. Billard, « Magnetron sputtering of NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) thin films Part II: A novel approach », *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, (2007), p. 7060-7065

[3] : Wang Yao, Wu Zhiming, Luo Zhenfei, Wang Tao, Jiang Yadong, « Effect of Oxygen Flow on the Infrared Switching Properties of Vanadium Oxide Thin Films », *Energy Procedia*, vol. 12, (2011), p. 632-637

[4] : Sihai Chen, Hong Ma, Shuangbao Wang, Nan Shen, Jing Xiao, Hao Zhou, Xiaomei Zhao, Yi Li, Xinjian Yi, « Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 497, (2006), p. 267-269

[5] : S.B. Wang, B.F. Xiong, S.B. Zhou, G. Huang, S.H. Chen, X.J. Yi, « Preparation of 128 element of IR detector array based on vanadium oxide thin films obtained by ion beam sputtering », *Sensors & Actuators A*, vol. 117, (2005), p. 110-114

[6] : Zhangli Huang, Sihai Chen, Boqin Wang, Ying Huang, Nengfu Liu, Jin Xu, Jianjun Lai, « Vanadium dioxide thin film with low phase transition temperature deposited on borosilicate glass substrate », *Thin Solid Films*, vol. 519, (2011), p. 4245-4248

[7] : Zhenfei Luo, Zhiming Wu, Xiangdong Xu, Tao Wang, Yadong Jiang, « Electrical and optical properties of nanostructured VO<sub>x</sub> thin films prepared by direct current magnetron reactive sputtering and post-annealing in oxygen », *Thin Solid Films*, vol. 519, (2011), p. 6203-6207

[8] : V. Melnik, I. Khatsevych, V. Kladko, A. Kuchuk, V. Nikirin, B. Romanyuk, « Low-temperature method for thermochromic high ordered VO<sub>2</sub> phase formation », *Materials Letters*, vol. 68, (2012), p. 215-217

[9] : N. Tranvouez, « Élaboration et caractérisation de films minces de cuprate de lanthane », Thèse de l'Université de Lorraine, Nancy, 2012

[10] : A. Boileau, « Élaboration de films minces d'oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émissives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique », Thèse de l'Université de Lorraine, Nancy, 2013

[11] : Hai-Ning Cui, Vasco Teixeira, Li-Jian Meng, Rong Wang, Jin-Yue Gao, Elvira Fortunato, « Thermochromic properties of vanadium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 516, (2008), p. 1484-1488

[12] : J.B. Kana Kana, J.M. Ndjaka, B.D. Ngom, A.Y. Fasasi, O. Nemraoui, R. Nemutudi, D. Knoesen, M. Maaza, « High substrate temperature induced anomalous phase transition temperature shift in sputtered VO<sub>2</sub> thin films », *Optical Materials*, vol. 32, (2010), p. 739-742

[13] : J.Y. Suh, R. Lopez, L.C. Feldman, and R.F. Haglund, Jr, « Semiconductor to metal transition in the nucleation and growth of VO<sub>2</sub> nanoparticles and thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 96, n°. 2, (2004), p. 1209-1213

- [14] : M.I. Kang, I.K. Kim, E.J. Ho, S.W. Kim, J.W. Ryu, H.Y. Park, « Dependence of optical properties of vanadium oxide films on crystallization and temperature », *Thin Solid Films*, vol. 520, (2012), p. 2368-2371
- [15] : Shigeji Fujita, Azita Jovaini, Salvador Godoy, Akira Suzuki, « On the metal-insulator transition in vanadium dioxide », *Physics Letters A*, vol. 376, (2012), p. 2808-2811
- [16] : Peter Schilbe, « Raman scattering in VO<sub>2</sub> », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 316-317, (2002), p. 600-602
- [17] : Xiang-Bai Chen, « Assignment of the Raman Modes of VO<sub>2</sub> in the monoclinic Insulating Phase », *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 58, n° 1, (2011), p. 100-104
- [18] : A. Bouzidi, N. Benramdane, S. Bresson, C. Mathieu, R. Desfeux, M. El Marssi, « X-ray and Raman study of spray pyrolysed vanadium oxide thin films », *Vibrational Spectroscopy*, vol. 57, (2011), p. 182-186
- [19] : C. Marini, E. Arcangeletti, D. Di Castro, L. Baldassare, A. Perucchi, S. Lupi, L. Malavasi, L. Boeri, E. Pomjakushina, K. Conder, and P. Postorino, « Optical properties of V<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> compounds under high pressure », *Physical Review B*, vol. 77, (2008), p. 235111-1-235111-9
- [20] : Andrew C. Jones, Samuel Berweger, Jiang Wei, David Cobden, and Markus B. Raschke, « Nano-optical Investigations of the Metal-Insulator Phase Behavior of Individual VO<sub>2</sub> Microcrystals », *Nano Letters*, vol. 10, n° 5, (2010), p. 1574-1581

[21] : Ramakant Srivastava and L.L. Chase, « Raman Spectrum of Semiconducting and Metallic VO<sub>2</sub> », *Physical Review Letters*, vol. 27, n°. 11, (1971), p. 727-730

[22] : Mei Pan, Jie Liu, Hongmei Zhong, Shaowei Wang, Zhi-Feng Li, Xiaoshuang Chen, Wei Lu, « Raman study of the phase transition in VO<sub>2</sub> thin films », *Journal of Crystal Growth*, vol. 268, (2004), p. 178-183

[23] : Yuan Hong-Tao, Feng Ke-Cheng, Wang Xue-Jin, Li Chao, He Chen-Juan, and Nie Yu-Xin, « Effect of nonstoichiometry on Raman scattering of VO<sub>2</sub> films », *Chinese Physics*, vol. 13, n°. 1, (2004), p. 82-84

[24] : E.U. Donev, J.I. Ziegler, R.F. Haglund Jr, and L.C. Feldman, « Size effect in the structural phase transition of VO<sub>2</sub> nanoparticles studies by surface-enhanced Raman scattering », *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 11, (2009), p. 125002-1-125002-8

[25] : Y.Y. Luo, L.Q. Zhu, Y.X. Zhang, S.S. Pan, S.C. Xu, M. Liu, and G.H. Li, « Optimization of microstructure and optical properties of VO<sub>2</sub> thin films prepared by reactive sputtering », *Journal of Applied Physics*, vol. 113, (2013), p. 183520-1-183520-7

[26] : Zheng Yang and Shriram Ramanathan, « Direct measurement of compositional complexity-induced electronic inhomogeneity in VO<sub>2</sub> grown on gate dielectrics », *Applied Physics Letters*, vol. 98, (2011), p. 192113-1-192113-3

[27] : Yanjie Cui, Xinwei Wang, You Zhou, Roy Gordon, Shriram Ramanathan, « Synthesis of vanadium dioxide thin films on conducting oxides and metal-insulator transition characteristics », *Journal of Crystal Growth*, vol. 338, (2012), p. 96-102



[28] : Chang-Yong Kim, Michel J. Bedzyk, « Study of growth and oxidation of vanadium films on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) », *Thin Solid Films*, vol. 515, (2006), p. 2015-2020

[29] : Zongtao Zhang, Yanfeng Gao, Zhang Chen, Jing Du, Chuanxiang Cao, Litao Kang, and Hongjie Luo, « Thermochromic VO<sub>2</sub> Thin Films: Solution-Based Processing, Improved Optical Properties, and Lowered Phase Transformation Temperature », *Langmuir*, vol. 26, n° 13, (2010), p. 10738-10744





**Chapitre IV. Étude en température  
des propriétés optiques et électriques  
de films minces d'oxydes de  
vanadium**



# Chapitre IV. Étude en température des propriétés optiques et électriques de films minces d'oxydes de vanadium

Ce quatrième chapitre est consacré à l'étude en température des propriétés électriques et optiques dans le visible et l'infrarouge des films à base de dioxyde de vanadium. Nous analyserons les films qui ont été obtenus à partir de dépôts effectués à température ambiante suivi d'un recuit contrôlé à l'aide de la couche barrière de SiO<sub>2</sub>. Les films contiennent soit uniquement la phase VO<sub>2</sub>, soit un mélange VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Puis, nous analyserons les films synthétisés *in situ* à 500°C à l'aide du porte substrat chauffant et composés comme dans le cas des dépôts à température ambiante de la phase pure de VO<sub>2</sub> ainsi que du système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Les propriétés de la phase V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> couplée à la phase VO<sub>2</sub> seront étudiées en détails et nous clôturerons ce chapitre par une discussion sur l'intérêt d'un film mince biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> intégré à un panneau solaire thermique.

## IV.A Étude des propriétés optiques et électriques de films purs VO<sub>2</sub> et du système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> synthétisés à température ambiante

### IV.A.1 Mesures de transmittance dans le domaine visible en fonction de la température de films minces d'oxydes de vanadium

#### IV.A.1.i *Mesures de transmittance en température de la phase VO<sub>2</sub> revêtue par une couche de SiO<sub>2</sub>*<sup>4</sup>

Les propriétés optiques des couches minces déposées à température ambiante sur un substrat de verre et composées d'un film pur de VO<sub>2</sub> protégé par une couche barrière de SiO<sub>2</sub> ont été caractérisées par mesures de transmittance en température. Les films de VO<sub>2</sub> analysés possèdent une épaisseur de 300 nm et sont recouverts d'un film de SiO<sub>2</sub> de 20 nm. On

---

<sup>4</sup> Tout au long de ce chapitre, nous utiliserons la notation VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pour désigner une phase cristallisée VO<sub>2</sub> recouverte par une couche de SiO<sub>2</sub> et synthétisée sur substrat de verre

rappelle que la couche de SiO<sub>2</sub> joue le rôle de barrière de diffusion ce qui permet d'inhiber l'oxydation de l'oxyde vanadium amorphe afin de former une phase unique de VO<sub>2</sub> cristallin. Pour les mesures optiques, le spectromètre UV-visible-proche infrarouge ainsi que le dispositif chauffant Linkam® ont été utilisés. La gamme de longueurs d'ondes analysée lors de ces mesures est comprise entre 0,4 et 3 μm avec comme référence une lame de verre positionnée sur le trajet du second faisceau. Les résultats obtenus pour ces mesures sont présentés figure IV-1.

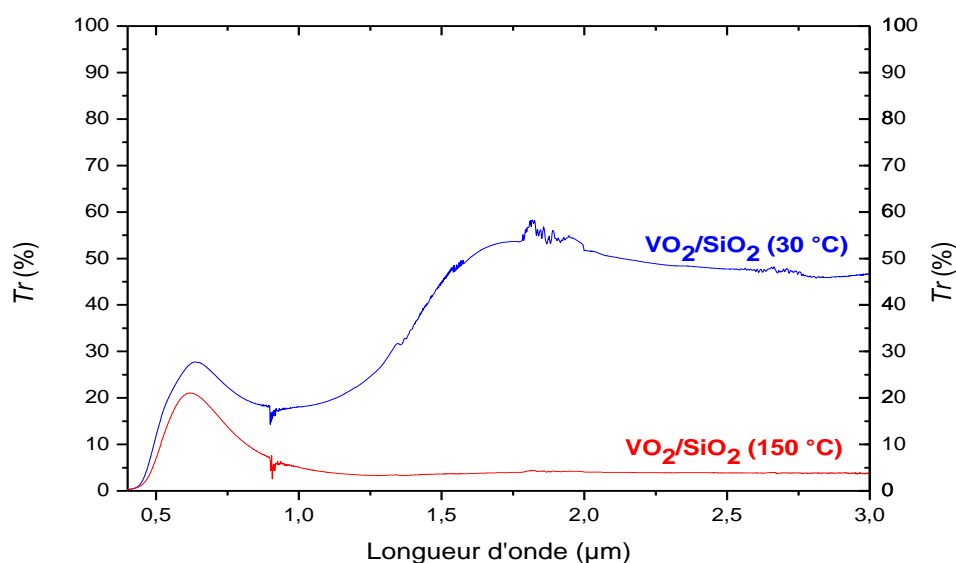


Figure IV-1 : Mesures de transmittance à 30 et 150 °C en fonction de la longueur d'onde pour une phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> synthétisée sur substrat de verre à température ambiante

Comme la température critique de VO<sub>2</sub> est de 68 °C, les mesures de transmittance effectuées à basse (30 °C) et haute température (150 °C) permettent d'illustrer les deux états du matériau VO<sub>2</sub>. Dans l'état semi-conducteur le film possède une transparence optique élevée dans l'infrarouge mais qui chute en deçà d'environ 0,5 μm mettant en évidence la présence d'un gap optique. La transmittance du matériau est de 50 % pour une longueur d'onde de 2,5 μm, ce qui correspond à la valeur habituelle obtenue pour des films de VO<sub>2</sub> purs [1]. L'augmentation de la température au-delà de  $T_c$  entraîne la transition dans l'état métallique et le film devient opaque aux rayonnements infrarouges. La transmittance, pour une température de 150 °C, devient inférieure à 5 % pour la longueur d'onde de 2,5 μm. Entre

les longueurs d'ondes de 0,9 et 0,95  $\mu\text{m}$ , un artéfact est présent sur le spectre qui correspond au changement de réseau dans le spectromètre. L'autre partie bruitée sur le spectre correspond à la présence de vapeur d'eau dont le signal se situe dans la gamme de longueurs d'ondes 1,5 et 2  $\mu\text{m}$ . La bosse observée aux alentours de 600 nm est attribuée aux interférences destructives qui se produisent entre les interfaces air-VO<sub>2</sub> et VO<sub>2</sub>-verre [2]. Afin de quantifier l'effet thermochrome qui résulte de la variation de transmittance en fonction de la température, nous avons défini une grandeur appelée contraste moyen de transmittance (noté  $\langle\sigma_{Tr}\rangle$ ) pour une longueur d'onde donnée. Pour estimer ce paramètre, il est nécessaire de connaître la température de transition du matériau. Afin d'obtenir cette donnée, nous avons tracé la courbe d'hystérésis en mesurant la transmittance lors de la montée et également lors de la descente en température. Cette hystérésis a été tracée pour une longueur d'onde de 2,5  $\mu\text{m}$  afin que nous puissions comparer nos résultats avec ceux de la littérature où la majorité des auteurs a utilisé cette longueur d'onde lors de leurs travaux. La courbe obtenue dans le cas de la phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est présentée figure IV-2. Elle est caractéristique d'une transition de phases du 1<sup>er</sup> ordre où l'on observe la germination de la phase d'arrivée dans la phase de départ. Dans le cas du dioxyde de vanadium, la phase métallique germe dans la phase semi-conductrice au chauffage.

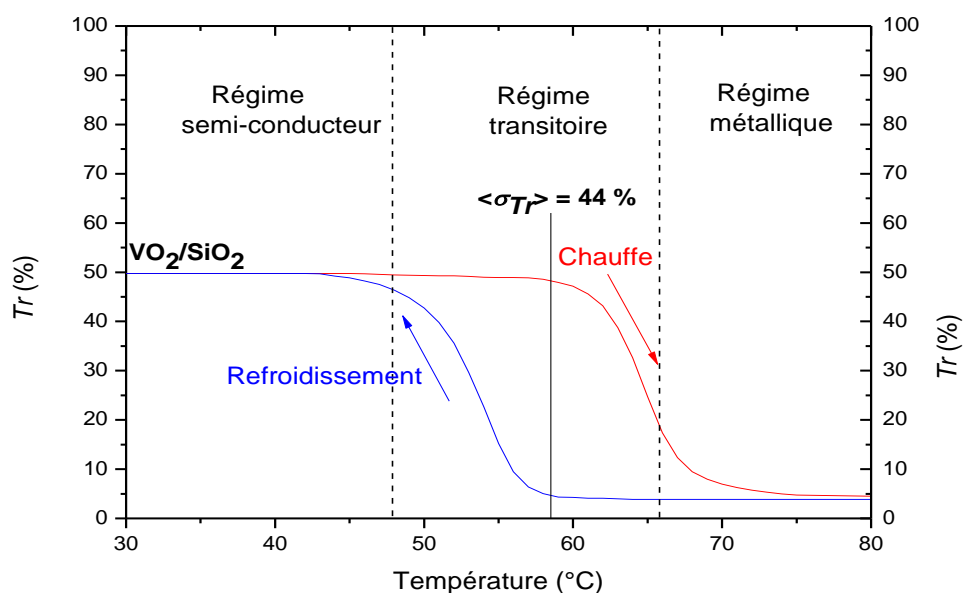


Figure IV-2 : Mesures de transmittance pour une longueur d'onde 2,5  $\mu\text{m}$  en fonction de la température de la phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> synthétisée sur substrat de verre à température ambiante



La transition s'effectue sur une gamme de températures de 30 °C environ, ce qui est également observé dans la bibliographie relative à VO<sub>2</sub>. Nous allons définir la température de transition du matériau (notée  $T_{c, chauffe}$ ), comme étant le minimum de la dérivée première de la courbe de chauffe du matériau par rapport à la température. Cette courbe est présentée figure IV-3 et a été tracée par exemple pour une longueur d'onde de 2,5 μm.

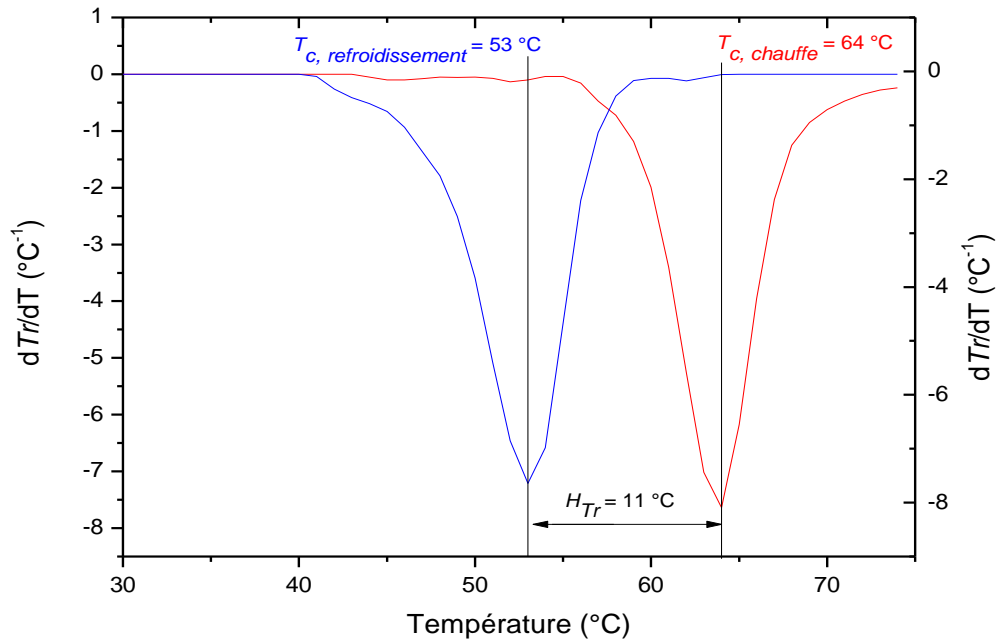


Figure IV-3 : Dérivée première des courbes de chauffe et de refroidissement en transmittance par rapport à la température pour une longueur d'onde 2,5 μm de la phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> synthétisée sur substrat de verre à température ambiante

La température de transition mesurée lors de la chauffe est de 64 °C pour la phase SiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>. Lors de la descente en température la transition est mesurée à 53°C, nous pouvons alors calculer une largeur d'hystérésis (notée  $H_{Tr}$ ) de 11 °C, qui est obtenue avec la relation IV-1 :

$$H_{Tr} = T_{c, chauffe} - T_{c, refroidissement} \quad (IV-1)$$

À l'aide de ces données, un contraste moyen de transmittance noté  $\langle \sigma_{Tr} \rangle$  est calculé suivant la relation IV-2 :

$$\langle \sigma_{Tr} \rangle = Tr_{max}(T_{c, chauffe} - H_{Tr}/2) - Tr_{min}(T_{c, chauffe} - H_{Tr}/2) \quad (IV-2)$$

Où  $\langle \sigma_{Tr} \rangle$  est le contraste moyen de transmittance pour une longueur d'onde donnée,

$Tr_{max}(T_{c, chauffe} - H_{Tr}/2)$  : la transmittance maximale à la température définie à  $T_{c, chauffe} - H_{Tr}/2$ ,

$Tr_{min}(T_{c, chauffe} - H_{Tr}/2)$  : la transmittance minimale à la température définie à  $T_{c, chauffe} - H_{Tr}/2$ .

Ce protocole de calcul pour déterminer le contraste et la température critique d'un film a été mis en place dans nos travaux suite aux diverses manières rencontrées dans la littérature afin de les calculer. Cette méthode sera ainsi rigoureusement appliquée pour chaque film analysé. Ainsi, un contraste moyen de transmittance de 44 % a été déterminé pour la phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ce contraste est légèrement inférieur aux contrastes obtenus par d'autres auteurs. À titre d'exemple, le contraste obtenu par M. Mazza [3] pour une longueur d'onde équivalente est de 45 %. C. Petit obtient quant à lui un contraste plus faible de 35 % [4]. Concernant la température de transition de notre film, celle-ci est mesurée à 64 °C ce qui est légèrement inférieure à la littérature (68 °C). Le dioxyde de vanadium est connu pour voir sa température de transition varier en fonction de la pureté du matériau, du substrat sur lequel le film est déposé, son mode d'élaboration ou encore des contraintes présentes dans le film. Afin de comprendre comment la température de transition est modifiée, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur et donc des contraintes dans les films VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

#### IV.A.1.ii *Étude des contraintes sur la modification de la température de transition d'une phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>*

Quatre épaisseurs supplémentaires de VO<sub>2</sub> ont été déposées : 100, 200 et 400 nm en ajustant simplement le temps de dépôt. Les diffractogrammes obtenus lors de cette étude sont présentés figure IV-4.

