



Films minces intelligents à propriétés commandables pour des applications électriques et optiques avancées : dopage du dioxyde de vanadium

Rafika Zaabi

► To cite this version:

Rafika Zaabi. Films minces intelligents à propriétés commandables pour des applications électriques et optiques avancées : dopage du dioxyde de vanadium. Matériaux. Université de Limoges, 2015. Français. NNT : 2015LIMO0119 . tel-01289500

HAL Id: tel-01289500

<https://theses.hal.science/tel-01289500>

Submitted on 16 Mar 2016

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.

ECOLE DOCTORALE SIMMEA
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Faculté des Sciences et Techniques de Limoges

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse N° [-----]

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Rafika ZAABI

Le 02 décembre 2015

**Films minces intelligents à propriétés commandables pour des
applications électroniques et optiques avancées :
dopage du dioxyde de vanadium**

Thèse dirigée par Corinne Champeaux et co-encadrée par Jean-Christophe Orlianges

Rapporteurs

Chantal LEBORGNE
Jean-François PIERSON

Professeur, GREMI
Professeur, Institut Jean Lamour

Université d'Orléans
Université de Lorraine

Examineurs

Aurelian CRUNTEANU
Guy Garry
Aline ROUGIER

Chargé de Recherches, CNRS, XLIM
Ingénieur HDR, Thales Research & Technology
Directrice de recherche CNRS, ICMCB

Limoges
Palaiseau
Bordeaux

Corinne CHAMPEAUX
Jean-Christophe ORLIANGES

Professeur, SPCTS, Directeur de thèse
Maitre de conférences, SPCTS

Université de Limoges
Université de Limoges

Remerciements

Le présent travail, financé par la région Limousin, a été réalisé au sein du laboratoire SPCTS, UMR 7315 de l'université de Limoges sous la direction de mes très chers encadrants de thèse Madame Corinne Champeaux, professeur de l'université de Limoges et Monsieur Jean-Christophe Orlianges, maître de conférences de l'université de Limoges. Je leur exprime ma profonde reconnaissance de m'avoir accueillie au sein de leur équipe, de m'avoir encadrée pendant ces trois années de thèse, et d'avoir été un soutien pour moi aussi bien au laboratoire qu'à l'extérieur. Je leur suis très reconnaissante pour leur gentillesse, leur disponibilité, leur bonne humeur et d'avoir eu de la patience à corriger cette thèse.

Je remercie Madame Chantal Leborgne, professeur de l'université d'Orléans et Monsieur Jean-François Pierson, Professeur de l'université de Lorraine d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens également à remercier Madame Aline Rougier, directrice de recherche à l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux et Monsieur Aurelian Cruntaneau, chargé de recherche, CNRS, au laboratoire XLim de Limoges d'avoir bien voulu examiner ce travail de thèse.

Je suis également reconnaissante à Monsieur Guy Garry d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. C'est grâce à lui que j'ai découvert le monde des couches minces et nanostructures.

Mes remerciements vont également à :

- Maggy Colas et Julie Cornette pour les analyses Raman,
- Valérie Coudert pour les analyses AFM,
- Etienne Laborde pour les analyses XPS,
- Richard Mayet pour les analyses DRX,
- Et toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ces trois années de thèse.

Je tiens également à remercier tous les thésards et les permanents du laboratoire, avec qui j'ai pu passer des moments de partage et d'échange, pour leur sympathie et leur bonne humeur.

Je remercie toute l'équipe des films minces et nanostructures (TFN) et plus particulièrement Perrine, Frédéric et Catalin pour leurs conseils et leur aide.

Je ne saurais terminer sans remercier tout particulièrement mes chers camarades de bureau Julie, Vanessa et Michael pour tous les bons moments que nous avons passé ensemble, leur bonne humeur et d'être ce qu'ils sont.

Un grand merci à mes parents, mes frères et sœurs, qui n'ont jamais cessé de croire en moi, de m'encourager et me soutenir depuis toujours. Je ne réussirai jamais à les remercier comme il se doit. Je remercie également tous mes amis, particulièrement Nesrine, Douha, Souad, Yiting, Trang, Mariem, Nouredine et Arwa.