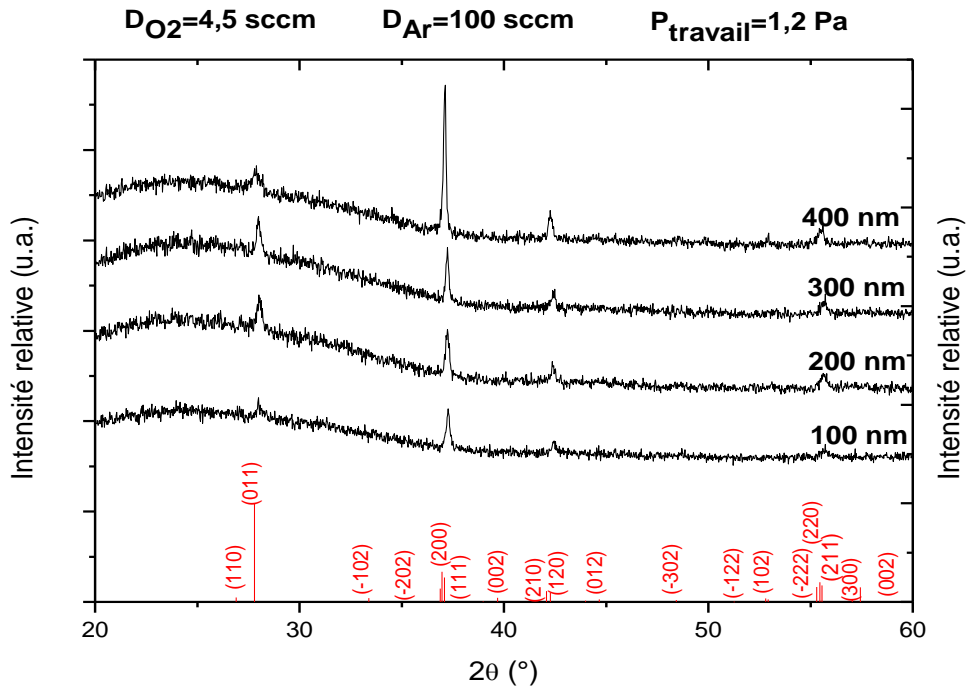


Figure IV-4 : Diffractogrammes des rayons X de la phase  $VO_2/SiO_2$  pour quatre épaisseurs de  $VO_2$  de 100, 200, 300 et 400 nm synthétisées sur substrat de verre après un recuit sous air durant deux heures à la température de 350 °C

Quelle que soit l'épaisseur du revêtement, seule la phase  $VO_2$  a été détectée par diffraction des rayons X. Ce résultat confirme l'efficacité de notre procédé de fabrication qui intègre la barrière de diffusion de  $SiO_2$  utilisée pour inhiber l'oxydation lors de l'étape de cristallisation. L'intensité relative du pic (200) augmente avec l'épaisseur des films traduisant une légère modification dans l'orientation des revêtements. Un décalage des pics de diffractions (011), (200), (210) et (211) est observé lorsque l'épaisseur de  $VO_2$  est modifiée, mais il ne se produit pas toujours dans la même direction (vers les bas angles ou les grands angles selon l'épaisseur de  $VO_2$  déposée). Cela s'explique par une modification des paramètres de mailles qui sont donnés dans le tableau IV-1. Ces paramètres de maille ont été déterminés à partir de la loi de Bragg en tenant compte tout d'abord de la position du pic (200) pour déterminer  $a_{MI}$ , puis du pic (210) pour déterminer  $b_{MI}$  et enfin du pic (011) pour en déduire  $c_{MI}$ . Ils ont ensuite été comparés aux paramètres de maille générés par le logiciel de traitement celref® afin de déterminer une valeur moyenne pour chacun des paramètres de maille.

Épaisseur de VO <sub>2</sub> (nm)	100	200	300	400	massif
Taille moyenne de grains (nm)	34 ± 5	35 ± 6	47 ± 10	53 ± 12	X
Paramètre de maille moyen $a_{MI}$ (nm)	0,5752 ± 0,0005	0,5749 ± 0,0006	0,5745 ± 0,0006	0,5727 ± 0,0007	0,57517
Paramètre de maille moyen $b_{MI}$ (nm)	0,4538 ± 0,0011	0,4539 ± 0,0013	0,4539 ± 0,0013	0,4540 ± 0,0016	0,45378
Paramètre de maille moyen $c_{MI}$ (nm)	0,5365 ± 0,0024	0,5385 ± 0,0024	0,5385 ± 0,0024	0,5394 ± 0,0027	0,53825

*Tableau IV-1 : Récapitulatif des tailles moyennes de grains ainsi que des paramètres de maille en fonction de l'épaisseur du film de VO<sub>2</sub>*

La taille moyenne des grains tend à augmenter de 34 à 53 nm, par conséquent, l'augmentation de l'épaisseur du film conduit à une amélioration de la cristallisation [5]. Nous pouvons également observer que le paramètre de maille  $a_{MI}$  diminue de 0,5752 à 0,5727 nm lorsque l'épaisseur des films de VO<sub>2</sub> augmente. Les valeurs de paramètres de maille  $a_{MI}$  sont inférieures à celle répertoriée pour la phase massive (0,57517 nm), hormis pour le film de 100 nm d'épaisseur. Puisque les films sont texturés selon la direction [100], la diminution du paramètre de maille  $a_{MI}$  semble être le signe de contraintes de tension dans le film. En revanche, pour le film de 100 nm d'épaisseur, le paramètre de maille augmente, ce qui pourrait s'expliquer par la présence de contraintes de compression dans le film. Cette diminution du paramètre de maille  $a_{MI}$  lorsque l'épaisseur de VO<sub>2</sub> augmente est en accord avec les observations de K. Nagashima sur des films minces de VO<sub>2</sub> d'épaisseurs différentes épitaxiés sur des substrats de TiO<sub>2</sub> [6] illustrés figure IV-5 (pour rappel :  $a_{MI} = 2c_R$ ). Le paramètre de maille  $b_{MI}$  augmente sensiblement lorsque l'épaisseur de VO<sub>2</sub> augmente mais l'angle  $\beta$  n'a en revanche pas subi de modifications par rapport aux valeurs de la fiche JCPDS. On notera aussi que parallèlement à la diminution du paramètre  $a_{MI}$ , le paramètre  $c_{MI}$  augmente dans notre cas lorsque l'épaisseur de VO<sub>2</sub> augmente.

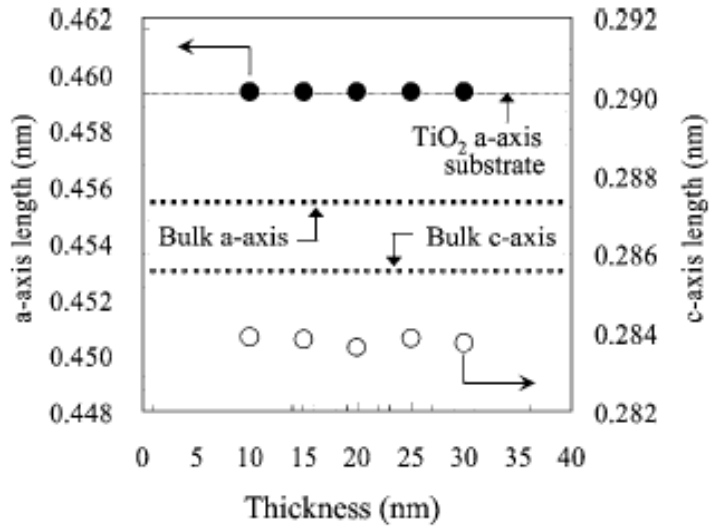


Figure IV-5 : Paramètres de mailles  $a_R$  et  $c_R$  de la phase  $VO_2(R)$  en fonction de l'épaisseur de films minces de  $VO_2$  épitaxiés sur des substrats de type  $TiO_2$  élaborés par PLD [6]

Afin de vérifier ces résultats, nous avons mesuré les contraintes internes en utilisant la méthode, dite de la courbure. Cette méthode consiste à mesurer la valeur du rayon courbure des différents films pour en déduire la valeur des contraintes. La valeur de la contrainte d'un film en fonction de son épaisseur est donnée par la formule de Stoney suivante [7] :

$$\sigma = -\frac{1}{6} \frac{E_s}{1-\nu_s} \frac{e_s^2}{R} \frac{1}{e_f} \quad (IV-3)$$

Où  $e_f$  est l'épaisseur du film,

$\sigma$  est la contrainte (en GPa),

$E_s$  est le module d'Young du substrat (169 GPa),

$\nu_s$  est coefficient de Poisson du substrat (0,28),

$e_s$  est l'épaisseur du substrat (110  $\mu\text{m}$ ),

Et  $R$ , le rayon de courbure.

Le profil des différents substrats avant dépôt a été mesuré afin de le soustraire à la valeur mesurée après dépôt et recuit des films. Les profils des films pour les quatre épaisseurs de

VO<sub>2</sub> ainsi que les valeurs de rayon de courbure correspondants sont représentées sur la figure IV-6 ci-dessous.

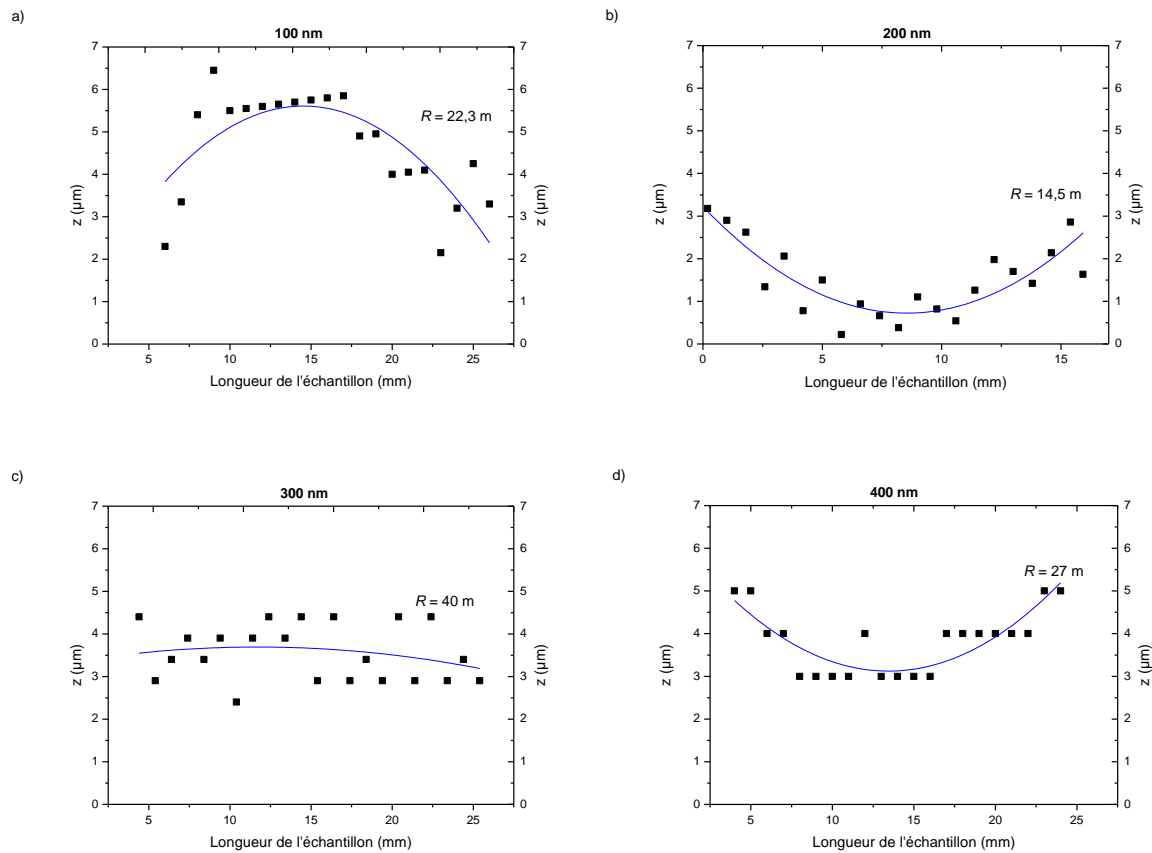
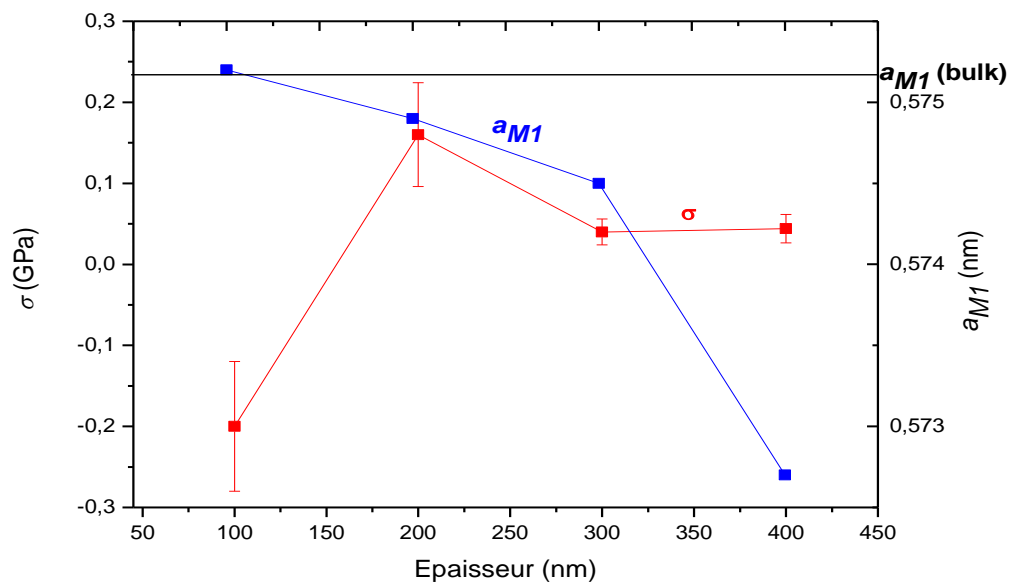


Figure IV-6 : Profils de lames de silicium revêtues de quatre épaisseurs de VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> de 100 (a), 200 (b), 300 (c) et 400 nm (d) synthétisées sur substrat de verre après un recuit sous air durant deux heures à la température de 350 °C

Les valeurs de contraintes déterminées pour chaque épaisseur de VO<sub>2</sub> sont présentées sur la figure IV-7 où sont aussi répertoriées les différentes valeurs de paramètres de maille  $a_{MI}$ . Il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre le paramètre de maille  $a_{MI}$  et les contraintes puisque le paramètre de maille diminue de manière continue avec l'épaisseur alors que les contraintes passent par une valeur maximale en tension pour une épaisseur de 200 nm. En revanche, cette figure laisse supposer qu'une corrélation pourrait être observée entre le signe des contraintes et la valeur du paramètre de maille  $a_{MI}$  des films par rapport à celui du matériau massif. Comme nous l'avons laissé entendre précédemment, le film le plus fin est contraint en compression et son paramètre de maille  $a_{MI}$  est supérieur au matériau massif

conformément à la texture de type [100]. L'écart par rapport au paramètre de maille massif reste néanmoins faible car la texture pour le film de 100 nm est encore peu marquée. Pour des épaisseurs de 200, 300 et 400 nm de faibles valeurs de contraintes de tension ont été mesurées (0,14, 0,04 et 0,044 GPa) et ces trois films présentent un paramètre de maille plus faible que celui du massif. Comme le montre la figure IV-7, les contraintes de tension des films de 300 et 400 nm sont similaires alors que le paramètre de maille  $a_{M1}$  est beaucoup plus petit pour le film de 400 nm d'épaisseur. Ce résultat peut s'interpréter en considérant la texture plus marquée du film le plus épais.



Figures IV-7 : Mesures de contraintes et du paramètre de maille  $a_{M1}$  pour quatre épaisseurs de VO<sub>2</sub>

Nous avons montré dans le tableau IV-1 que le paramètre de maille  $c_{M1}$  tend à augmenter avec l'épaisseur des films bien que les valeurs de  $c_{M1}$  pour les films de 200 et 300 nm soient identiques. Il n'y a donc pas de corrélation entre ce paramètre de maille et les contraintes dans les films. Ce constat peut également être étendu au paramètre de maille  $b_{M1}$ . Ces observations pourraient probablement résulter de l'absence d'orientation des cristallites de VO<sub>2</sub> dans le plan.

Le dioxyde de vanadium est très sensible aux contraintes [8], ce qui permet d'expliquer la diminution de la température de transition dans le film de 300 d'épaisseur où des contraintes de tension sont observées. La figure IV-8<sup>a), b)</sup> montre l'influence de contraintes de tension ou de compression appliquées dans la direction  $[001]_R$  et  $[110]_R$  d'un film de dioxyde de vanadium monocristallin en fonction de  $T_c$ , ainsi que les domaines d'existence des différentes phases possibles de  $VO_2$  [9]. Les valeurs de contraintes déterminées par l'auteur sont du même ordre de grandeur que celles déterminées via la formule de Stoney. Nous n'avons toutefois pas d'information concernant l'épaisseur des films d'où sont tirées ces valeurs de contraintes. Ce diagramme de phases montre clairement que des contraintes de compression le long de l'axe  $[001]_R$  ou de tension le long de l'axe  $[110]_R$  stabilisent la phase quadratique  $VO_2(R)$  du fait du décalage de  $T_c$  vers les basses températures. Nous pouvons également observer que pour des contraintes de tension, la phase  $VO_2(M2)$  est stabilisée [10].

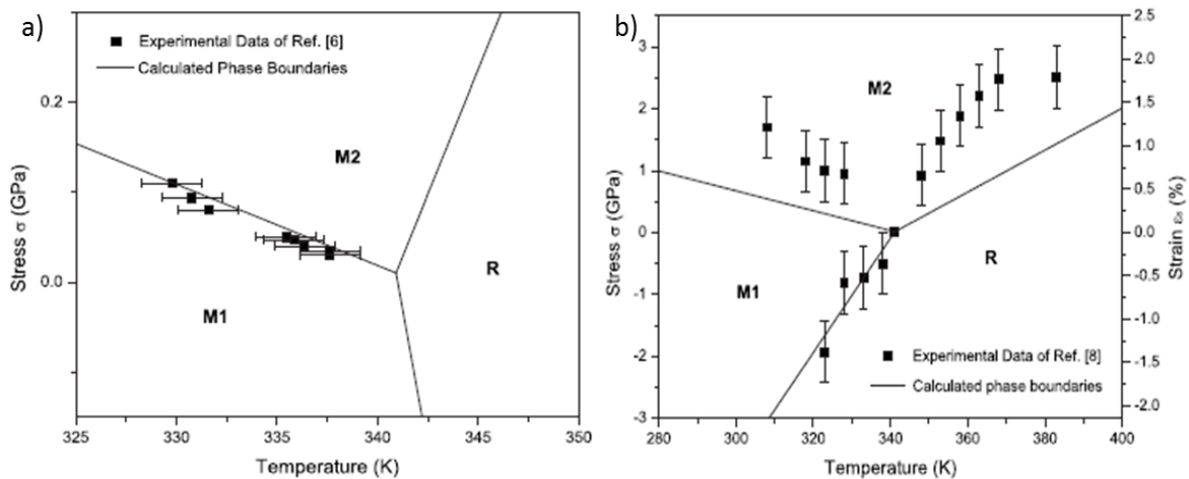


Figure IV-8 : Contraintes appliquées dans la direction  $[110]_R$  (ou  $[011]_{M1}$ ) (a) et dans la direction  $[001]_R$  (ou  $[100]_{M1}$ ) (b) en fonction de la température critique d'un film de  $VO_2$  monocristallin [9]

Nous présentons dans la figure IV-9 les mesures de transmittance optiques sur les films d'épaisseur 100, 200, 300 et 400 nm qui vont nous permettre d'évaluer l'importance de ces contraintes sur les propriétés optiques du  $VO_2$ .



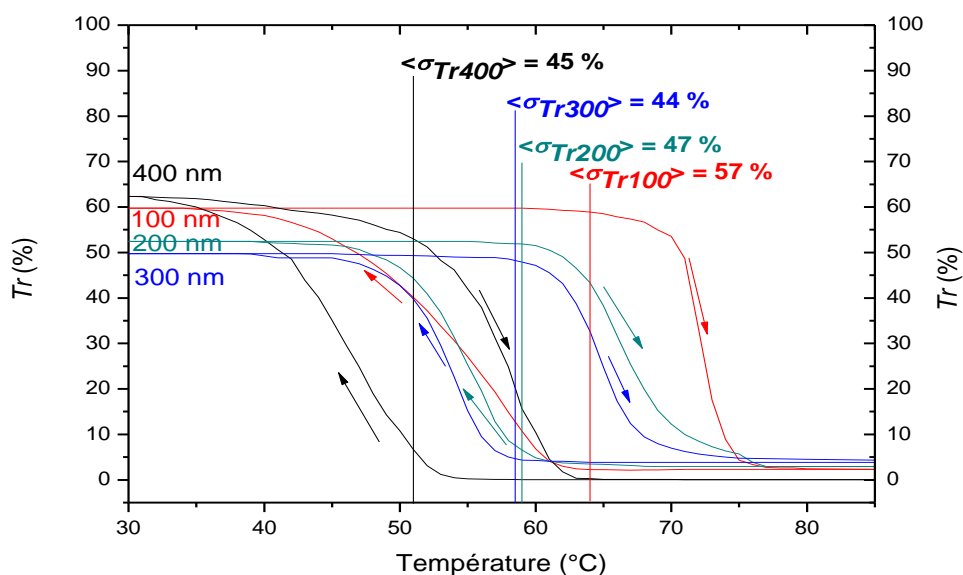


Figure IV-9 : Mesures de transmittance pour une longueur d'onde  $2,5 \mu\text{m}$  en fonction de la température d'une phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisée sur substrat de verre à température ambiante avec quatre épaisseurs de  $\text{VO}_2$  de 100, 200, 300 et 400 nm

Pour une épaisseur de  $\text{VO}_2$  de 100 nm, un contraste moyen de transmittance de 57 % a été déterminé. Pour des épaisseurs de  $\text{VO}_2$  supérieures de 200 et 400 nm, les contrastes moyens calculés sont respectivement de 47 et 45 %. Pour ce dernier film, nous pouvons toutefois remarquer que la transmittance à 30 °C atteint 63 %, ce qui est supérieur à la valeur de contraste moyen de transmittance déterminée via notre méthode qui semble être applicable que dans le cas d'hystérésis symétriques où les états semi-conducteur et métallique sont bien établis. Le meilleur contraste s'obtient grâce une transition plus abrupte des courbes mais aussi par le fait que l'état métallique reste opaque (moins de 5% de transmittance). Les dérivés des courbes de transmittances en fonction de la température ont permis de déterminer les différentes températures de transition pour chacune des épaisseurs ainsi que les largeurs d'hystérésis respectives. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau IV-2 suivant avec les mesures de contrainte auxquelles nous avons également ajouté la largeur de l'hystérésis  $H_{Tr}$ .

Épaisseur de VO <sub>2</sub> (nm)	100	200	300	400
$T_c$ , chauffe (°C)	71	65	64	57
$T_c$ , refroidissement (°C)	57	53	53	47
$H_{Tr}$ (°C)	14	12	11	10
$\langle \sigma_{Tr} \rangle$ (%)	57	47	44	45
$\sigma$ (GPa)	-0,2	0,16	0,040	0,044

Tableau IV-2 : Résumé des températures de transition, contrastes moyens de transmittance, largeurs d'hystérésis et valeurs de contrainte déterminés par mesures de transmittance pour des épaisseurs de VO<sub>2</sub> de 100, 200, 300 et 400 nm pour la phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> synthétisée sur substrat de verre à température ambiante

L'augmentation de l'épaisseur de VO<sub>2</sub> conduit à une diminution de la température de transition du matériau. Le film de plus forte épaisseur (400 nm) possède une température de transition égale à seulement 57 °C, en revanche pour l'épaisseur de VO<sub>2</sub> de 100 nm,  $T_c$  est égale à 71 °C ce qui est supérieur à la  $T_c$  standard de VO<sub>2</sub> (68°C). Enfin, la largeur de l'hystérésis  $H_{Tr}$  a tendance à augmenter lorsque l'épaisseur diminue.

La lecture du tableau IV-2 permet d'expliquer les variations de températures de transition. En effet, les contraintes de tension présentes dans les 3 films les plus épais entraînent une diminution de  $T_c$  (la phase métallique se voit stabilisée par rapport à la phase semi-conductrice) alors que l'apparition de contrainte de compression observée pour l'épaisseur la plus faible (100 nm) conduit à une augmentation de  $T_c$ . Ces résultats sont conformes à ceux présentés dans la figure IV-8<sup>a</sup>) [9].

Les contraintes et par conséquent la valeur du paramètre de maille  $a_{MI}$  semblent jouer un rôle important dans un matériau à transition de phases tel que VO<sub>2</sub> car la longueur des liaisons V-V de la phase basse température en dépend. La variation de  $a_{MI}$  sous l'effet de contraintes modifie la longueur de ces liaisons métalliques et entraîne la modification de  $T_c$ . En effet, la réduction de la distance V-V (et donc de  $a_{MI}$ ) permet aux orbitales de se recouvrir plus facilement et ainsi d'augmenter la largeur de la bande d de VO<sub>2</sub> (décrite dans le chapitre I). Ainsi, la phase métallique VO<sub>2</sub>(R) est stabilisée lorsque le paramètre  $a_{MI}$  (ou  $c_R$ ) diminue, ce qui réduit  $T_c$  [11]. Inversement, la phase semi-conductrice basse température VO<sub>2</sub>(M1) est stabilisée lorsque le paramètre de maille  $a_{MI}$  augmente, ce qui se traduit par une augmentation

de  $T_c$  comme le montre la figure IV-10. Nous consacrerons la prochaine partie de ce chapitre à l'étude du gap optique des phases  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  en fonction de l'épaisseur de  $\text{VO}_2$  déposée afin de confirmer ces hypothèses.

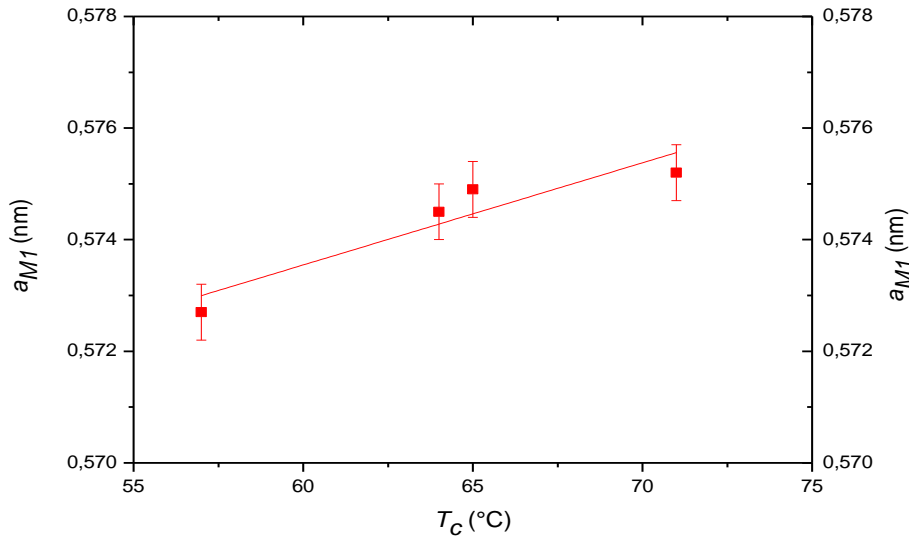


Figure IV-10 : Valeurs du paramètre de maille  $a_{M1}$  en fonction de  $T_c$  pour la phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisée sur substrat de verre à température ambiante

Pour finir nous pensons aussi que l'augmentation de la taille de grains lorsque l'épaisseur augmente contribue à la diminution de  $T_c$ . En effet selon V.A. Klimov [12], un cristal de grande dimension possède une probabilité plus importante de présenter des défauts par rapport à un cristal dont le volume est plus petit. Dans le cas de  $\text{VO}_2$  ces défauts sont considérés comme des lacunes en oxygène qui agissent comme des donneurs d'électrons, ce qui augmente la densité de porteurs de charges dans le matériau et favorise la stabilisation de la phase métallique en réduisant  $T_c$ .

#### IV.A.1.iii *Calculs des gaps optiques dans le domaine visible d'une phase $\text{VO}_2$*

Le gap optique de  $\text{VO}_2$  a été déterminé en utilisant les courbes de transmittance à haute et basse températures obtenues avec le spectromètre visible-proche infrarouge et les relations

théoriques connues afin de calculer le coefficient d'absorption du matériau noté  $\alpha$ . Ce coefficient est défini par la relation IV-4 :

$$\alpha = \frac{1}{e} \cdot \ln \frac{1}{Tr} \quad (\text{IV-4})$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du matériau à une longueur d'onde donnée,

$e$  : l'épaisseur du film (en nm),

$Tr$  : la transmittance du matériau à une longueur d'onde donnée.

Le coefficient d'absorption peut être lié à l'énergie du photon et au gap optique d'un matériau en utilisant la formule de Tauc définie comme suivant la relation IV-5 :

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = (h \cdot \nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{IV-5})$$

Où  $h$  est la constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s),

$\nu$  : la fréquence du photon,

$E_g$  : le gap optique du matériau,

$n$  : un coefficient ayant une valeur entière ou demi-entière en fonction du matériau (2, 1/2, 3 ou 3/2).

Le gap optique du matériau à bande interdite indirecte qu'est VO<sub>2</sub> (transition permise pour une valeur de  $n$  égale à 2) peut alors être extrapolé de la partie croissante et linéaire de la courbe suivant la relation IV-6 [13] :

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/2} = f(h \cdot \nu) \quad (\text{IV-6})$$

Il est important de rappeler que le gap optique de VO<sub>2</sub> résulte de la séparation de la bande d'énergie des états 3d des atomes de vanadium comme le montre la figure IV-11. Ce gap optique est noté  $E_{opt : v3d-v3d}$  et possède une valeur de 0,67 eV pour un matériau monocristallin [14]. Toutefois, les transitions optiques peuvent également se produire entre les 2p de l'oxygène et 3d du vanadium, le gap optique est alors noté  $E_{opt : O2p-v3d}$  et prend dans ce cas une valeur de 2,3 eV environ.

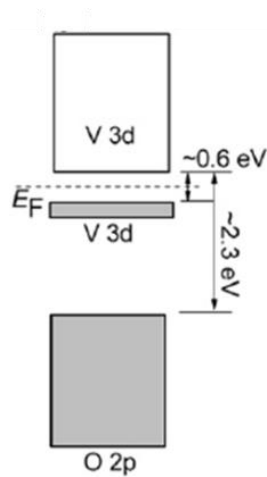


Figure IV-11 : Structure de bandes du matériau  $VO_2$  dans sa phase semi-conductrice à basse température [14]

Les courbes de Tauc obtenues pour une configuration de transition électronique indirecte autorisée avec une valeur de  $n$  égale à 2 pour les films  $VO_2/SiO_2$  et ce, pour des épaisseurs de  $VO_2$  de 100, 200, 300 et 400 nm afin d'étudier leurs influences sur le gap optique sont présentées sur la figure IV-12.

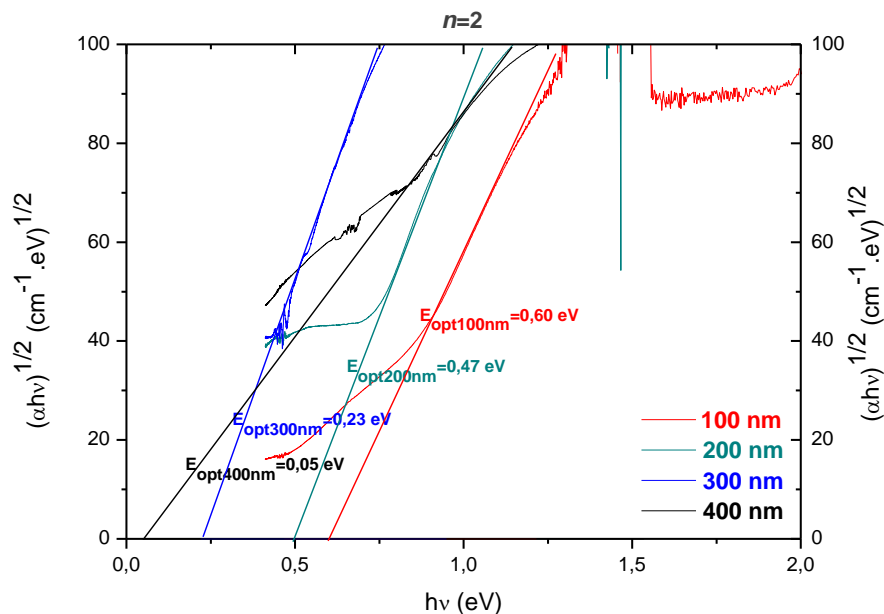


Figure IV-12 : Courbes de Tauc pour une configuration de transition électronique indirecte autorisée ( $n=2$ ) pour la phase  $VO_2$  avec des épaisseurs de 100, 200, 300 et 400 nm

L'étude des valeurs de gaps optiques  $E_{opt: V3d-V3d}$  permet de mettre en évidence sa diminution lorsque l'épaisseur de  $VO_2$  augmente dans nos revêtements. Pour des valeurs d'épaisseur de 100, 200, 300 et 400 nm,  $E_{opt: V3d-V3d}$  prend comme valeurs respectives : 0,60, 0,47, 0,23 et 0,05 eV. Nous pouvons constater que ces valeurs sont toutes inférieures à celles de la littérature. Ceci est dû à la fois au caractère polycristallin de nos films mais aussi aux contraintes. Dans le dioxyde de vanadium, le gap optique n'est dépendant que de la distance V-V dans la phase basse température de  $VO_2$  si l'on se réfère à sa structure de bandes électroniques présentée figure IV-11. Ce qui met en évidence la corrélation entre le paramètre de maille  $a_{M1}$  et la température de transition, les liaisons V-V étant parallèles à cet axe. Une augmentation de l'épaisseur de  $VO_2$  avec une orientation préférentielle dans la direction [100] entraîne la diminution du paramètre de maille  $a_{M1}$  sous l'effet de contraintes de tension dans le film, ce qui se caractérise par un raccourcissement des liaisons V-V. Cette déformation de la maille provoque une modification de la structure de bandes électroniques de  $VO_2$  et a pour effet de réduire le gap optique du dioxyde de vanadium. Il en résulte alors une stabilisation de la phase métallique au dépend de la phase semi-conductrice qui se caractérise par la diminution de la température de transition de  $VO_2$ . Lorsque le film est en compression, l'effet est inversé, à savoir que le paramètre de maille  $a_{M1}$  est étendu par rapport à la valeur du matériau massif, ce qui ouvre le gap optique et augmente la température de transition du matériau en stabilisant cette fois la phase semi-conductrice au détriment de la phase métallique. Ces résultats sont mis en évidence dans la figure IV-13.

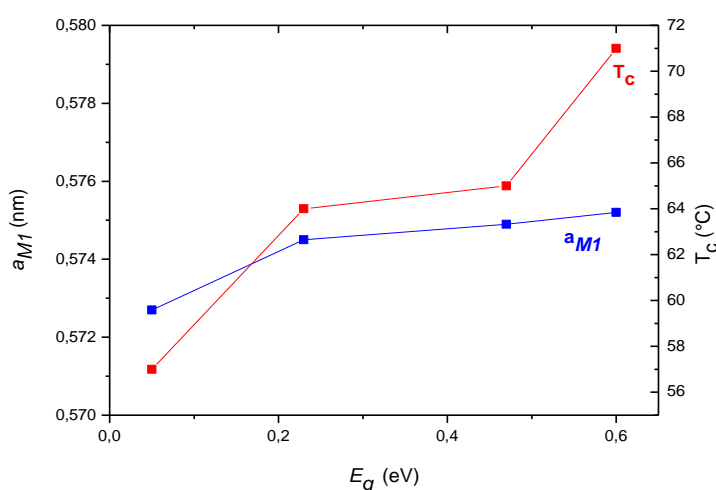


Figure IV-13 : Valeurs du paramètre  $a_{M1}$  et de  $T_c$  en fonction du gap optique pour la phase  $VO_2/SiO_2$  synthétisée sur substrat de verre à température ambiante

#### IV.A.1.iv Mesures de transmittance en température du système biphasé $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2^5$

Un film mince d'une épaisseur de 300 nm composé d'un système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  synthétisé sur un substrat de verre à température ambiante a été étudié et comparé à un film  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  de même épaisseur. Les courbes de transmittance obtenues dans le domaine visible-proche infrarouge à haute et basse températures sont présentées sur la figure IV-14.

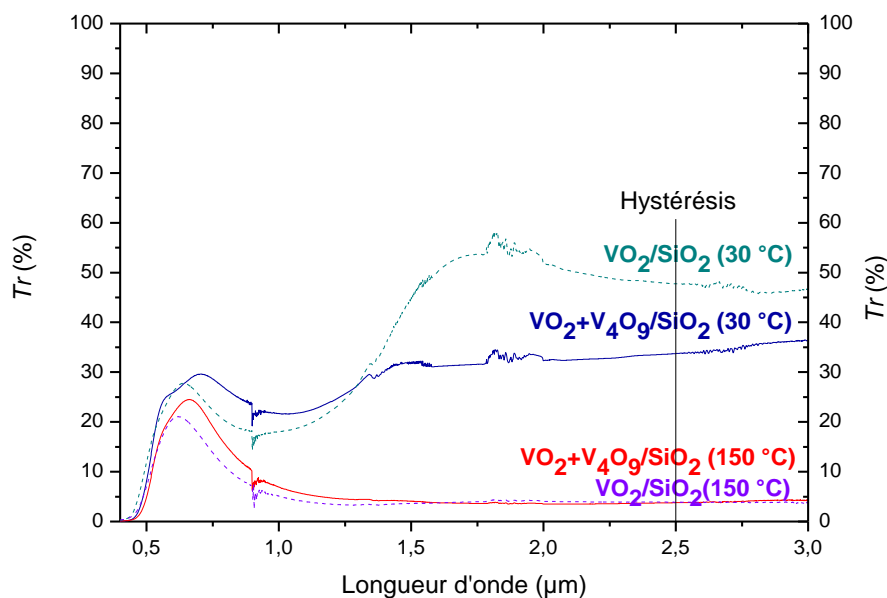


Figure IV-14 : Mesures de transmittance à 30 et 150 °C en fonction de la longueur d'onde pour un système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  et pour une phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisés sur substrat de verre à température ambiante

Les courbes du système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  se distinguent de la phase pure  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  par une transparence moins importante dans l'état semi-conducteur. Après la

---

<sup>5</sup> Pour le reste de ce chapitre, nous utiliserons la notation  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  pour désigner une phase cristallisée  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  recouverte par une couche de  $\text{SiO}_2$  et synthétisée sur substrat de verre

transition de phases, les deux systèmes ont en revanche une transmittance similaire proche de zéro. Nous allons maintenant quantifier l'effet thermochrome dans le cas du système biphasé.

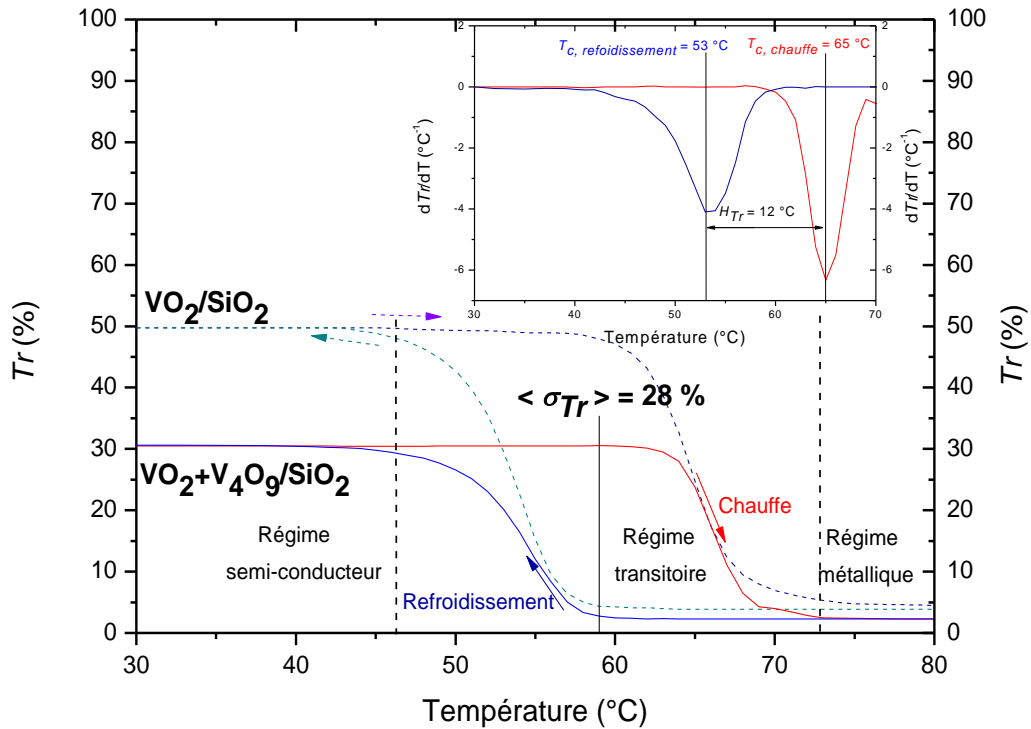


Figure IV-15 : Mesures de transmittance pour une longueur d'onde  $2,5 \mu\text{m}$  en fonction de la température pour un système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  et pour une phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisés sur substrat de verre à température ambiante

La figure IV-15 présente la transmittance en fonction de la température pour une longueur d'onde de  $2,5 \mu\text{m}$  pour les deux films. La transmittance du matériau biphasé est de 30 % à basse température, soit une transmittance plus faible que le film de  $\text{VO}_2$  pur (50 %). Par contre les transmittances des deux films sont très proches (5 %) lorsqu'ils sont dans l'état métallique. La largeur d'hystérésis est de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  et le contraste moyen de transmittance de 28 % pour une longueur d'onde de  $2,5 \mu\text{m}$ . La présence de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  ne modifie guère  $T_c$  qui reste à  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire à  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  près la valeur relevée dans notre film de  $\text{VO}_2$  pur de  $300 \text{ nm}$  d'épaisseur.



## IV.A.2 Mesures de réflectance en température dans le domaine infrarouge de films minces d'oxydes de vanadium

### IV.A.2.i Mesures de réflectance en température de la phase $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$

Les analyses réalisées avec l'aide du spectromètre FTIR et du dispositif Linkam® ont permis d'obtenir les mesures en température de la réflectance de la phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  dans la gamme de longueurs d'onde allant du proche infrarouge à l'infrarouge moyen. L'épaisseur de la couche de  $\text{VO}_2$  déposée lors de cette étude est de 300 nm. Les courbes de réflectance à basse (30 °C) et haute (150 °C) températures sont exposées figures IV-16.