À mes parents
À mes frères et sœurs
À mon petit Youssef

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Matériaux présentant une transition de phase isolant-métal	5
Introduction du chapitre 1	9
I. Les matériaux à transition de phase isolant-métal	10
II. Les oxydes de vanadium	11
II.1. Le dioxyde de vanadium VO ₂	13
II.1. 1. Caractéristiques générales de VO ₂	13
II.1. 2. Structure cristallographique.....	13
II.1. 3. Structure de bandes.....	14
II.1. 4. Propriétés électriques et optiques	15
II.1. 5. Activation de VO ₂	17
II.1. 6. Dopage de VO ₂	17
III. Brève incursion dans la théorie décrivant la transition isolant-métal	21
III.1. Types d'isolants	21
III.2. Transition de Bloch Wilson.....	22
III.3. Transition d'Anderson.....	22
III.4. Transition de Mott	22
III.5. Transition de Peierls.....	23
III.6. Débat concernant le type de transition isolant-métal du VO ₂	24
Conclusion du chapitre 1.....	26
Bibliographie du chapitre 1	27
Chapitre 2 : Films minces et nanostructures de VO ₂ et leurs applications	35
Introduction du chapitre 2	39
I. Réalisation de films minces de dioxyde de vanadium	40
I.1. Paramètres de dépôt de VO ₂ en films minces.....	40
II. Domaines d'application de VO ₂	46
II. 1. Commutation électrique à base de VO ₂	46
II. 2. Filtres réjecteurs de bande de fréquences accordables à base de VO ₂	47
II. 3. Fenêtres intelligentes à base de VO ₂	49
II. 4. Capteurs à base de VO ₂	50
II.3.1. Détecteurs à gaz à base de VO ₂	50
II.3.2. Capteurs de contraintes à base de VO ₂	51
II. 5. Modulateurs de lumière à base de VO ₂	52
II. 6. Quelques autres applications de VO ₂	53
Conclusion du chapitre 2.....	55

Bibliographie du chapitre 2	56
Chapitre 3 : Techniques de dépôt, conditions expérimentales et méthodes de caractérisation des couches minces	65
Introduction du chapitre 3	69
I. Mécanismes de croissance de films minces	70
I.1. Modes de croissance	70
I.2. Contraintes dans les films minces	71
II. Techniques de dépôt des films minces par voie sèche	71
II.1. Dépôt de films minces par voie chimique	72
II.2. Dépôt de couches minces par voie physique	73
II.3. Le dépôt par ablation laser	74
II.3. 1. Principe de la PLD	74
II.3. 2. Dispositif expérimental de dépôt par ablation laser	76
II.3. 3. Choix de la cible et du substrat	79
III. Techniques de caractérisation	81
III.1. Microscopie optique	81
III.2. Mesure des épaisseurs par profilométrie	81
III.3. Microscopie à force atomique	82
III.4. Diffraction des rayons X	84
III.5. Spectroscopie à photoélectrons induits par rayons X (XPS)	86
III.6. Spectroscopie Raman	88
III.7. Mesure de résistivité des films minces	90
III.7. 1. Résistivité 4 pointes en ligne	90
III.7. 2. Mesure 4 pointes en carré	92
III.8. Ellipsométrie spectroscopique	94
III.9. Mesure de transmission optique par spectroscopie UV-Visible	96
Conclusion du chapitre 3	98
Bibliographie du chapitre 3	99
Chapitre 4 : Films minces de dioxyde de vanadium dopé au chrome : $V_{(1-x)}Cr_xO_2$	103
Introduction du chapitre 4	107
I. Réalisation de films de VO_2 dopé au chrome par PLD	109
I.1. Paramètres de dépôts	109
I.2. Déroulement des dépôts	110
I.3. Effet de l'utilisation de deux cibles sur les propriétés du film de VO_2	112
I.4. Calcul du pourcentage de chrome dans les films	113
I.4.1. Dépôt à partir d'une cible de chrome	114
I.4.2. Estimation du taux de dopage	116
II. Caractérisations morphologiques des couches de VO_2 dopé au chrome	118