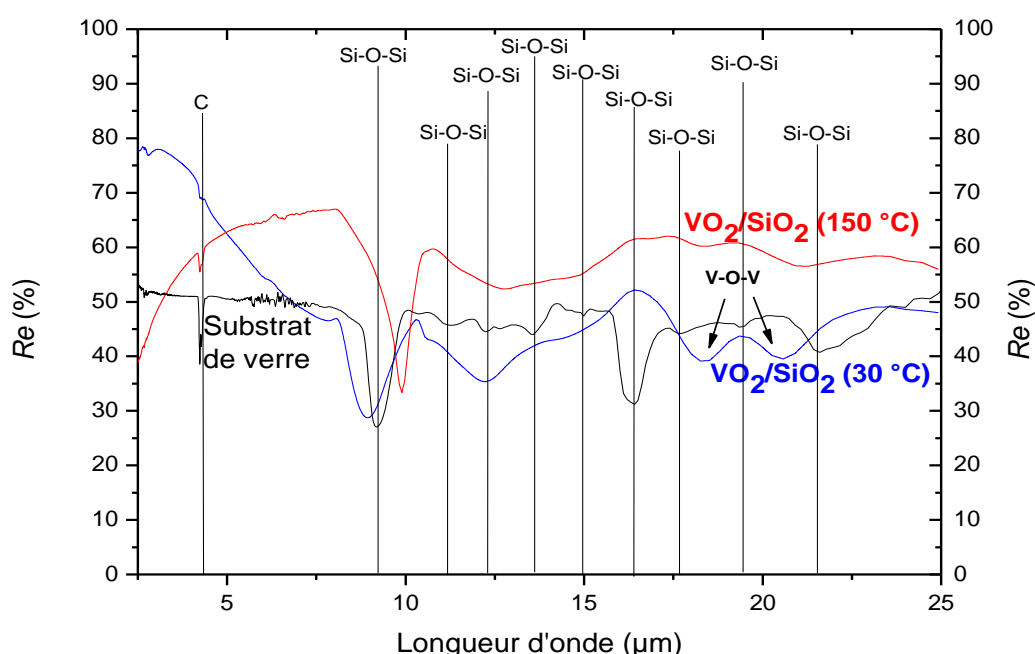


Figure IV-16 : Mesures de réflectance à 30 et 150 °C en fonction de la longueur d'onde pour une phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisée sur substrat de verre à température ambiante ainsi que pour un substrat de verre

La mesure ayant été effectuée sous atmosphère ambiante, la bande d'absorption située à 4,2  $\mu\text{m}$  est attribuée aux modes de vibration de la molécule  $\text{CO}_2$  et de la vapeur d'eau bruite le spectre entre les longueurs d'ondes de 5,5 et 7  $\mu\text{m}$ . La majorité des bandes d'absorption

présentes sont liées à la couche de silice qui recouvre film de VO<sub>2</sub> mais aussi au substrat de verre. Afin d'identifier ses modes, une mesure de réflectance a également été effectuée à la température ambiante sur une lame de verre. Un certain nombre de modes sont visibles et à titre d'exemple, nous pouvons identifier les modes d'élongation, de déformation ou de balancement des liaisons Si-O-Si appartenant à la couche de silice, respectivement aux longueurs d'ondes de 9,2 μm, 12,3 μm et 21,8 μm [15].

Les bandes d'absorption présentes aux longueurs d'ondes de 18,4 μm et 20,6 μm sont quant à elles caractéristiques des modes de vibration d'élongation des liaisons V-O-V de la phase basse température VO<sub>2</sub>(M1). Dans l'état semi-conducteur, le matériau présente une réflectance relativement faible de 47 % pour une longueur d'onde de 8 μm. Les bandes d'absorption V-O-V n'apparaissent plus lorsque le matériau est dans sa phase haute température VO<sub>2</sub>(R) puisque la délocalisation électronique provoque un effet d'écran. La bande d'absorption présente à 10 μm lorsque le matériau est porté à haute température a déjà été observée dans la littérature lors de l'étude des propriétés optiques de poudres de VO<sub>2</sub> par F. Guinneton [16] et a été attribuée à l'oxydation de surface de cette poudre [17]. Cette oxydation de surface correspond à la présence d'une phase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à l'état amorphe et donc à du vanadium possédant un degré d'oxydation +V. Dans notre cas, il est probable que cette bande provienne d'un excès d'oxygène présent à l'interface entre le film de VO<sub>2</sub> et la couche de SiO<sub>2</sub> amorphe compte tenu de la disparition des bandes d'absorption liées au dioxyde de vanadium. Au-delà de la température de transition, le matériau présente une réflectance de 67 % à une longueur d'onde de 8 μm. Les deux courbes de transmittance se croisent à 5 μm et par conséquent en dessous de cette longueur d'onde le matériau est plus réfléchissant à basse température.

Comme pour les analyses effectuées en transmittance, l'influence de l'épaisseur de VO<sub>2</sub> sur les propriétés optiques en réflectance a également été étudiée et les mesures en température effectuées pour les quatre épaisseurs de VO<sub>2</sub> de 100, 200, 300 et 400 nm à la longueur d'onde de 8 μm sont présentées figure IV-17. Afin d'observer l'hystérésis, l'échantillon est d'abord chauffé puis refroidi.

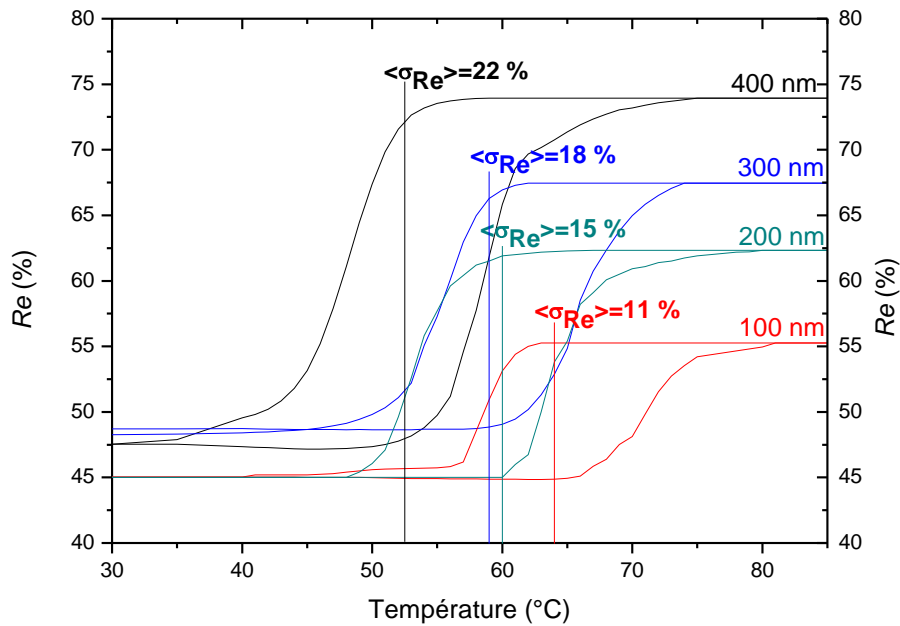


Figure IV-17 : Mesures de réflectance pour une longueur d'onde de  $8 \mu\text{m}$  en fonction de la température d'une phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisée sur substrat de verre à température ambiante pour quatre épaisseurs de  $\text{VO}_2$  de 100, 200, 300 et 400 nm

Le film de  $\text{VO}_2$  de plus faible épaisseur présente une hystérésis asymétrique par rapport aux films de plus hautes épaisseurs. Des observations identiques avaient déjà été relevées sur les mesures de transmittance. L'explication réside dans la différence de taille de grains en fonction de la différence d'épaisseur de  $\text{VO}_2$ . En effet, nous avons vu dans la partie IV.A.1.ii qu'une augmentation de l'épaisseur de  $\text{VO}_2$  entraîne également une augmentation de la taille de grains. Un cristal de petite dimension est connu pour présenter une plus faible probabilité de présenter un défaut par rapport à un cristal de dimension plus importante comme l'a démontré V.A. Klimov [12]. La probabilité de déclencher une germination de phases sur un défaut est alors petite dans le cas d'une faible épaisseur de  $\text{VO}_2$  déposée du fait de la faible dimension des cristaux de  $\text{VO}_2$  [18]. Ce qui entraîne la perte de symétrie de l'hystérésis du fait que la probabilité de déclencher la transition de manière simultanée sur l'ensemble des cristaux du film est plus faible également. Ce raisonnement explique aussi le fait que la transition d'un monocristal de  $\text{VO}_2$  se fait généralement avec une hystérésis d'une largeur de quelques degrés seulement. Un recuit peut être utilisé afin d'augmenter cette taille de grains

(et donc la cristallinité du matériau) dans le matériau VO<sub>2</sub> et ainsi obtenir une largeur d'hystérésis plus faible comme l'ont montré les travaux de H. Zhang illustrés sur la figure I-27 (voir Chapitre I) [19]. Toutefois des recuits avec une durée plus élevée n'ont pas permis d'augmenter la taille des cristaux dans nos films. Seul un changement d'épaisseur a permis de modifier la taille de nos cristaux [20].

Les contrastes moyens de réflectance ont été déterminés via les courbes d'hystérésis, tracées pour une longueur d'onde de 8 μm, des différents matériaux et définis suivant la méthode utilisée pour les mesures de transmittance selon la relation IV-7 :

$$\langle \sigma_{Re} \rangle = Re_{max}(T_{c, chauffe} - H_{Re}/2) - Re_{min}(T_{c, chauffe} - H_{Re}/2) \quad (IV-7)$$

Où  $\langle \sigma_{Re} \rangle$  est le contraste moyen de réflectance pour une longueur d'onde donnée,

$Re_{max}(T_{c, chauffe} - H_{Re}/2)$  : la réflectance maximale à la température définie à  $T_{c, chauffe} - H_{Re}/2$ ,

$Re_{min}(T_{c, chauffe} - H_{Re}/2)$  : la réflectance minimale à la température définie à  $T_{c, chauffe} - H_{Re}/2$ ,

$H_{Re}$  étant la largeur d'hystérésis en réflectance calculée comme suivant la relation IV-8 :

$$H_{Re} = T_{c, chauffe} - T_{c, refroidissement} \quad (IV-8)$$

Les températures critiques pour chaque épaisseur de VO<sub>2</sub> ont été obtenues par le maximum de la dérivée première des courbes de réflectance en fonction de la température. Nous en avons ensuite déduit les différentes largeurs d'hystérésis. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau IV-3 suivant en plus des valeurs de tailles moyennes de grains en fonction de l'épaisseur de VO<sub>2</sub> déposée.

Épaisseur de VO <sub>2</sub> (nm)	100	200	300	400
$T_{c, chauffe}$ (°C)	70	65	64	57
$T_{c, refroidissement}$ (°C)	58	55	54	47
$H_{Re}$ (°C)	12	10	10	10
$\langle \sigma_{Re} \rangle$ (%)	11	15	18	22
Taille moyenne de grains (nm)	34 ± 5	35 ± 6	47 ± 10	53 ± 12

Tableau IV-3 : Résumé des températures de transition, contrastes moyens de réflectance et largeurs d'hystérésis déterminés par mesures de réflectance pour des épaisseurs de VO<sub>2</sub> de 100, 200, 300 et 400 pour une phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Nous pouvons constater qu'une augmentation de l'épaisseur diminue la température critique du matériau VO<sub>2</sub>. En effet, pour des épaisseurs de 100, 200, 300 et 400 nm, des températures critiques respectivement de 70, 65, 64 et 58 °C ont été déterminées. Ces valeurs sont sensiblement identiques à celles obtenues lors des mesures de transmittance. Généralement la différence est de l'ordre de 1 °C. Nous attribuons cette différence à l'incertitude liée au mode chauffage avec la cellule Linkam®. Cet appareil étant précis à un degré près. Cette diminution de la température critique étant liée comme expliquée dans la partie IV.A.1.ii à la modification du paramètre de maille  $a_{MI}$  sous l'effet des contraintes. D'autre part, une augmentation de l'épaisseur de VO<sub>2</sub> entraîne une augmentation du contraste moyen de réflectance.

Les largeurs d'hystérésis varient légèrement en fonction de l'épaisseur de VO<sub>2</sub>, avec des valeurs respectives 12, 10, 10 et 10 °C pour les épaisseurs respectives de VO<sub>2</sub> de 100, 200, 300 et 400 nm. Comme dans le cas des mesures en transmittance, nous attribuons cet effet à la taille de grains des cristaux de VO<sub>2</sub> et aux défauts structuraux du matériau.

Nous pouvons confirmer par mesures de réflectance que l'épaisseur de VO<sub>2</sub> dans la phase pure VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> influe grandement les propriétés optiques du matériau. L'augmentation des contraintes de tension avec l'épaisseur du film entraîne une diminution de la température de transition et les cycles d'hystérésis augmentent par un effet lié à la taille de grains [21].

#### *IV.A.2.ii Mesures de réflectance en température pour un système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/SiO<sub>2</sub>*

Une couche mince biphasée d'une épaisseur de 300 nm a été déposée sur substrat de verre à température ambiante et analysée après recuit avec le spectromètre FTIR. Ces mesures sont présentées figure IV-18 pour des températures de 30 et 150 °C illustrant ainsi les différents états du matériau et sont comparées aux mesures réalisées sur le film VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> de même épaisseur étudié dans la partie précédente.

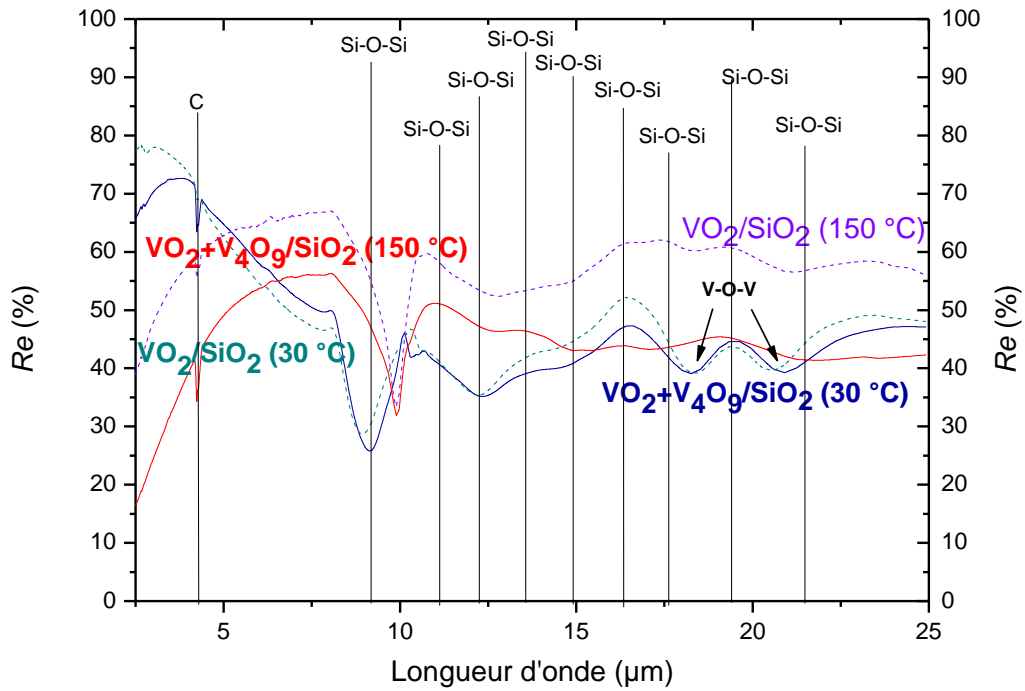


Figure IV-18 : Mesures de réflectance à 30 et 150 °C en fonction de la longueur d'onde pour un système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  et une phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisés sur substrat de verre à température ambiante

À 30 °C, on observe un décalage de la position des modes d'élongation V-O-V du matériau biphasé par rapport au dioxyde de vanadium pur. Les liaisons V-O dans la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  étant plus courtes que dans  $\text{VO}_2$ , les modes de vibrations intègrent les deux contributions et se trouvent légèrement élargis. La bande d'absorption est alors décalée (20,9  $\mu\text{m}$  contre 20,6  $\mu\text{m}$  pour le film de  $\text{VO}_2$  pur). Concernant l'évolution de la réflectance en fonction de la température, le spectre à 30 °C est très proche de ce que l'on observe pour la phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  mais au-delà de  $T_c$  à 150 °C, la réflectance du système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  comparée à celle de la phase  $\text{VO}_2$  est environ 10 % plus faible, divisant par deux l'effet thermochrome en réflectance et le faisant disparaître au-delà de 15  $\mu\text{m}$ .

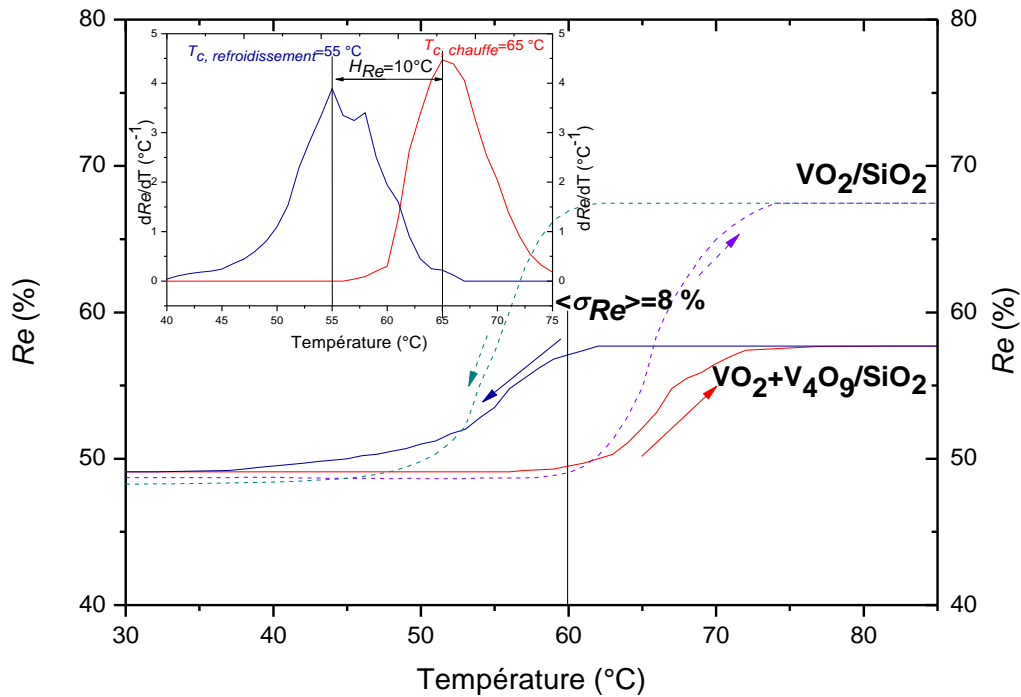


Figure IV-19 : Mesures de réflectance en fonction de la température et dérivées premières des courbes de chauffe et de refroidissement en réflectance par rapport à la température pour une longueur d'onde  $8 \mu\text{m}$  d'un système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  et une phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisés sur substrat verre à température ambiante

L'hystérésis du matériau biphasé est illustré figure IV-19 et permet de mettre en évidence un contraste moyen de réflectance de 8 %, soit une valeur inférieure à celles obtenues pour la phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  (18 %) d'une épaisseur similaire. Cet effet pourrait s'expliquer par le fait que la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  est semi-conductrice quelle que soit sa température [22], le contraste du film biphasé est alors moindre puisque la phase métallique se trouve en quelque sorte diluée dans une phase semi-conductrice. Les deux films présentent en revanche une température de transition identique (65 °C), ce qui rejoint les observations obtenues par les mesures de transmittance : la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  ne modifie pas la température de transition de  $\text{VO}_2$ .

### IV.A.3 Mesures de résistivité électrique en température de films minces d'oxydes de vanadium synthétisés à température ambiante

#### IV.A.3.i Mesures de résistivité électrique en température du bicouche $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$

Les propriétés électriques des films minces composées du bicouche  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisés sur substrat de verre pour les quatre épaisseurs habituelles de  $\text{VO}_2$  de 100, 200, 300 et 400 nm ont été étudiées par mesures de résistivité en utilisant un dispositif 4 pointes à température variable. En suivant le même protocole que pour les mesures de propriétés optiques, les études de résistivité ont toutes été réalisées en chauffant tout d'abord l'échantillon, puis en le refroidissant. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-20. Pour ces mesures, une attaque chimique à l'HF a été réalisée afin de retirer la couche de silice en surface de l'échantillon. Des analyses complémentaires par DRX ont permis de constater que les diffractogrammes des différents films sont demeurés inchangés après cette attaque chimique.

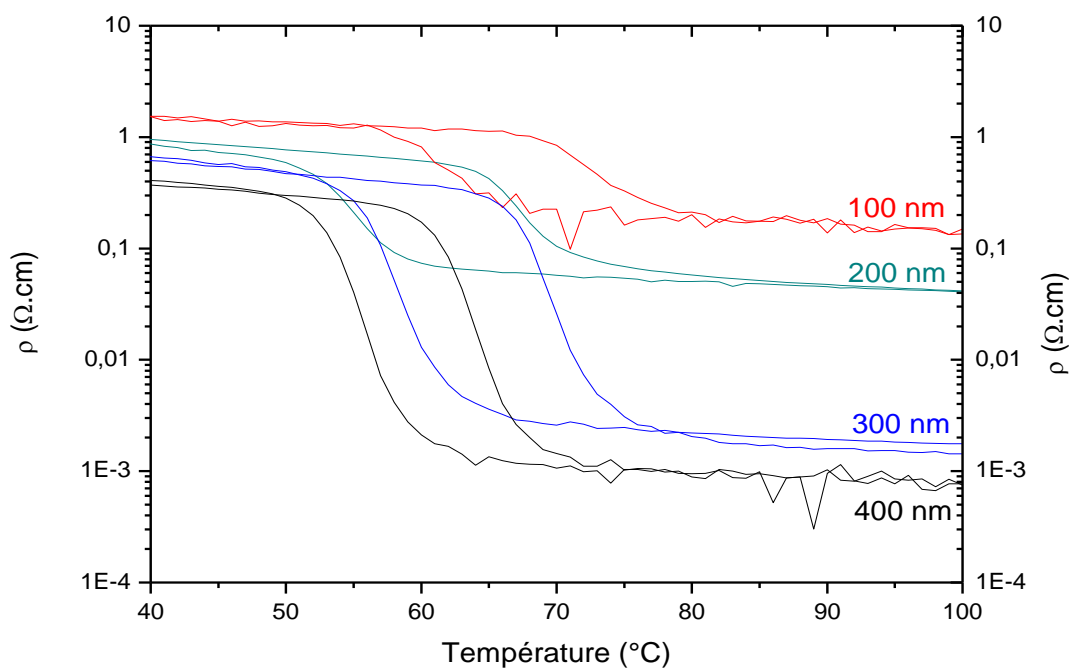
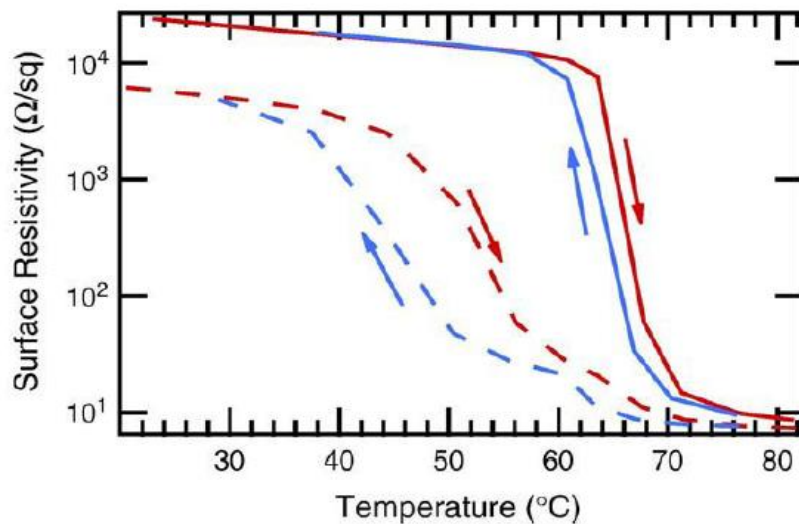


Figure IV-20 : Mesures de résistivité électrique en fonction de la température de la phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisée sur un substrat de verre à température ambiante pour quatre épaisseurs de  $\text{VO}_2$  de 100, 200, 300 et 400 nm



Alors que les films de faible épaisseur (100 et 200 nm) présentent une différence de résistivité d'environ un ordre de grandeur entre l'état semi-conducteur et l'état métallique, les films les plus épais (300 et 400 nm) affichent une différence d'environ trois ordres de grandeur. Ces résultats restent plus faibles que ceux obtenus dans la littérature qui sont en général de quatre ordres de grandeur pour des films minces de VO<sub>2</sub> monocristallins [23]. Dans ces films, l'hystérésis est beaucoup plus étroite et la transition est plus abrupte comme le montre la figure IV-21 qui compare les mesures de résistance de deux films de VO<sub>2</sub> polycristallin (courbe en pointillée) et monocristallin (courbe pleine) [24]. Le changement de résistivité pour le film polycristallin obtenu pour cet auteur est de trois ordres de grandeur, ce qui est semblable aux observations relevées sur nos films. F. Dumas-Bouchiat a obtenu quant à lui une baisse de résistivité de deux ordres de grandeurs sur des films de VO<sub>2</sub> déposés sur substrat de verre [25].



*Figure IV-21 : Mesures de résistivité électrique en température de films de VO<sub>2</sub> monocristallin (courbe pleine) et polycristallin (courbe en pointillée) élaborés sur substrat de saphir [24]*

Le caractère polycristallin de nos films est probablement à l'origine de la dégradation des propriétés électriques. Les travaux de M. Luo [26] et J. Leroy [27] rapportent effectivement des baisses de résistivité de deux à trois ordres de grandeur. Enfin, la résistivité électrique élevée des films de 100 et 200 nm est due à la faible taille de grains dans ces films et donc à leur faible densité de défauts. Ces défauts qui sont des lacunes en oxygène agissent comme

des donneurs d'électrons et favorisent la conductivité électrique des films. Ce qui explique la faible résistivité électrique des films de VO<sub>2</sub> d'épaisseur de 300 et 400 nm qui possèdent une taille moyenne de grains plus élevée et donc une densité de défauts plus importante également.

L'énergie d'activation de chacun des films a été calculée via les mesures de résistivité électrique en fonction de la température. Dans un semi-conducteur classique la conductivité électrique du matériau est activée thermiquement et suit une loi de type Arrhenius [28] qui est définie selon l'équation IV-9 suivante :

$$\ln(\rho) = \ln(\rho_0) + \frac{E_a}{2kT} \quad (\text{IV-9})$$

Où,  $\rho$  est la conductivité électrique du matériau,

$E_a$  : l'énergie d'activation apparente du processus de conduction,

$k$  : la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),

$T$  : la température.

Le facteur  $\rho_0$  est défini suivant la relation (IV-10) :

$$\rho_0 = \lim_{T \rightarrow \infty} (\rho) \quad (\text{IV-10})$$

L'énergie d'activation est alors obtenue après linéarisation de l'équation IV-9. Le tableau IV-4 expose les différentes températures de transition et énergies d'activation obtenues pour la gamme de températures comprise entre 40 à 50 °C de chaque film ainsi que leurs largeurs d'hystérésis ( $H_\rho$ ) respectives déduites à partir des données de la figure IV-20.

Épaisseur de VO <sub>2</sub> (nm)	100	200	300	400
$T_{c, \text{chauffe}}$ (°C)	71	69	65	60
$T_{c, \text{refroidissement}}$ (°C)	55	54	55	52
$H_\rho$ (°C)	16	15	11	8
Énergie d'activation (eV)	0,268	0,184	0,168	0,088

*Tableau IV-4 : Résumé des températures de transition et des largeurs d'hystérésis déterminées par mesures de résistivité pour des épaisseurs de VO<sub>2</sub> de 100, 200, 300 et 400 pour une phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>*

Les résultats obtenus sur la résistivité des films viennent corroborer ceux obtenus sur les propriétés optiques, à savoir qu'une augmentation de la température de transition est observée lorsque l'épaisseur de  $\text{VO}_2$  diminue. Cet effet est attribué aux contraintes présentes dans les films. Pour ce qui est de la largeur de l'hystérésis, son élargissement est dû à un effet de taille de grains. Nous pouvons aussi constater que les valeurs d'énergie d'activation des films de  $\text{VO}_2$  diminuent de 0,268 à 0,088 eV lorsque l'épaisseur de  $\text{VO}_2$  augmente et sont inférieures à celle prévue par la théorie (0,3 eV). Cette différence peut s'expliquer par la présence de contraintes, de défauts ou d'impuretés dans les films. G. Garry avait obtenu quant à lui une valeur de 0,35 eV pour des films de  $\text{VO}_2$  élaborés par PLD [29]. Pour une épaisseur de 200 nm, J.C. Orlianges avait obtenu une énergie d'activation de 0,168 eV avec un procédé d'élaboration similaire [30]. Ces résultats rejoignent les observations obtenues sur les calculs de gap optique où une augmentation de l'épaisseur diminue la largeur de la bande interdite sous l'effet des contraintes de tension en réduisant le paramètre de maille  $a_{MI}$ .

#### IV.A.3.ii *Mesures de résistivité en température du système biphasé $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$*

Les propriétés électriques en température du système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  synthétisé avec une épaisseur de 300 nm à température ambiante sur un substrat de verre ont aussi été étudiées en température avec un protocole identique. Nous avons déposé une couche de silice en surface du film biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  avant recuit puis nous l'avons attaqué chimiquement à l'HF après recuit. Ces deux étapes supplémentaires avaient pour but de comparer les propriétés électriques de films ayant subi un même traitement chimique. Les résultats obtenus sont présentés figure IV-22 et comparés au ceux d'une phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  d'une épaisseur égale de 300 nm.

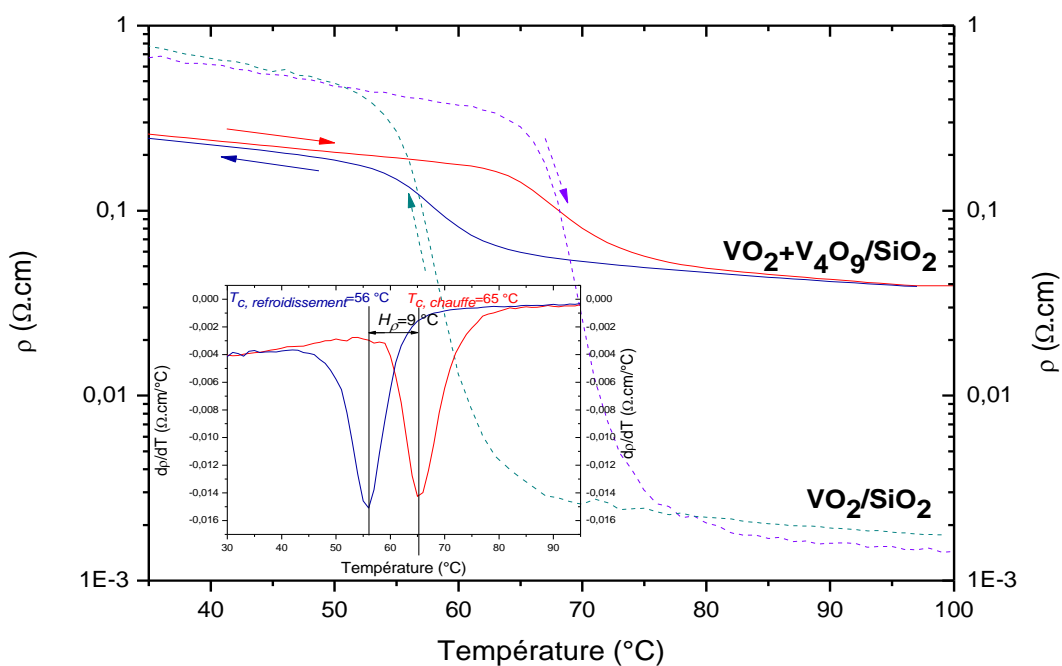


Figure IV-22 : Mesures de résistivité électrique en fonction de la température et dérivées premières des courbes de chauffe et de refroidissement en résistivité par rapport à la température d'un système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  et d'une phase  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  synthétisés sur un substrat de verre à température ambiante

Le système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  est à la fois moins résistif dans l'état semi-conducteur et plus résistif dans l'état métallique par rapport à la phase pure  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$ . La transition possède un saut d'un ordre de grandeur, on perd donc deux ordres de grandeur comparé à la phase pure  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$ . Les analyses effectuées par DRX avaient permis de démontrer que la taille de grains pour les deux types de films était similaire. Un effet de taille de grains ne peut alors expliquer cette différence de résistivité à température ambiante. De plus, la température de transition de 65 °C et largeur d'hystérésis de 9 °C sont relativement proches de celles obtenues sur le système  $\text{VO}_2$  (pour mémoire, respectivement 65 et 11 °C). L'explication de cette différence de résistivité réside donc dans la présence de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$ .

On peut supposer que la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  est moins résistive que la phase  $\text{VO}_2$ , ce qui entraîne la baisse de résistivité en-dessous de  $T_c$ . À l'inverse, au-dessus de  $T_c$ , le comportement semi-conducteur de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  rentre en compétition avec le caractère métallique de la phase

VO<sub>2</sub> ce qui augmente la résistivité globale du film biphasé. La prochaine partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation des propriétés électriques et optiques des films minces de la phase pure VO<sub>2</sub> et du système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, qui cette fois seront déposés à haute température.

## IV.B Étude des propriétés électriques et optiques de la phase VO<sub>2</sub> et du système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> synthétisés à la température de 500 °C

### IV.B.1 Mesures de résistivité électrique en température de films minces d'oxydes de vanadium synthétisés à la température de 500 °C

#### IV.B.1.i *Mesures de résistivité électrique en température de la phase VO<sub>2</sub> déposée à 500 °C*

Pour former une phase pure de VO<sub>2</sub>, une autre voie de synthèse a été détaillée dans le chapitre III. Elle consiste à utiliser un porte substrat chauffant à 500 °C afin de cristalliser pendant le dépôt (*in situ*) la phase VO<sub>2</sub> sur des substrats de silicium. Pendant l'optimisation du processus, nous avons également synthétisé un système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> *in situ*. Nous le verrons en fin de chapitre, les propriétés optiques de ce système biphasé sont particulièrement intéressantes pour l'application industrielle visée ici.

Les propriétés électriques des films synthétisés *in situ* ont été étudiées par mesures de résistivité en température en conservant le mode opératoire des couches minces réalisées à température ambiante (figure IV-23). Le film de VO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 200 nm présente dans sa phase semi-conductrice une résistivité d'environ 0,8 Ω.cm à température ambiante. La résistivité chute à 0,004 Ω.cm lorsque VO<sub>2</sub> prend son caractère métallique, soit une baisse de résistivité d'environ 2,5 ordres de grandeur ce qui est supérieur à ce que l'on observe dans un VO<sub>2</sub> de 200 nm d'épaisseur élaboré à température ambiante où la baisse de résistivité n'atteint qu'un ordre de grandeur. La transition s'effectue en revanche sur une gamme de températures d'environ 40 °C, on perd donc le caractère abrupt de la transition que nous associons à la diminution de la taille de grains de 35 nm à 18 nm (voir chapitre III). La température de transition du matériau de 67 °C est proche de celle du matériau massif avec une largeur d'hystérésis de seulement 7 °C.

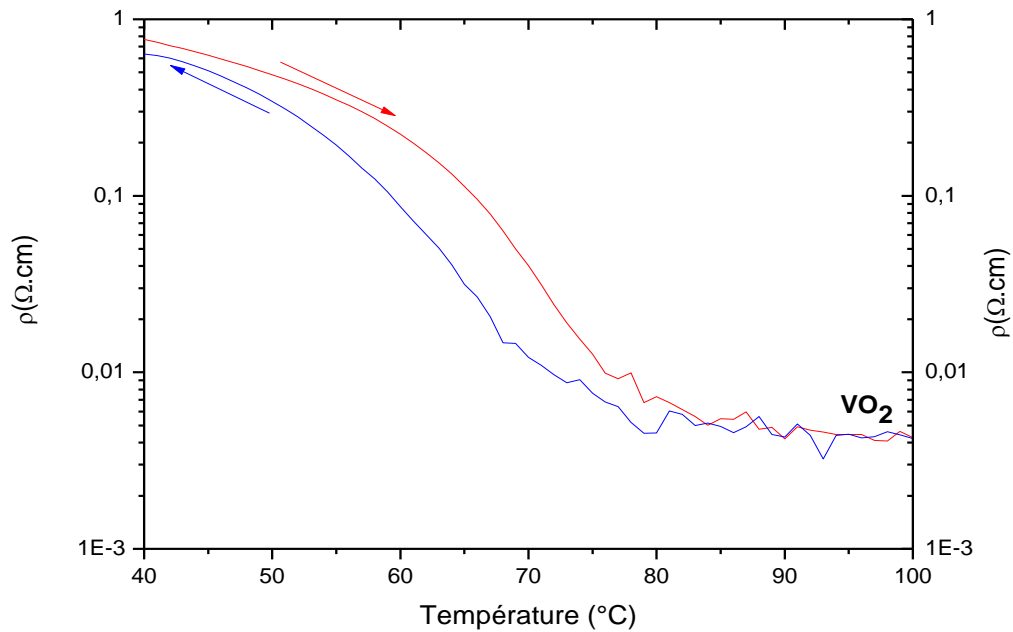


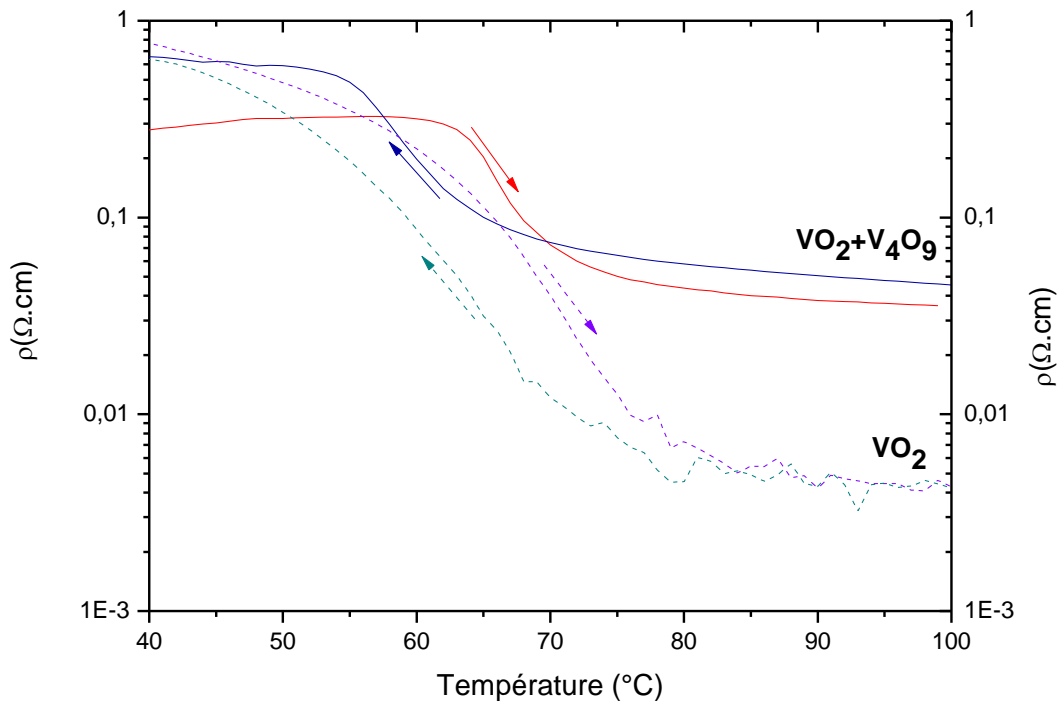
Figure IV-23 : Mesures de résistivité en fonction de la température d'une phase  $VO_2$  synthétisée sur un substrat de silicium à la température de  $500\text{ }^\circ\text{C}$

Les mesures de propriétés électriques ont ainsi permis de déterminer une valeur d'énergie d'activation de  $0,305\text{ eV}$  pour une gamme de température comprise entre  $40$  et  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles observées dans la littérature pour des films de  $VO_2$  polycristallins [31]. J. Cao rapporte en effet une valeur d'énergie d'activation de  $0,2\text{ eV}$  pour ce type de films [32]. Pour rappel, pour une épaisseur égale de  $VO_2$ , une énergie d'activation légèrement inférieure de  $0,284\text{ eV}$  avait été déterminée pour une phase  $VO_2/SiO_2$ . Il est à noter que Y. Wang a pour sa part obtenu une énergie d'activation de  $0,103\text{ eV}$  pour des films de  $VO_2$  nanostructurés [33].

#### IV.B.1.ii Mesures de résistivité électrique en température d'un système biphasé $VO_2+V_4O_9$ synthétisé à $500\text{ }^\circ\text{C}$

Des mesures de résistivité en température ont aussi été effectuées sur le matériau biphasé  $VO_2+V_4O_9$  d'une épaisseur de  $200\text{ nm}$  synthétisé à une température de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  sur un substrat

de silicium. Les résultats obtenus sont présentés figure IV-24 et comparés à ceux obtenus dans le cas d'une phase VO<sub>2</sub>.



*Figure IV-24 : Mesures de résistivité électrique en fonction de la température d'un système biphasé VO<sub>2</sub>/V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> et d'une phase VO<sub>2</sub> synthétisés sur un substrat de silicium à la température de 500 °C*

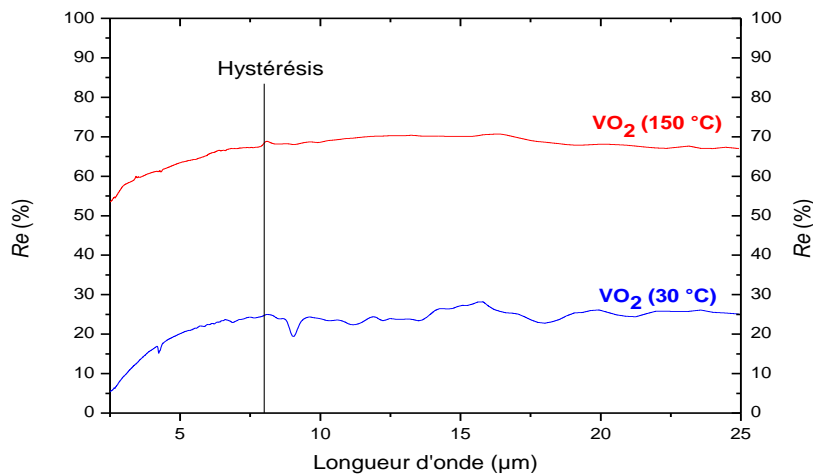
Comme dans le cas des films biphasés réalisés à température ambiante, la résistivité du système VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> est inférieure dans l'état semi-conducteur et supérieure dans l'état métallique ce qui confirme les résultats déjà obtenus sur les films déposés à la température ambiante. La température de transition est de 66 °C, ce qui confirme une nouvelle fois le fait que la phase V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> n'a pas d'incidence sur  $T_c$  à la différence de la structure de la phase VO<sub>2</sub>. Dans le cas du système biphasé une phase VO<sub>2</sub>(M2) avait été mis en évidence par analyses MET et DRX (voir chapitre III). La largeur d'hystérésis n'est que de 5 °C et on observe un décalage en résistivité des courbes qui entraîne une dissymétrie de l'hystérésis. Cette diminution de la largeur d'hystérésis s'explique une nouvelle fois par la différence de taille moyenne de grains entre les deux films (18 nm pour VO<sub>2</sub> et 24 nm pour VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>).