II.1.	Caractérisations morphologiques	119
II.2.	Mesures par microscopie à force atomique	119
III.	Caractérisations structurales par diffraction de rayons X	123
III.1.	Diffraction du film de VO ₂ non dopé	124
III.2.	Diffraction des films de V _(1-x) Cr _x O ₂	125
III.3.	Evolution du paramètre de maille des films de V _(1-x) Cr _x O ₂	127
III.4.	Diffraction des rayons X en température – Evolution des phases au cours de la transition	128
IV.	Caractérisations par spectroscopie Raman des films de VO ₂ dopé au chrome	133
IV.1.	Analyses par spectroscopie Raman à température ambiante	133
IV.2.	Spectroscopie Raman : Mesures en température	138
V.	Caractérisations électriques (mesure de la résistivité électrique)	142
VI.	Caractérisations optiques	148
VI.1.	Mesures en transmission	148
VI.2.	Caractérisations en réflexion des films dopés au chrome : Ellipsométrie spectroscopique	152
VII.	Bilan-Conclusion	159
VIII.	Réalisation de commutateurs électriques à deux terminaux à base de VO ₂ dopé au chrome	163
VIII.1.	Effet de la température du dispositif sur la caractéristique I-V	164
VIII.2.	Influence de la résistance série sur la caractéristique I-V	167
VIII.3.	Influence du dopage au chrome sur la caractéristique I-V	168
	Conclusion du chapitre 4	171
	Bibliographie du chapitre 4	173
	Conclusion générale	177
	ANNEXE	183
I.	Etude bibliographique de V ₂ O ₃	185
1.	Caractéristiques de V ₂ O ₃ pur et dopé	185
2.	Structure cristallographique de V ₂ O ₃	186
3.	Propriétés électriques et magnétiques de V ₂ O ₃	187
4.	Activation de V ₂ O ₃	188
5.	V ₂ O ₃ en couche mince	189
5.1.	Effet du substrat et de la température du dépôt	189
5.2.	Effet de l'épaisseur du film	190
5.3.	Effet de la pression du dépôt et de refroidissement	191
II.	Etude des propriétés des couches minces de V ₂ O ₃ déposées par PLD	192
I.4.1.	Dépôts à partir d'une cible de V ₂ O ₅	192
1. 1.	Fabrication d'une cible de V ₂ O ₅	192
1. 2.	Paramètres de dépôt	193

1. 3.	Caractérisations structurales	194
1. 4.	Caractérisations électriques	196
I.4.2.	Dépôts à partir d'une cible de Vanadium	198
2. 1.	Paramètres de dépôt	198
2. 2.	Caractérisations structurales	198
2. 3.	Caractérisations électriques	200
	Bibliographie	201

Introduction générale

Depuis plusieurs années, les oxydes des métaux de transition ont été largement étudiés par la communauté scientifique du fait de leurs propriétés intéressantes. En effet ces matériaux peuvent être des métaux, semi-conducteurs ou encore des isolants en fonction des sollicitations extérieures.

Parmi ces matériaux, plusieurs oxydes de vanadium présentent des propriétés très intéressantes. Ils constituent un bon exemple de transition de propriétés structurales, électriques, optiques et magnétiques. Certains oxydes de vanadium présentent une transition isolant-métal (MIT) à une température donnée. Ces propriétés de transition font de ces oxydes d'excellents candidats tant pour la compréhension des processus physiques fondamentaux que pour différentes applications.

Le dioxyde de vanadium VO_2 constitue un bon compromis de ces propriétés de transition. Découvert par F. J. Morin en 1959, ce matériau a été, depuis cette date, largement étudié tant pour la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la transition que pour ses applications potentielles. Le VO_2 est en effet un matériau à transition de phase isolant-métal. Il passe d'un état isolant à température ambiante à un état métallique en le chauffant au-delà de 341 K. Cette transition est accompagnée d'une mise en ordre structural et d'une transition optique. Plusieurs autres sollicitations extérieures peuvent contribuer à l'activation ou la modification de la transition de phase du VO_2 , par exemples par voie électrique (en appliquant un courant ou une tension), optique ou par des contraintes. Ces contraintes peuvent être extérieures en appliquant des contraintes de compression ou de traction sur le matériau ou internes en introduisant des impuretés en dopant le matériau par d'autres éléments.

Le présent travail concerne l'élaboration et l'étude des propriétés de couches minces de VO_2 dopées au chrome ($\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$) déposées par ablation par laser impulsif nanoseconde (PLD). L'enjeu de ce travail réside dans l'étude et l'optimisation des propriétés structurales, électriques et optiques des films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ déposés sur substrat saphir c. Ce manuscrit de thèse est composé de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre est présentée une étude bibliographique des propriétés de VO_2 . Nous nous intéressons plus particulièrement aux propriétés de VO_2 en couches minces, puis à la possibilité de les modifier par le dopage. Ce chapitre se terminera sur une brève

description des théories décrivant la transition isolant-métal ainsi que le débat concernant le mécanisme de transition isolant-métal dans le cas de VO_2 .