## IV.B.2 Mesures de réflectance et de transmittance en température dans le domaine infrarouge de films minces d'oxydes de vanadium synthétisés à haute température

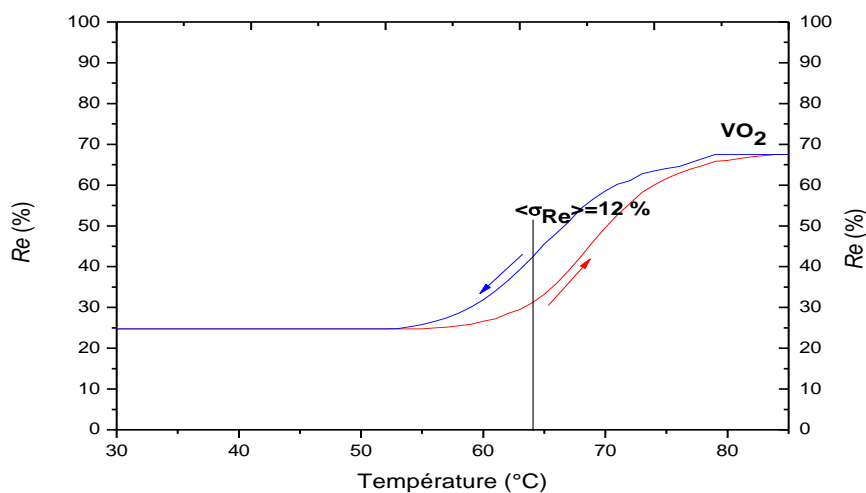
### IV.B.2.i Mesures de réflectance en température d'une phase $VO_2$ déposée à $500\text{ °C}$

Les propriétés optiques des films minces réalisés *in situ* à la température de  $500\text{ °C}$  et composé d'une phase  $VO_2$ , d'une épaisseur de  $200\text{ nm}$ , déposé sur un substrat de silicium ont été étudiées par mesures de réflectance en température suivant le procédé utilisé sur les films synthétisés à température ambiante. Les courbes de basses et hautes températures ainsi que leurs dérivées premières sont illustrées sur les figures IV-25<sup>a), b), c)</sup>, il en est de même pour l'hystérésis tracée pour une longueur d'onde de  $8\text{ }\mu\text{m}$ .

a)



b)





c)

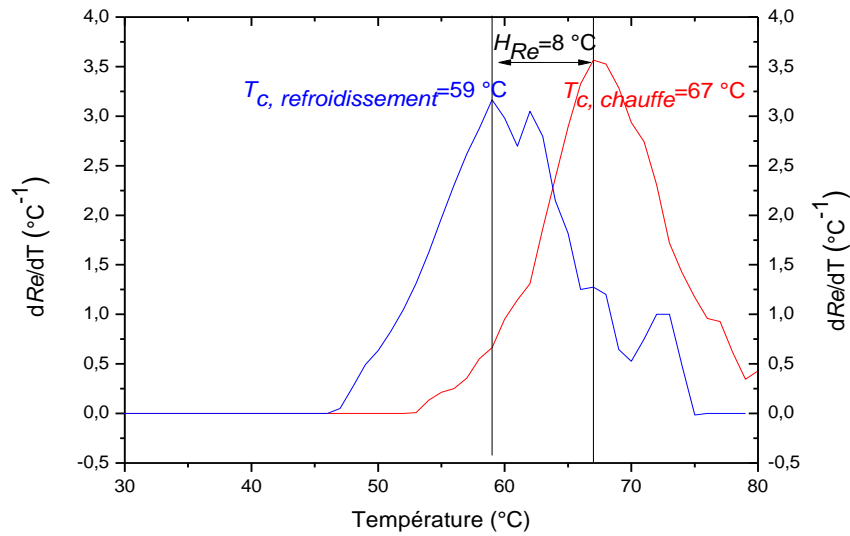
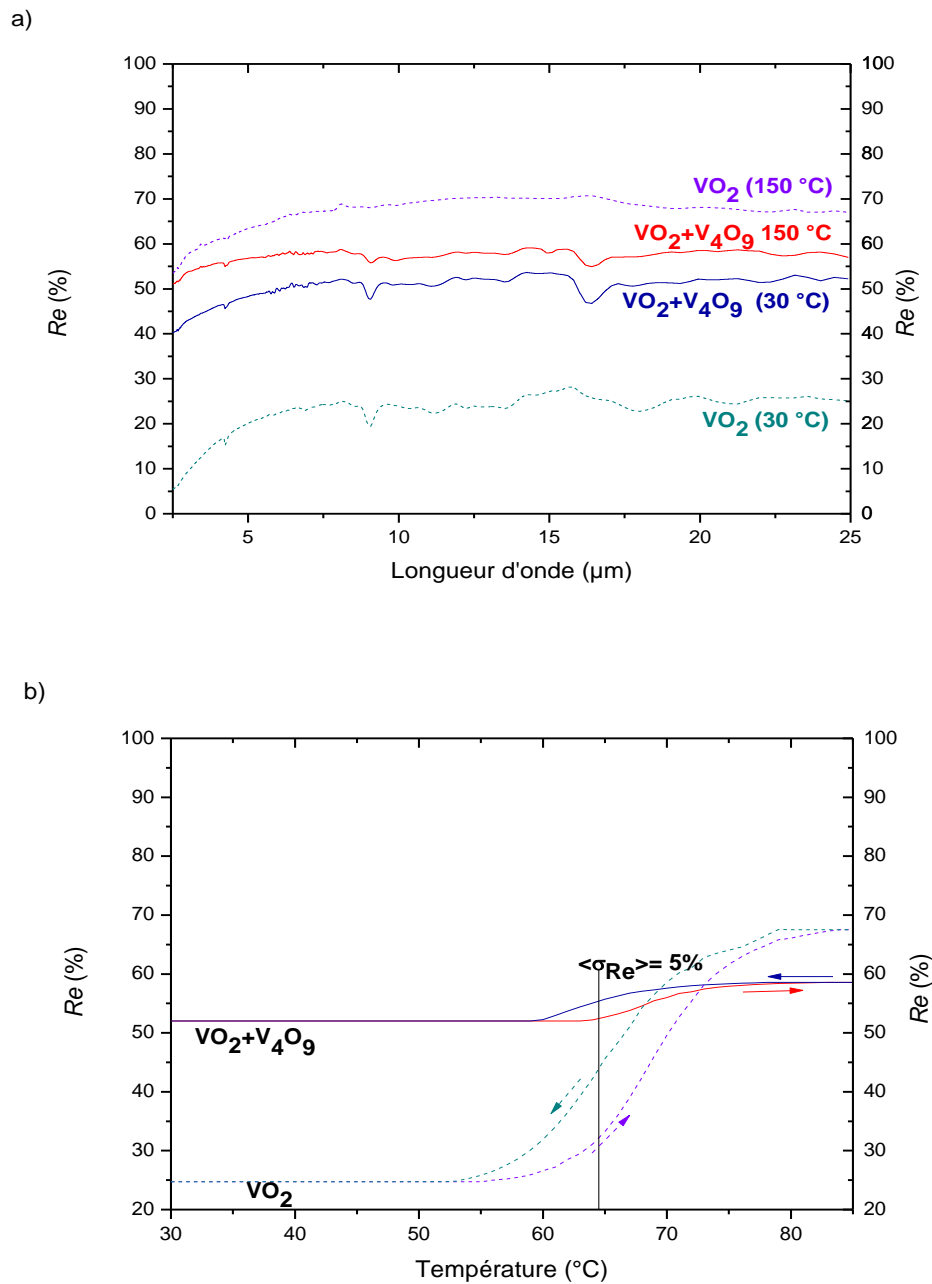


Figure IV-25 : Mesures de réflectance à 30 et 150 °C en fonction de la longueur d'onde (a), mesures de réflectance en fonction de la température (b) et dérivée première des courbes de chauffe et de refroidissement en réflectance par rapport à la température pour une longueur d'onde de 8  $\mu\text{m}$  (c) d'une phase  $\text{VO}_2$  synthétisée sur substrat de silicium à 500 °C

Le matériau  $\text{VO}_2$  présente une réflectance de 23 % dans l'état semi-conducteur contre une réflectance de 67 % dans l'état métallique à la longueur d'onde de 8  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans la littérature par F. Guinneton [34]. Il s'agit du comportement typique du matériau  $\text{VO}_2$  qui, lorsqu'il est chauffé, voit sa réflectance augmenter. Le contraste moyen de réflectance déterminé selon la procédure décrite en début de chapitre n'est que de 12 %. En revanche, si nous déterminons le contraste comme la différence entre la réflectance à haute température et celle à basse température, la valeur obtenue est voisine de 42 %. En utilisant la même méthodologie, nous obtenons une valeur proche de 19 % pour le film de  $\text{VO}_2$  recouvert de  $\text{SiO}_2$  (figure IV-16). Pour le film de dioxyde de vanadium élaboré à 500 °C, la température de transition du matériau est similaire à celle majoritairement trouvée dans la littérature, à savoir 67 °C pour la courbe de chauffe. La largeur d'hystérésis de 8 °C est en revanche légèrement inférieure à la largeur habituelle de 10 °C. Le fait que la transition de phases s'effectue sur une large gamme de températures (30 °C) est un effet lié à la taille de grains. En effet, le film de  $\text{VO}_2$  déposé possède des cristaux d'une dimension d'environ 18 nm selon les analyses DRX.

IV.B.2.ii *Mesures de réflectance en température d'un système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> déposé à 500 °C*

Des mesures de réflectance en température ont été effectuées sur un matériau biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> qui possède une épaisseur identique au VO<sub>2</sub> (200 nm). Le film est également synthétisé sur un substrat de silicium à la température de 500 °C. Les courbes réalisées sont exposées figure IV-26<sup>a), b)</sup> où elles sont comparées à la phase VO<sub>2</sub> étudiée précédemment.



c)

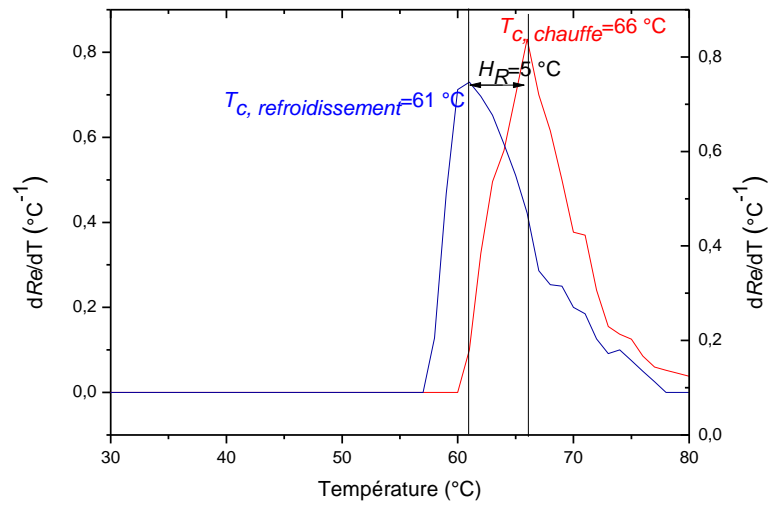


Figure IV-26 : Mesures de réflectance à 30 et 150 °C en fonction de la longueur d'onde (a), mesures de réflectance en fonction de la température (b) et dérivées premières des courbes de chauffe et de refroidissement en réflectance par rapport à la température pour une longueur d'onde de 8  $\mu\text{m}$  (c) d'un système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  et d'une phase  $\text{VO}_2$  synthétisés sur substrat de silicium à 500 °C

$\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  possède une température de transition de 66 °C due à la présence de la phase  $\text{VO}_2(\text{M}_2)$  dont  $T_c$  est sensiblement inférieure à celle de la phase  $\text{VO}_2(\text{M}_1)$ . La largeur d'hystérésis du système biphasé est de 5 °C, ce qui est assez faible (voir IV-26<sup>c</sup>), comme pour le cas d'un film  $\text{VO}_2$  (pour rappel 8 °C). De même, la transition de phases s'effectue sur une gamme de températures plus réduite que pour le cas du film de  $\text{VO}_2$  pur. Là encore, la différence en termes de taille de grains entre les deux films explique ces gammes de températures : environ 18 nm pour le film de  $\text{VO}_2$  contre 24 nm pour le système biphasé.

Sur la figure IV-26<sup>a</sup>) on constate également une réflectance plus élevée à température ambiante pour le matériau biphasé comparé au film de  $\text{VO}_2$ , respectivement 52 et 25 %. Cette différence de réflectance est attribuée au caractère semi-conducteur de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  dont les propriétés optiques rentrent en compétition avec la phase  $\text{VO}_2$ . Pour une température de 150 °C, l'inverse est observé, la réflectance est moins élevée dans le système biphasé, le caractère semi-conducteur de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  [35] venant détériorer les propriétés métalliques de la phase  $\text{VO}_2(\text{M}_2)$ . Ces résultats corroborent les observations relevées pour les différents

systèmes déposés à température ambiante. Le contraste moyen de réflectance, entre l'état semi-conducteur et l'état métallique du matériau biphasé est de seulement 5 % pour une longueur d'onde de 8  $\mu\text{m}$  comme le montre la figure IV-26<sup>b)</sup>. Ce résultat pourrait de prime abord paraître décevant mais la présence de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  responsable de la faible valeur de  $\langle\sigma_{Re}\rangle$  se révèle être finalement un atout très intéressant dans le cadre d'une application dans le domaine de la régulation thermique.

Le tableau IV-5 suivant rassemble les différents résultats obtenus par mesures de réflectance sur les deux types de revêtements.

Type de revêtement	$\text{VO}_2/\text{SiO}_2$	$\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$	$\text{VO}_2$	$\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$
$T_c$ , chauffe ( $^\circ\text{C}$ )	64	65	67	66
$H_{Re}$ ( $^\circ\text{C}$ )	10	10	8	5
$\langle\sigma_{Re}\rangle$ (%)	18	8	12	5
Épaisseur de $\text{VO}_2$ (nm)	300	300	200	200

Tableau IV-5 : Résumé des températures de transition, contrastes moyens de réflectance et largeurs d'hystérésis déterminés par mesures de réflectance pour des films du type  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$ ,  $\text{VO}_2$  et  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$

D'une manière générale, les propriétés thermochromes d'un film de  $\text{VO}_2$  sont dégradées par la présence de la phase semi-conductrice  $\text{V}_4\text{O}_9$ , aussi bien pour les films réalisés à température ambiante que pour les films synthétisés à 500  $^\circ\text{C}$ . Le contraste moyen de réflectance et la largeur d'hystérésis sont tous deux diminués mais la température de transition demeure inchangée en revanche dans le cas des films synthétisés à température ambiante.

Pour l'application finale visée, un matériau présentant une hystérésis abrupte sur une gamme de températures relativement restreinte avec un faible contraste moyen de réflectance semble être le meilleur choix possible. En ce sens, le revêtement biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  synthétisé à 500  $^\circ\text{C}$  possède les meilleurs caractéristiques afin de réguler la température d'un panneau solaire. Toutefois, comme nous le verrons dans la partie IV.C, déposer ce type de revêtement sur un substrat d'aluminium avec les conditions de dépôt utilisées n'a pas été possible. Nos essais se sont alors portés sur un revêtement biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  synthétisé à température ambiante et recuit *ex situ*.

#### IV.B.2.iii Mesures de transmittance en température de films minces $\text{VO}_2$ et $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$ déposés à $500\text{ }^\circ\text{C}$

Finalement, des mesures de transmittance en température dans le domaine infrarouge ont pu être effectuées sur des films du type  $\text{VO}_2$  et  $\text{VO}_2/\text{V}_4\text{O}_9$  du fait de l'utilisation de substrat de silicium pour ces dépôts (figure IV-27). Cette figure permet de constater que nous retrouvons les artéfacts de mesures habituels liés à la vapeur d'eau et au  $\text{CO}_2$  pour les deux types de films. De même, les bandes d'absorption liées aux liaisons entre le vanadium et l'oxygène sont également observées pour les deux revêtements ( $16,1$  et  $19,3\text{ }\mu\text{m}$ ). Comme pour les mesures de réflectance, la présence de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  semble décaler ces bandes vers les grandes longueurs d'onde. Pour une température de  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , nous retrouvons la tendance obtenue sur l'étude des deux types de films lors des mesures dans le domaine visible-proche infrarouge. À savoir que la présence de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  dégrade les propriétés optiques en transmittance du système biphasé par rapport à la phase  $\text{VO}_2$ . La transmittance est de  $70\%$  pour  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  contre  $90\%$  pour  $\text{VO}_2$  pour une longueur d'onde de  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ . Il en est de même après la transition de phases lorsque les deux matériaux sont portés à la température de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  où le caractère semi-conducteur de la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$  permet au revêtement biphasé de présenter une transmittance de  $27\%$  contre une transmittance de  $9\%$  pour la phase  $\text{VO}_2$ .

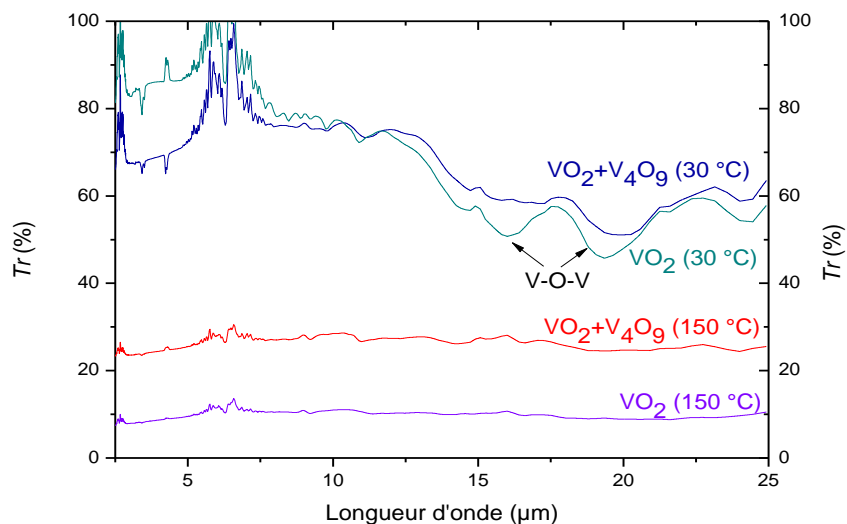


Figure IV-27 : Mesures de transmittance à  $30$  et  $150\text{ }^\circ\text{C}$  en fonction de la longueur d'onde pour une phase  $\text{VO}_2$  et un système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  synthétisés sur substrat de silicium à la température de  $500\text{ }^\circ\text{C}$

Ces mesures confirment les résultats globalement observés sur les propriétés du système biphasé par rapport à une phase VO<sub>2</sub> classique. Nous allons consacrer la dernière partie de ce chapitre à montrer l'intérêt d'intégrer un système biphasé dans un capteur thermique solaire et ses apports dans le cadre de l'application visée.

#### IV.C Discussion de l'intérêt d'une phase parasite V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> pour une application de régulation thermique

Le panneau solaire thermique est constitué d'un support en aluminium, dans le but de reconstituer au mieux ce capteur, nous avons réalisé des dépôts à température ambiante sur des substrats d'aluminium qui ont été suivi d'un recuit sous air afin de synthétiser des films du type Al/VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Al/VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>6</sup> avec des épaisseurs de 150 nm. Les analyses des propriétés optiques en réflectance effectuées en température sur un système Al/VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sont présentées figure IV-28.

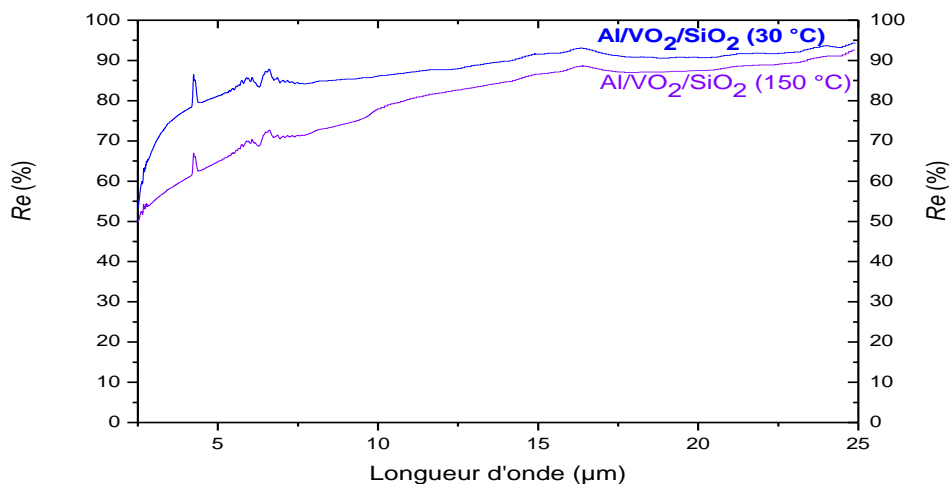


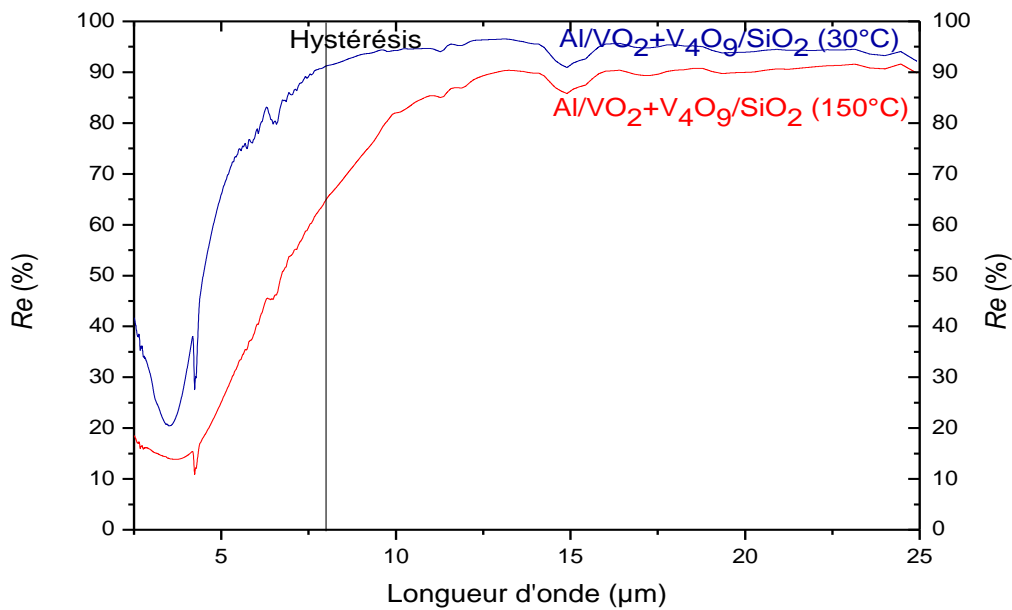
Figure IV-28 : Mesures de réflectance à 30 et 150 °C en fonction de la longueur d'onde pour un film Al/VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> synthétisé sur un substrat d'aluminium à température ambiante

<sup>6</sup> Nous utiliserons pour le reste de ce manuscrit les notations Al/VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Al/VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/SiO<sub>2</sub> dans le but de définir les films composés d'une phase VO<sub>2</sub> et d'un système biphasé VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> revêtus d'une couche de SiO<sub>2</sub> et déposés sur un substrat d'aluminium

Nous pouvons constater une baisse de la réflectance globale du système Al/VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> lorsqu'il est chauffé de la température ambiante à la température de 150 °C. Ce résultat pourrait paraître surprenant car l'effet thermochrome se trouve inversé par rapport aux résultats qui ont été présentés jusqu'à présent. Bien évidemment, la cause de cette inversion provient du substrat. En effet, l'aluminium est un matériau plus réfléchissant que VO<sub>2</sub> métallique. En dessous de  $T_c$ , VO<sub>2</sub> est transparent aux infrarouges, l'aluminium est alors responsable de la forte réflectance de l'ensemble film/substrat. Au-delà de  $T_c$ , la réflectance globale du système Al/VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est en revanche régulée uniquement par la couche de VO<sub>2</sub> dont l'état métallique vient masquer le substrat d'aluminium. La réflectance de VO<sub>2</sub> est alors moindre par rapport à celle du substrat, ce qui explique l'inversion des courbes par rapport au cas où le substrat est du silicium.

Nous présentons maintenant les mesures de réflectance en température du système biphasé sur substrat aluminium illustrées sur la figure IV-29<sup>a), b)</sup>.

a)



b)

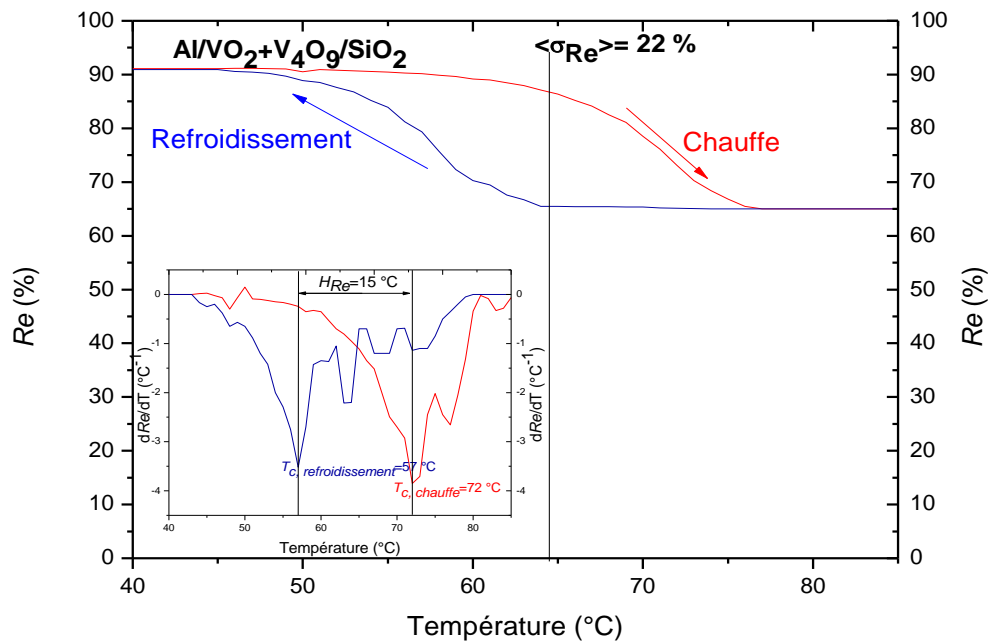


Figure IV-29 : Courbes de réflectance à 30 et 150 °C en fonction de la longueur d'onde (a) et mesures de réflectance pour une longueur d'onde de 8  $\mu\text{m}$  en fonction de la température et dérivées premières de la réflectance à basse et haute température en fonction de la température (b) d'un film  $\text{Al/VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  synthétisé sur substrat d'aluminium à température ambiante

L'effet thermochrome reste inversé avec une baisse de la réflectance lorsque le film est chauffé de la température ambiante jusqu'à 150 °C, mais cette fois la baisse de réflectance est plus importante lorsque le film intègre la phase  $\text{V}_4\text{O}_9$ . Cet effet s'explique par la modification des propriétés optiques de  $\text{VO}_2$  lorsqu'il est en présence de  $\text{V}_4\text{O}_9$  (contraste de réflectance plus faible). Afin d'illustrer au mieux cet effet, l'émissivité infrarouge de chaque matériau ( $\varepsilon$ ) a été estimée en utilisant la formule IV-11 :

$$\varepsilon = 1 - Re - Tr \quad (\text{IV-11})$$

Le substrat d'aluminium étant opaque au rayonnement infrarouge, la transmittance de chaque matériau (notée  $Tr$ ) peut être considérée comme nulle [36]. L'émissivité infrarouge est alors uniquement dépendante de la réflectance du matériau (notée  $Re$ ) [37]. L'émissivité infrarouge calculée pour chacun des systèmes est présentée sur la figure IV-30<sup>a), b)</sup>.



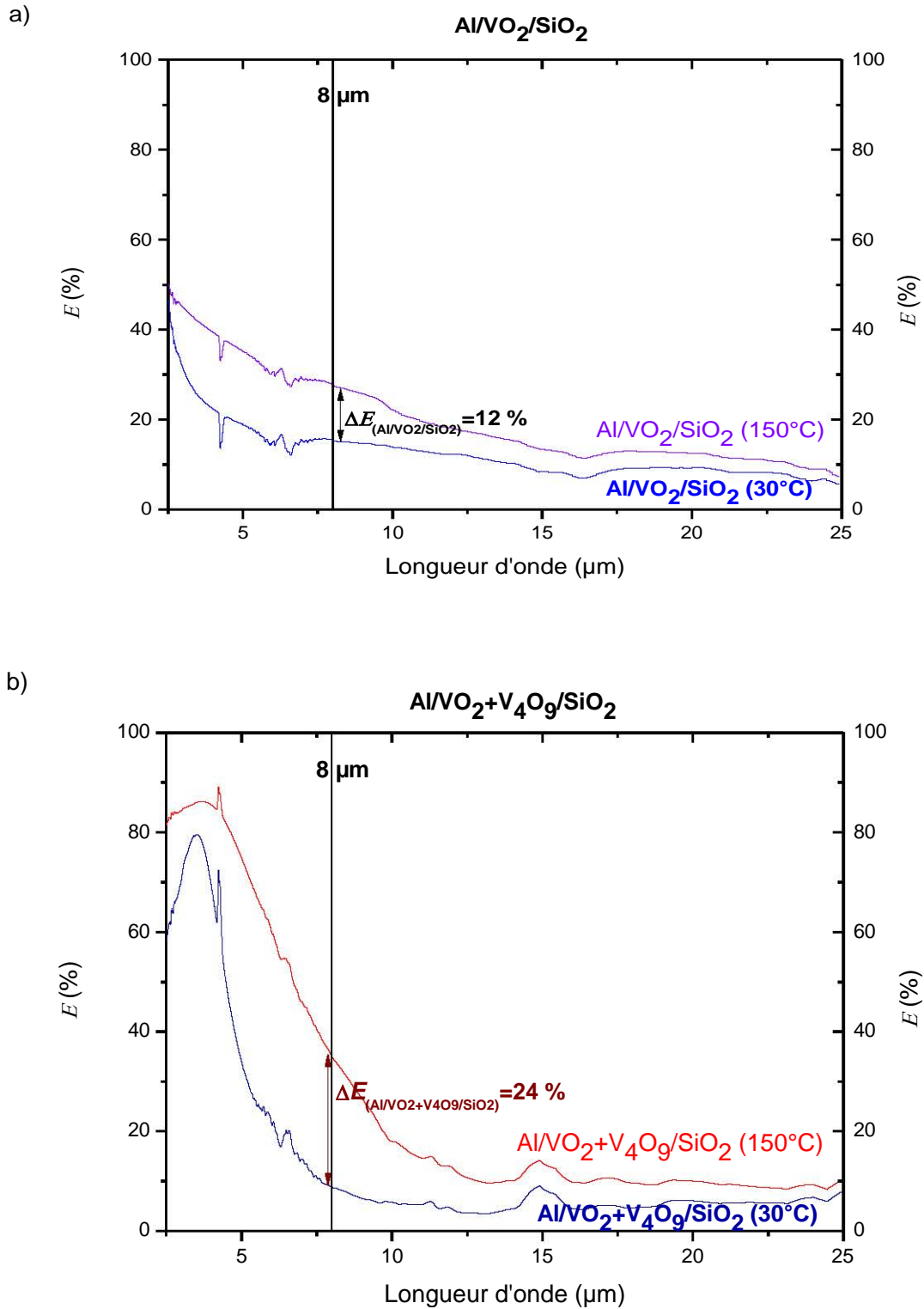


Figure IV-30 : Estimations de mesures d'émissivité infrarouge à 30 et 150 °C en fonction de la longueur d'onde des systèmes Al/VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (a) et Al/VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/SiO<sub>2</sub> (b) avec une épaisseur de VO<sub>2</sub> de 100 nm synthétisés sur un substrat d'aluminium à température ambiante

Le matériau  $\text{Al/VO}_2/\text{SiO}_2$  voit son émissivité infrarouge augmenter à 28 % à 8  $\mu\text{m}$  lorsque la température passe de 30 °C à 150 °C mais à cette longueur d'onde l'émissivité atteint 35 % pour le matériau biphasé  $\text{Al/VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$ . Pour ces deux échantillons, la variation d'émissivité est respectivement de 12 et de 24 %.

Par conséquent, en déposant un film du type  $\text{Al/VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  sur un panneau solaire en aluminium, il est possible de réguler plus efficacement et de manière passive la température de ce dernier que par le simple dépôt d'une couche pure de  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$ . Ce dépôt biphasé permet ainsi de palier aux problèmes liés à la température de stagnation en augmentant l'émissivité infrarouge et donc l'évacuation des calories emmagasinées par le panneau solaire lorsque celui-ci surchauffe. En résumé, comparé au revêtement  $\text{Al/VO}_2/\text{SiO}_2$ , un système biphasé  $\text{Al/VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  se montre encore plus performant avec des variations d'émissivité infrarouge encore mieux adaptées.

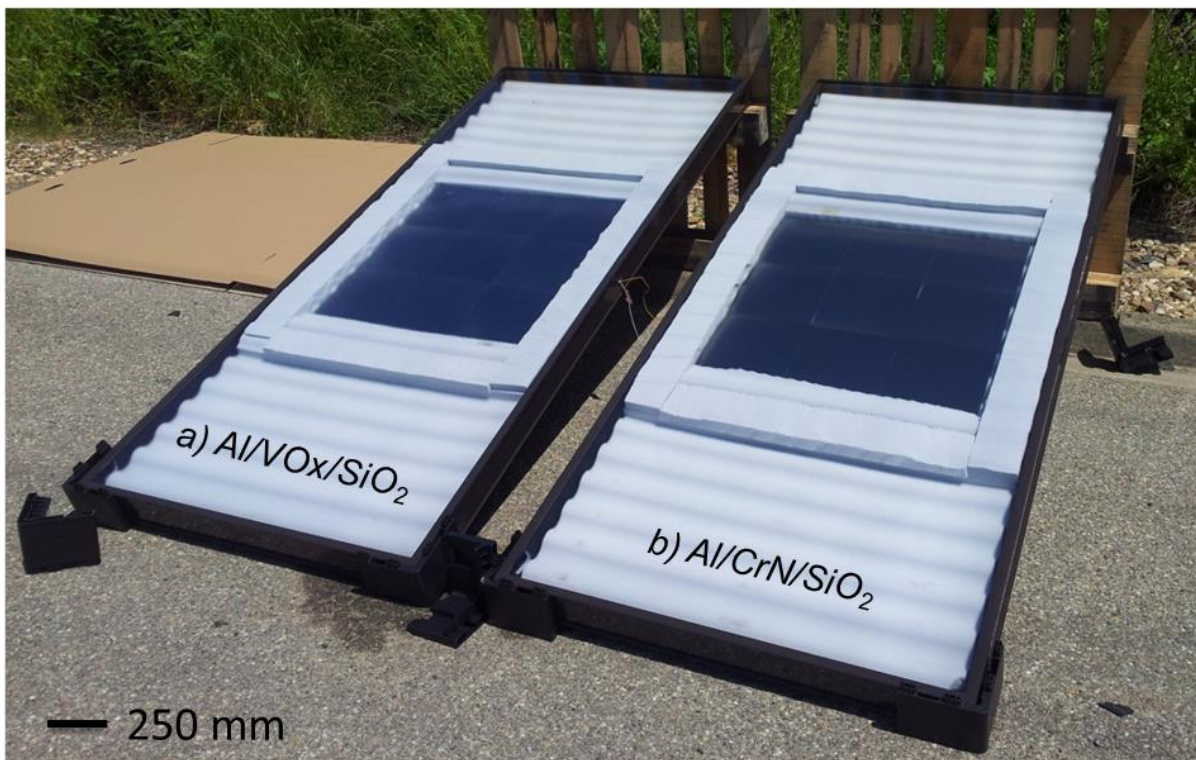
Toutefois, nous n'avons pu effectuer une étude similaire sur des systèmes biphasés élaborés à 500 °C du fait de la mauvaise tenue du substrat d'aluminium lorsqu'il est porté à cette température. Des mesures d'émissivité infrarouge effectuées au sein de l'entreprise Viessmann sur des prototypes utilisant un système biphasé  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  ont validé les effets bénéfiques de ce type de revêtement dans le cadre de la l'application recherchée.

En outre, la couche  $\text{Al/VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  a également pu être déposée sur des échantillons de 250x250  $\text{mm}^2$  en aluminium de qualité solaire à l'aide une machine de dépôt de taille industrielle afin de fabriquer un mini capteur solaire thermique constitué de 9 échantillons avec une surface absorbante réduite de 0,56  $\text{m}^2$ , les capteurs solaires habituellement fabriqués par Viessmann présentant une surface absorbante de 2,3  $\text{m}^2$ . A ce stade du développement les propriétés optiques de la couche thermochrome  $\text{Al/VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  ne sont pas encore optimisées, et même si l'émissivité infrarouge varie de 6 à 28 % environ en fonction de la température, l'absorption solaire n'est que de 80 %, alors que l'objectif d'absorption solaire a été fixé à 94 % au minimum pour cette nouvelle génération de couche.

Afin de pouvoir comparer les performances du mini capteur thermochrome avec un capteur solaire standard, un second mini capteur de 0,56  $\text{m}^2$  a également été fabriqué avec neuf échantillons de 250x250  $\text{mm}^2$  revêtus avec une couche sélective solaire volontairement dégradée afin d'obtenir une valeur d'absorption solaire proche de 80 % avec une émissivité infrarouge constante et voisine de 5 %. Dans ces conditions, les deux mini capteurs présentent

des propriétés optiques similaires à basse température et peuvent être comparés lors d'un test d'ensoleillement naturel.

La figure IV-31 ci-dessous présente les deux mini absorbeurs montés au centre de deux capteurs solaires thermiques standard de type 200F (isolation renforcée et verre non traité antireflet) et équipés de thermocouples pour suivre l'évolution de la température des absorbeurs en fonction du temps d'exposition naturel aux rayons solaires. Il est à noter sur la figure IV-31 que les deux absorbeurs ont également été entourés d'isolation afin de limiter les pertes thermiques accentuées sur les bords d'un absorbeur de petite taille.



*Figure IV-31 : Deux mini capteurs solaires thermochrome (a) et standard (b) montés au centre de deux capteurs solaires Viessmann de type 200F*

Les deux mini capteurs de la figure IV-31 ont été exposés en plein soleil à Faulquemont (Site de Viessmann) la journée 10 juillet 2013 vers midi avec un rayonnement solaire incident d'énergie moyenne de  $950 \text{ W/m}^2$ . L'évolution de la température au niveau des deux absorbeurs a été enregistrée en temps réel et elle a été représentée sur la figure IV-32.

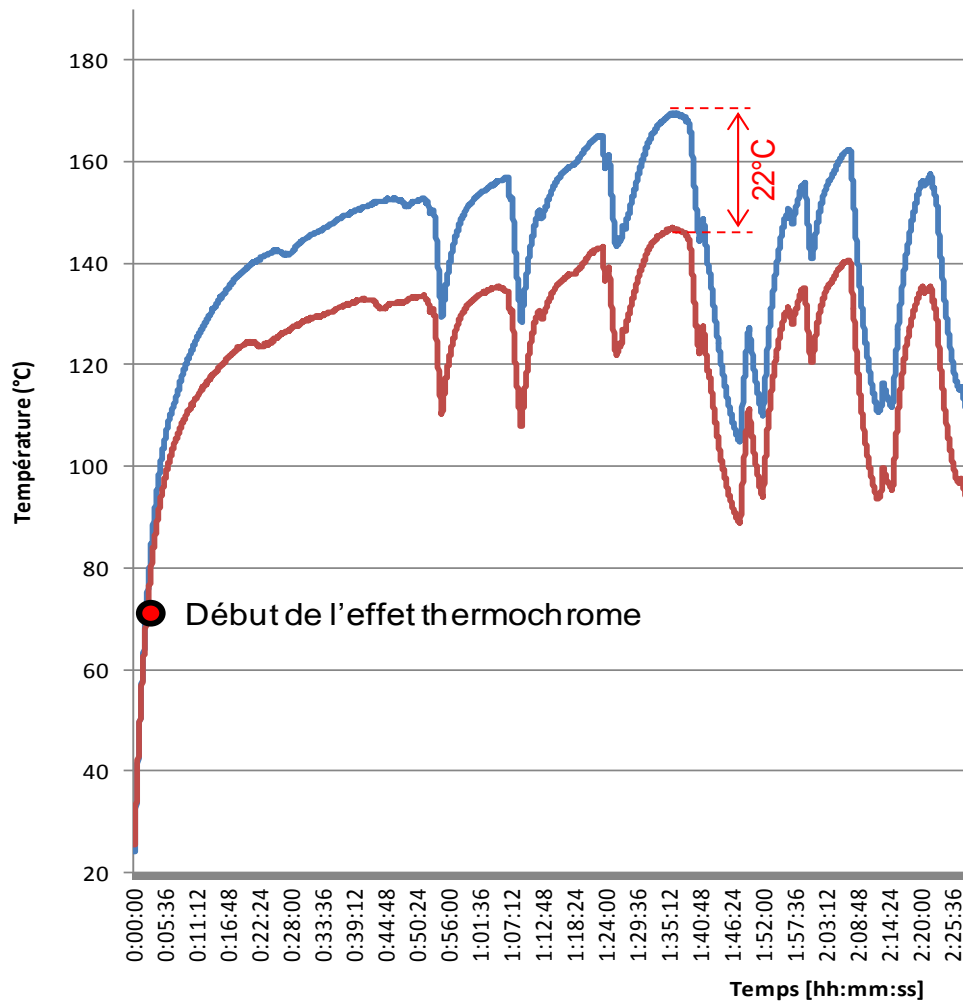


Figure IV-32 : Évolution de la température au niveau des deux absorbeurs (courbe rouge pour l'absorbeur thermochrome et courbe bleu pour l'absorbeur standard) en fonction du temps d'exposition au soleil sous un rayonnement moyen de  $950 \text{ W/m}^2$ .

La figure IV-32 met clairement en évidence une évolution similaire de la température des deux absorbeurs jusqu'à ce qu'une température proche de  $70^\circ\text{C}$  soit atteinte et que la couche thermochrome débute sa transition de phases. À partir de cette température critique, similaire à celle mise en évidence avec les revêtements élaborés à l'échelle du laboratoire, l'émissivité infrarouge de la couche  $\text{Al/VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  augmente progressivement alors que la couche absorbante standard conserve une émissivité infrarouge constante proche de 5 %. Il en résulte une augmentation moins rapide de la température au niveau de l'absorbeur thermochrome, compte tenu de l'augmentation progressive des pertes thermiques par rayonnement infrarouge et de la divergence des deux courbes de température.

Malgré quelques passages nuageux correspondant aux creux que l'on observe sur les courbes représentées sur la figure IV-32 pendant le test en ensoleillement naturel, la température au niveau de l'absorbeur standard parvient à se stabiliser au voisinage de 170 °C alors que l'absorbeur thermochrome montre une température d'équilibre réduite proche de 148 °C, avant qu'un nouveau passage nuageux plus important empêche la stabilisation de nouvelles températures plus élevées (fin du test). La différence maximale de température de 22 °C entre l'absorbeur thermochrome et l'absorbeur standard met clairement en évidence l'effet positif de l'augmentation passive de l'émissivité infrarouge en fonction de la température.

Bien que les performances du mini capteur thermochrome avec une surface absorbante réduite soit encore assez éloignées de l'objectif souhaité par Viessmann (réduction de la température de stagnation d'au moins 40 °C avec un capteur thermochrome présentant une absorption solaire supérieure à 94 %), les résultats obtenus ont été jugés suffisamment encourageant pour poursuivre le développement des couches thermochromes à base d'oxydes de vanadium initié dans le cadre de ce travail. Un brevet a d'ailleurs été déposé conjointement entre l'entreprise Viessmann Faulquemont SAS, l'Université de Lorraine, et le CNRS, afin de protéger cette invention en vue d'une industrialisation future [38].

Toutefois, et compte tenu des difficultés rencontrées lors de l'élaboration de revêtements « approximativement » homogènes sur des échantillons de 250x250 mm<sup>2</sup>, un des challenges à relever dans les études futures sera sans nul doute la stabilisation d'un procédé d'élaboration garantissant une excellente homogénéité en composition et en épaisseur des couches thermochromes sur des échantillons en aluminium d'une largeur d'au moins un mètre.

## IV.D Conclusions

Le quatrième chapitre a permis de rendre compte des propriétés optiques et électriques obtenues pour les différents films déposés selon les procédés mis en avant dans le chapitre III. Le film contenant la phase VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> de 300 nm présente un contraste moyen de transmittance  $\langle \sigma_T \rangle$  de 44% ce qui est supérieur à ce que l'on observe pour VO<sub>2</sub> dans la littérature. Sa température de transition de 64 °C est plus faible que celle habituelle (68 °C). La diminution

de  $T_c$  est due à la présence de contraintes de tension dans les films les plus épais. On mesure ainsi respectivement une température de transition de 65, 64 et 57 °C pour les films de 200, 300 et 400 nm. Le film de 100 nm est en revanche soumis à des contraintes de compression et  $T_c$  est mesurée à 71 °C. La valeur des gaps optiques correspond à 0,6, 0,47, 0,25 et 0,05 eV pour les films de 100, 200, 300 et 400 nm d'épaisseur. Les mesures de réflectances nous ont permis de tracer les courbes d'hystérésis à 8  $\mu\text{m}$  et viennent confirmer la diminution de la température de transition,  $T_c$  est égale à 70, 65, 64 et 58 °C pour une épaisseur croissante de  $\text{VO}_2$  de 100, 200, 300 et 400 nm. Le contraste moyen de réflectance  $\langle\sigma_{Re}\rangle$  augmente en revanche avec l'épaisseur  $\langle\sigma_{Re100}\rangle=11\%$ ,  $\langle\sigma_{Re200}\rangle=15\%$ ,  $\langle\sigma_{Re300}\rangle=18\%$  et  $\langle\sigma_{Re400}\rangle=22\%$ .