Le second chapitre concerne une étude bibliographique de l'effet des différentes conditions de dépôt, (procédés, paramètres de dépôt...) sur les propriétés des films de VO_2 . Ce chapitre abordera ensuite quelques domaines d'application du VO_2 sous forme de couches minces.

Le troisième chapitre concerne la présentation des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Dans une première partie sont décrits les modes de croissance ainsi que les différentes techniques de dépôt de couches minces et plus particulièrement l'ablation laser (PLD). Une deuxième partie décrit les techniques de caractérisation et modes opératoires mis en œuvre pour caractériser les films minces à transition métal-isolant.

Au quatrième chapitre, nous présenterons une étude des propriétés des couches minces de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ déposées par PLD sur substrat saphir c. Dans un premier temps, nous détaillerons la procédure expérimentale de réalisation des dépôts, puis nous présenterons les propriétés morphologiques, structurales et physiques des films. Enfin, nous décrirons la fabrication de dispositifs à deux terminaux à base de films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ et leurs propriétés électriques.

Enfin ce manuscrit donnera une conclusion générale suivie de quelques perspectives.

Chapitre 1 : Matériaux présentant une transition de phase isolant-métal

Table des matières

Introduction du chapitre 1	9
I. Les matériaux à transition de phase isolant-métal	10
II. Les oxydes de vanadium	11
II.1. Le dioxyde de vanadium VO_2	13
II.1. 1. Caractéristiques générales de VO_2	13
II.1. 2. Structure cristallographique	13
II.1. 3. Structure de bandes	14
II.1. 4. Propriétés électriques et optiques	15
II.1. 5. Activation de VO_2	17
II.1. 6. Dopage de VO_2	17
III. Brève incursion dans la théorie décrivant la transition isolant-métal	21
III.1. Types d'isolants	21
III.2. Transition de Bloch Wilson	22
III.3. Transition d'Anderson	22
III.4. Transition de Mott	22
III.5. Transition de Peierls	23
III.6. Débat concernant le type de transition isolant-métal du VO_2	24
Conclusion du chapitre 1	26
Bibliographie du chapitre 1	27

Introduction du chapitre 1

L'étude des matériaux à transition de phase est un axe de recherche privilégié actuel en physique de la matière condensée. Dans ce chapitre, nous proposons, dans un premier temps, un bref rappel de leurs propriétés, plus particulièrement des propriétés de transition du dioxyde de vanadium (VO_2) qui présente une transition isolant-métal à une température voisine de l'ambiante (341 K) avec un saut de résistivité pouvant atteindre cinq ordres de grandeur. La transition du VO_2 peut être induite par différents stimuli extérieurs comme la variation de la température, de la pression, ou par voie électrique... De plus, les caractéristiques de la transition peuvent être modifiées par le dopage.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous proposons une définition de quelques types de transition de phase isolant-métal.

I. Les matériaux à transition de phase isolant-métal

Plusieurs oxydes de métaux de transition et notamment la famille des oxydes de vanadium présentent une transition de phase isolant-métal (MIT). Chaque matériau est caractérisé par une température de transition qui lui est propre. Comme le montre la figure I.1, les températures de transition de ces oxydes varient de 70 K pour V_8O_{15} à 1081 K pour NbO_2 . Ces matériaux sont dits à résistivité accordable et ils peuvent être utilisés dans le domaine de la microélectronique, à titre d'exemple afin de réaliser des systèmes reconfigurables comme des limiteurs de puissance, des filtres accordables ... [1], [2], [3].

Plusieurs oxydes de vanadium présentent une transition isolant-métal, d'où l'intérêt d'étudier ces oxydes et en particulier deux d'entre eux à savoir le dioxyde de vanadium VO_2 qui présente une transition isolant-métal à la température la plus proche de l'ambiante (341 K) et le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 qui présente une transition isolant-métal à une température beaucoup plus faible (160 K) mais avec une dynamique spectaculaire de sept ordres de grandeur.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'étude des propriétés de transition de phase isolant métal du dioxyde de vanadium.