Enfin, la présence de la phase semi-conductrice  $\text{V}_4\text{O}_9$  dans le film n'a pas d'incidence sur  $T_c$  et bien que cette phase semble dégrader les propriétés électriques et optiques de  $\text{VO}_2$ , nous avons montré que l'obtention d'un faible contraste en réflectance pour le système biphasé pouvait mener à une amélioration des performances en termes de régulation thermique d'un capteur solaire. La variation d'émissivité infrarouge pour une longueur d'onde de 8  $\mu\text{m}$  d'un système  $\text{Al}/\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$  avec une épaisseur de 100 nm est de l'ordre de 35 % alors qu'elle n'est que de 28 % dans le cas du revêtement  $\text{Al}/\text{VO}_2/\text{SiO}_2$ . Ces résultats ont été confirmés par des mesures d'émissivité infrarouge réalisées sur des prototypes de panneaux solaires utilisant une couche du type  $\text{Al}/\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9/\text{SiO}_2$ .

Références bibliographiques :

[1] : C.N. Berglund and H.J. Guggenheim, « Electronic Properties of VO<sub>2</sub> near the Semiconductor-Metal Transition », *Physical Review*, vol. 185, n°. 3, (1969), p. 1022-1033

[2] : Luo Zhen-Fei, Wu Zhi-Ming, Xu Xiang-Dong, Wang Tao, and Jiang Ya-Dong, « Study of nanocrystalline VO<sub>2</sub> thin films prepared by magnetron sputtering and post-oxidation », *Chinese Physics B*, vol. 19, n°. 10, (2010), p. 106103

[3] : M. Mazza, K. Bouziane, J. Maritz, D.S. McLachlan, R. Swanepool, J.M. Frigerio, M. Every, « Direct production of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films coatings by pulsed laser ablation », *Optical Materials*, vol. 15, (2000), p. 41-45

[4] : Christophe Petit, Jean-Marc Frigerio and Michel Goldman, « Hysteresis of the metal-insulator transition of VO<sub>2</sub>; evidence of the influence of microscopic texturation », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, (1999), p. 3259-3264

[5] : M. Nazari, Y. Zhao, V. Hallum, A.A. Bernussi, Z.Y. Fan, and M. Holtz, « Finite size effect on the phase transition of vanadium dioxide », *Applied Physics Letters*, vol. 103, (2013), p. 043108-1-043108-3

[6] : Kazuki Nagashima, Takeshi Yanagida, Hidekazu Tanaka, and Tomoji Kawai, « Stress relaxation effect on transport properties of strained vanadium dioxide epitaxial thin films », *Physical Review B*, vol. 74, (2006), p. 172106-1-172106-4

[7] : Xue Feng, Yonggang Huang, Hanqing Jiang, Duc Ngo and Ares J. Rosakis, « The effect of thin film/substrate radii on the Stoney formula for thin film/substrate subjected to nonuniform axisymmetric misfit strain and temperature », *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, vol. 1, n°. 6, (2006), p. 1041-1053

[8] : Hua Guo, Kai Chen, Y. Oh, Kevin Wang, Catherine Dejoie, S.A. Syed Asif, O.L. Warren, Z.W. Shan, J. Wu, and A.M. Minor, « Mechanics and Dynamics of the Strain-Induced M1-M2 Structural Phase Transition in Individual Nanowires », *Nano Letters*, vol. 11, (2011), p. 3207-3213

[9] : Yijia Gu, Jinbo Gao, Junqiao Wu, and Long-Qing Chen, « Thermodynamics of strained vanadium dioxide single crystals », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, (2010), p. 083527-1-083527-7

[10] : Kevin Wang, Chun Cheng, Edy Cardona, Jingyang Guan, Kai Liu, and Junqiao Wu, « Performance Limits of Microactuation with Vanadium Dioxide as a Solid Engine », *Nano Letters*, vol. 7, n°. 3, (2013), p. 2266-2272

[11] : Y. Muraoka, Y. Ueda, Z. Hiroi, « Large modification of the metal-insulator transition temperature in strained VO<sub>2</sub> thin films grown on TiO<sub>2</sub> (001) substrates », *Journal of Applied Physics and Chemistry*, vol. 63, (2002), p. 965-967

[12] : V.A. Klimov, I.O. Timofeeva, S.D. Khanin, E.B. Shadrin, A.V. Ilinskii, and F. Silva-Andrade, « Hysteresis Loop Construction for the Metal-Semiconductor Phase Transition in Vanadium Dioxide Films », *Technical Physics*, vol. 47, n°. 9, (2002), p. 1134-1139



[13] : Zhenfei Luo, Zhiming Wu, Xiangdong Xu, Tao Wang, Yadong Jiang, « Electrical and optical properties of nanostructured VO<sub>x</sub> thin films prepared by direct current magnetron reactive sputtering and post-annealing in oxygen », *Thin Solid Films*, vol. 519, (2011), p. 6203-6207

[14] : M. Rini, Z. Hao, R.W. Schoenlein, C. Giannetti, F. Parmigiani, S. Fourmaux, J.C. Kieffer, A. Fujimori, M. Onoda, S. Wall, and A. Cavalleri, « Optical switching in VO<sub>2</sub> films by below-gap excitation », *Thin Solid Films*, vol. 519, (2011), p. 3283-3287

[15] : M.A. Karakassides, D. Gournis and D. Petridis, « An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkali-saturated montmorillonites », *Clay Minerals*, vol. 34, (1999), p. 429-438

[16] : F. Guinneton, L. Sauques, J.C. Valmalette, F. Cros, J.R. Gavarri, « Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO<sub>2</sub>: electrical and optical properties », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 62, (2001), p. 1229-1238

[17] : Frédéric Guinneton, Jean-Christophe Valmalette, Jean-Raymond Gavarri, « Nanocrystalline vanadium dioxide: synthesis and mid-infrared properties », *Optical Materials*, vol. 15, (2000), p. 111-114

[18] : J.Y. Suh, R. Lopez, L.C. Feldman, and R.F. Haglund, Jr., « Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO<sub>2</sub> nanoparticles and thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 96, n° 2, (2004), p. 1209-1213

[19] : Huafa Zhang, Zhiming Wu, Qiong He, Yadong Jiang, « Preparation and investigation of sputtered vanadium dioxide films with large phase-transition hysteresis loops », *Applied Surface Science*, vol. 277, (2013), p. 218-222

[20] : D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques, J.C. Kieffer, and M.A. El Hhakani, « Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO<sub>2</sub> thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 87, (2005), p. 051910-1-051910-3

[21] : A. Lafort, H. Kebaili, S. Goumri-Said, O. Deparis, R. Cloots, J. De Conick, M. Voué, F. Mirabella, F. Maseri, S. Lucas, « Optical properties of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films on stainless steel: Experimental and theoretical studies », *Thin Solid Films*, vol. 519, (2011), p. 3283-3287

[22] : Ramis Mustafa Öksüzoğlu, Pinar Bilgiç, Mustafa Yildirim, Okan Deniz, « Influence of post-annealing on electrical, structural and optical properties of vanadium oxide thin films », *Optics & Laser Technology*, vol. 48, (2013), p. 102-109

[23] : J. Leroy, A. Crunteanu, A. Bessaudou, F. Cosset, C. Champeaux, and J.-C. Orlianges, « High-speed metal-insulator transition in vanadium dioxide films induced by an electrical pulsed voltage over nano-gap electrodes », *Applied Physics Letters*, vol. 100, (2012), p. 213507-1-213507-4

[24] : Emily M. Heckman, Leonel P. Gonzalez, Shekhar Guha, Jacob O. Barnes, Amelia Carpenter, « Electrical and optical switching properties of ion implanted VO<sub>2</sub> thin films », *Thin Solid Films*, vol. 518, (2009), p. 265-268

[25] : F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, and A. Catherinot, « rf-microwaves switches based on reversible semiconductor-metal transition of VO<sub>2</sub> thin films synthesized by pulsed-laser deposition », *Applied Physics Letters*, vol. 91, (2007), p. 223505-1-223505-3

[26] : Mengna Luo, Liuya Wei, Qun Fu, Deming Lei, Chenmou Zheng, « The effect of stoichiometry of VO<sub>2</sub> nano-grain ceramics on their thermal and electrical properties », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 104, (2007), p. 258-260

[27] : J. Leroy, A. Bessaudou, F. Cosset, A. Crunteanu, « Structural, electrical and optical properties of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films obtained by reactive electron beam evaporation », *Thin Solid Films*, vol. 520, (2012), p. 4823-4825

[28] : Z.P. Wu, A. Miyashita, S. Yamamoto, H. Abe, I. Nashiyama, K. Karumi, and H. Naramoto, « Molybdenum substitutional doping and its effects on phase transition properties in single crystalline vanadium dioxide thin film », *Journal of Applied Physics*, vol. 86, n°. 9, (1999), p. 5311-5313

[29] : G. Garry, O. Durand, A. Lordereau, « Structural, electrical and optical properties of pulsed deposited VO<sub>2</sub> thin films on R- and C-sapphire planes », *Thin Solid Films*, vol. 453-454, (2004), p. 427-430

[30] : J.-C. Orlianges, J. Leroy, A. Crunteanu, R. Mayet, P. Carles, and C. Champeaux, « Electrical and optical properties of vanadium dioxide containing gold nanoparticles deposited by pulsed laser deposition », *Applied Physics Letters*, vol. 101, (2012), p. 133102-1-133102-4

[31] : Changhong Chen, Yong Zhao, Xuan Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, and Zhaoyang Fan, « Influence of defects on structural and electrical properties of VO<sub>2</sub> thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 110, (2011), p. 023707-01-023707-4

[32] : J. Cao, W. Fan, H. Zheng, and J. Wu, « Thermoelectric Effect across the Metal-Insulator Domain Walls in VO<sub>2</sub> Microbeams », *Nano Letters*, vol. 9, n°. 12, (2009), p. 4001-4006

[33] : Yuquan Wang, Zhengjun Zhang, Yu Zhu, Zhengcao Li, Robert Vajtai, Lijie Ci, and Pulickel Madhavapanicker Ajayan, « Nanostructured VO<sub>2</sub> Photocatalysts for Hydrogen Production », *ACS Nano*, vol. 2, n°. 7, (2008), p. 1492-1496

[34] : Frédéric Guinneton, Laurent Sauques, Jean-Christophe Valmalette, Frédéric Cros, Jean-Raymond Gavarri, « Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure », *Thin Solid Films*, vol. 446, (2004), p. 287-295

[35] : M. Mousavi, A. Kompany, N. Shahtahmasebi, M. M. Bagheri-Mohagheghi, « Study of structural, electrical and optical properties of vanadium oxide condensed films deposited by spray pyrolysis technique », *Advances in Manufacturing*, vol. 1, (2013), p. 320-328

[36] : Frédéric Guinneton, Laurent Sauques, Jean-Christophe Valmalette, Frédéric Cros, Jean-Raymond Gavarri, « Role of surface defects and microstructure in infrared optical properties of thermochromic VO<sub>2</sub> materials », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 446, (2005), p. 63-73

[37] : Zongtao Zhang, Yanfeng Gao, Hongjie Luo, Litao Kang, Zhang Chen, Jing du, Minoru Kanehira, Yuzhi Zhang and Zhong Lin Wang, « Solution-based fabrication of vanadium dioxide on F:SnO<sub>2</sub> substrates with largely enhanced thermochromism and low-emissivity for energy-saving applications », *Energy & Environmental Science*, vol. 4, (2011), p. 4290-4297

[38] : David Mercs, Fabien Capon, Alan Corvisier, « Matériau absorbant à émissivité infrarouge variable et panneau solaire utilisant un tel matériau », *Brevet français en cours d'extension*, (2013)





# **Conclusion générale**





## Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'effet thermochrome du dioxyde de vanadium dont les variations d'émissivité infrarouge semblent en mesure de limiter l'échauffement des capteurs thermiques. La synthèse des films minces a été assurée par pulvérisation réactive d'une cible métallique de vanadium puis la structure, et les propriétés physiques ont été mesurées en accordant une attention particulière aux propriétés optiques dans le domaine infrarouge.

Concernant la synthèse, la pulvérisation sous atmosphère réactive n'a pas permis d'identifier une limite claire entre les régimes RPE et RPC du fait de l'absence d'une zone d'instabilité. Quel que soit le débit d'oxygène introduit dans le réacteur, les films de 300 nm d'épaisseur déposés à température ambiante se sont révélés tous amorphes. Un dépôt avec des débits ajustés à 100 sccm d'Ar et 3 sccm d'O<sub>2</sub> suivi d'un recuit sous atmosphère ambiante à une température supérieure à 330 °C permet de cristalliser la phase VO<sub>2</sub>. Celle-ci a été mise en évidence par les analyses DRX et Raman où elle coexiste avec la phase V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, voire même avec d'autres oxydes de vanadium. L'optimisation du débit d'oxygène n'a pas permis l'obtention d'une phase pure de VO<sub>2</sub> mais la cinétique de cristallisation a été mise en évidence par une caractérisation DRX à température variable. Nous avons utilisé une platine chauffante qui augmente la température du film par l'intermédiaire du substrat ce qui permet d'observer l'apparition de la phase VO<sub>2</sub> à 320 °C suivi de la phase V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> à 350 °C. Les mesures SIMS confirment l'aspect très délicat et quasi impossible du contrôle de la quantité d'oxygène des films en montrant clairement que de l'oxygène provenant de l'air diffuse au sein des films pendant l'étape de recuit. Pour pallier à l'incorporation d'oxygène post dépôt, nous avons proposé un procédé de synthèse original qui consiste à déposer une couche de barrière de diffusion en SiO<sub>2</sub> au-dessus du film amorphe de VO<sub>2</sub>. Cette technique a permis la synthèse d'un film ne contenant qu'une phase pure de VO<sub>2</sub> à partir d'un dépôt effectué à température ambiante. Le film de VO<sub>2</sub> de 300 nm revêtu de SiO<sub>2</sub> présente un contraste moyen de transmittance de 44 % avec une largeur d'hystérésis de 11 °C et une température de transition égale à 64 °C. Cette température qui est légèrement inférieure à la température de transition de VO<sub>2</sub> s'explique par la présence de contraintes de tension dans le film. Celles-ci s'atténuent entre 400 et 200 nm alors que l'on mesure des contraintes de compression dans le

film de 100 nm qui possède une  $T_c$  de 71 °C. Le gap optique prend les valeurs de 0,6, 0,47, 0,23 et 0,05 eV respectivement pour les films de 100, 200, 300 et 400 nm.

Le procédé de fabrication d'un film mince de VO<sub>2</sub> utilise habituellement un porte-substrat chauffant pendant le dépôt. Ainsi, pour compléter notre étude, des films de VO<sub>2</sub> pur de 200 nm ont été déposés à 500 °C. Ces films présentent une variation de réflectance plus importante entre 30 et 150 °C mais sa transition est aussi moins abrupte, ce qui se traduit par un contraste moyen de transmittance plus faible de 12 % contre 15 % pour le film synthétisé à température ambiante. Le caractère moins abrupt de la transition s'explique par une taille moyenne de grains plus faible. En introduisant un débit d'oxygène légèrement supérieur à celui nécessaire pour élaborer un film de VO<sub>2</sub>, il est possible de déposer un revêtement biphasé : VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Les procédés de dépôt à température ambiante suivi d'un recuit dans l'air ou de dépôt à 500 °C permettent indifféremment d'obtenir un revêtement biphasé. Les mesures XPS sur le système biphasé ont permis de mettre en évidence les deux phases et ainsi de calculer leurs proportions estimées respectivement à 79 % et 21 % pour VO<sub>2</sub> et V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. L'étude des propriétés optiques en fonction de la température des films biphasés a permis de démontrer que la présence de V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ne modifie pas la température de transition des films à base de VO<sub>2</sub>.

Si nous considérons maintenant l'aspect applicatif, le comparatif le plus intéressant concerne les propriétés des films de VO<sub>2</sub> revêtus de SiO<sub>2</sub> déposés à l'ambiante avec celles du système biphasé V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+VO<sub>2</sub>. En effet, les capteurs étant constitués d'un substrat en aluminium, il n'est pas envisageable d'effectuer les dépôts à la température de 500 °C en utilisant un procédé de traitement au défilé. V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> étant un matériau semi-conducteur qui ne présente pas de transition structurale dans l'intervalle de température considéré, il reste optiquement transparent lorsque VO<sub>2</sub> transite. Par ailleurs, le substrat en aluminium est toujours réfléchissant et les capteurs à base de VO<sub>2</sub> pur présentent même à basse température une réflectance élevée. L'ajout de V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> permet d'augmenter la variation de réflectance en fonction de la température. Si nous considérons maintenant la variation d'émissivité, nous avons montré que l'émissivité des échantillons à 8 μm n'était que de 28 % pour un film de VO<sub>2</sub> pur alors qu'elle augmente jusqu'à 35 % pour les systèmes biphasés. En termes de variation d'émissivité, les valeurs sont de 12 et 24 % pour respectivement les films de VO<sub>2</sub> et de VO<sub>2</sub>+V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> déposés sur aluminium et revêtus d'une couche de SiO<sub>2</sub>. Le potentiel des films

biphasés a été démontré par la société Viessmann lors de tests sur des démonstrateurs de dimensions réduites.

L'ensemble des résultats acquis durant cette thèse laisse entrevoir de réels développements futurs à l'échelle industrielle. D'un point de vue académique, ce sujet présente de nombreuses perspectives d'études. Il faudrait par exemple éclaircir les mécanismes qui permettent une amélioration de la variation d'émissivité de  $\text{VO}_2$  en présence de  $\text{V}_4\text{O}_9$ . Des mesures récentes montrent de fortes variations d'émissivité dans le domaine de température du cycle d'hystérésis c'est-à-dire lorsque la phase métallique germe dans la phase semi-conductrice (ou vice-versa). Nous soupçonnons donc que la coexistence de la phase semi-conductrice  $\text{V}_4\text{O}_9$  avec la phase métallique  $\text{VO}_2$  pourrait expliquer le gain de variation d'émissivité à  $8 \mu\text{m}$ . D'autres matériaux pourraient également induire un comportement similaire.

Enfin, la température de transition de  $\text{VO}_2$   $68 \text{ }^\circ\text{C}$  est relativement basse puisque la température de stagnation à éviter est situé au-delà de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Des dopages pourraient ainsi être réalisés afin d'augmenter la température de transition du matériau par l'ajout d'un élément tel que l'aluminium ou le chrome si l'on se réfère à la littérature.



A Nancy, le 19 mars 2014

No étudiant : 30408600

CORVISIER ALAN  
10 ROND-POINT JEAN RENOIR  
54510 TOMBLAINE

Monsieur,

Par décision en date du 09 février 2014, vous avez été autorisé à présenter en soutenance vos travaux en vue de l'obtention du diplôme :

**Doctorat de SCIENCES DES MATERIAUX**

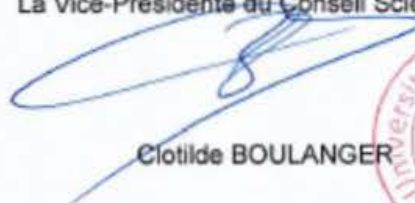
La soutenance aura lieu le 10 avril 2014 à 9h30 à l'adresse suivante :

Amphi Schwartz-Ecole des Mines de Nancy - Parc de Saurupt -54000 Nancy

La soutenance sera publique.

Je vous prie d'agréer, Monsieur, l'expression de mes salutations distinguées.

La Vice-Présidente du Conseil Scientifique



Clotilde BOULANGER









## **Élaboration par pulvérisation magnétron réactive d'une couche thermochrome à base de dioxyde de vanadium. Application à la régulation passive de la température de panneaux solaires.**

**Résumé :** Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse Cifre, en partenariat avec la société VIESSMANN Faulquemont SAS, dont l'objectif est d'aboutir à une couche absorbante de nouvelle génération qui vise à réguler de manière passive et réversible la température d'un capteur solaire. Cette couche absorbante est à base de dioxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ), un matériau thermochrome qui présente une transition de phases de type semi-conducteur/métal en fonction de la température.

Dans un premier temps, l'élaboration de films de  $\text{VO}_2$  à  $500^\circ\text{C}$  sera présentée puis nous montrerons un procédé inédit et original permettant d'obtenir une phase pure  $\text{VO}_2$  à partir d'un dépôt effectué à température ambiante. L'étude en température des propriétés optiques et électriques de ces deux types de revêtements sera discutée ainsi que les effets sur la transition de phases de paramètres tels que, la taille de grains ou encore les contraintes internes. Enfin, nous étudierons les propriétés physiques du système biphasé du type  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  qui sous forme de couche absorbante se trouve, *in fine*, être très avantageux pour la régulation thermique d'un panneau solaire.

**Mots clés :** *Énergie solaire, pulvérisation cathodique, thermochromie, régulation thermique.*

## **Elaboration by reactive magnetron sputtering of a based vanadium dioxide thermochromic layer. Application for the passive temperature regulation of solar panels.**

**Abstract:** This work is incorporated within the framework of a Cifre thesis with the partnership of the VIESSMANN Faulquemont SAS society to end in a new generation of absorbent layer in order to regulate the temperature of a solar cell in a passive and reversible way. This absorbent layer is based on vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ), this thermochromic material exhibits a phase semiconductor to metal transition depending on its temperature.

In a first step, the synthesis of  $\text{VO}_2$  films at  $500^\circ\text{C}$  will be exposed and then we will present a new process to obtain a pure  $\text{VO}_2$  phase with a film deposited at room temperature. The study in temperature of the optical and electrical properties of these two kinds of coatings will be discussed, same as the effects on the phase transition of parameters such as the grain size or the internal stresses. Eventually, we will study the physical properties of a  $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$  two-phase system as an absorbent layer which is, *in fine*, very beneficial for the thermal regulation of a solar panel.

**Key words:** *Solar energy, magnetron sputtering, thermochromism, thermal regulation.*