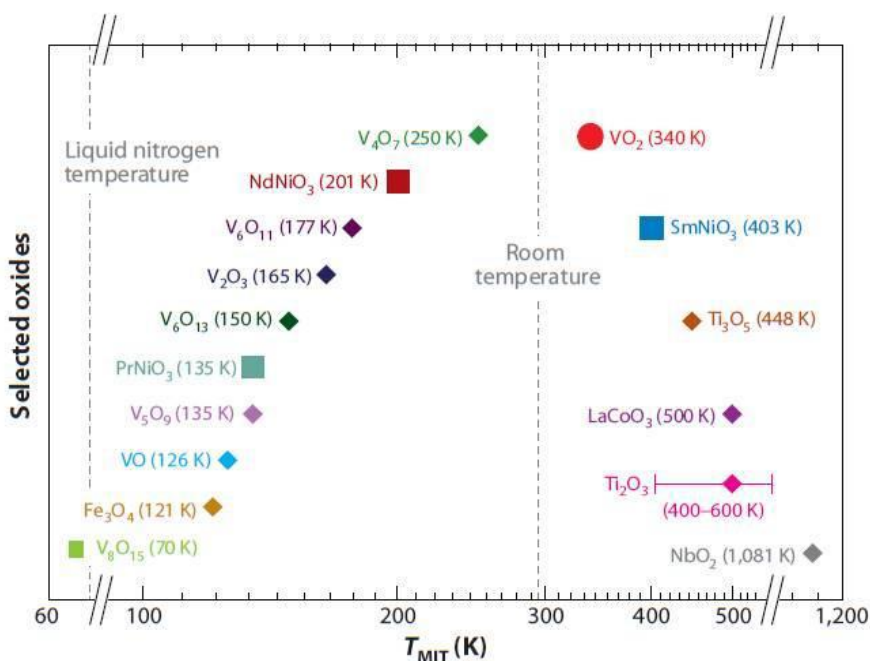


Figure I.1 : Les différents oxydes métalliques présentant une transition isolant-métal classés en fonction de leur température de transition [4].

II. Les oxydes de vanadium

Les oxydes de vanadium présentent une large gamme de formes cristallines avec une composition spécifique pour chacune. Certains oxydes de vanadium sont métalliques (V_7O_{13}), d'autres sont isolants (V_2O_5) et un grand nombre d'entre eux présente une transition isolant-métal à une température donnée (V_3O_5 , VO_2 , V_4O_7 , V_2O_3 ...). Ces transitions peuvent s'effectuer sous différents stimuli externes (en appliquant une température, un courant ou encore une pression...), et s'accompagner ou non d'une transition structurale. Les températures de transition caractéristiques pour chaque oxyde sont données dans le Tableau I.1 et la figure I.2 suivants [5], [6].

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

Tableau I.1: Températures de transition de quelques oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal

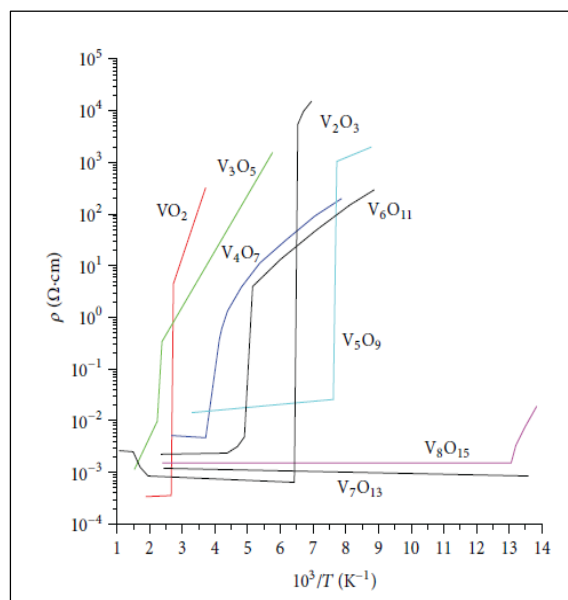


Figure I.2 : Quelques oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal [5]

Les différentes phases d'oxydes de vanadium présentent un large éventail de valences différentes pour le vanadium : V^{2+} dans VO, V^{3+} dans V_2O_3 , V^{4+} dans VO_2 , V^{5+} dans V_2O_5 correspondant aux différents degrés d'oxydation du vanadium. La figure I.3 présente le diagramme de phase binaire oxygène-vanadium [7]. Plusieurs oxydes de vanadium sont donc présents en fonction de la teneur en oxygène comme V_3O_5 , V_4O_7 , VO, VO_2 , V_2O_3 et bien d'autres.

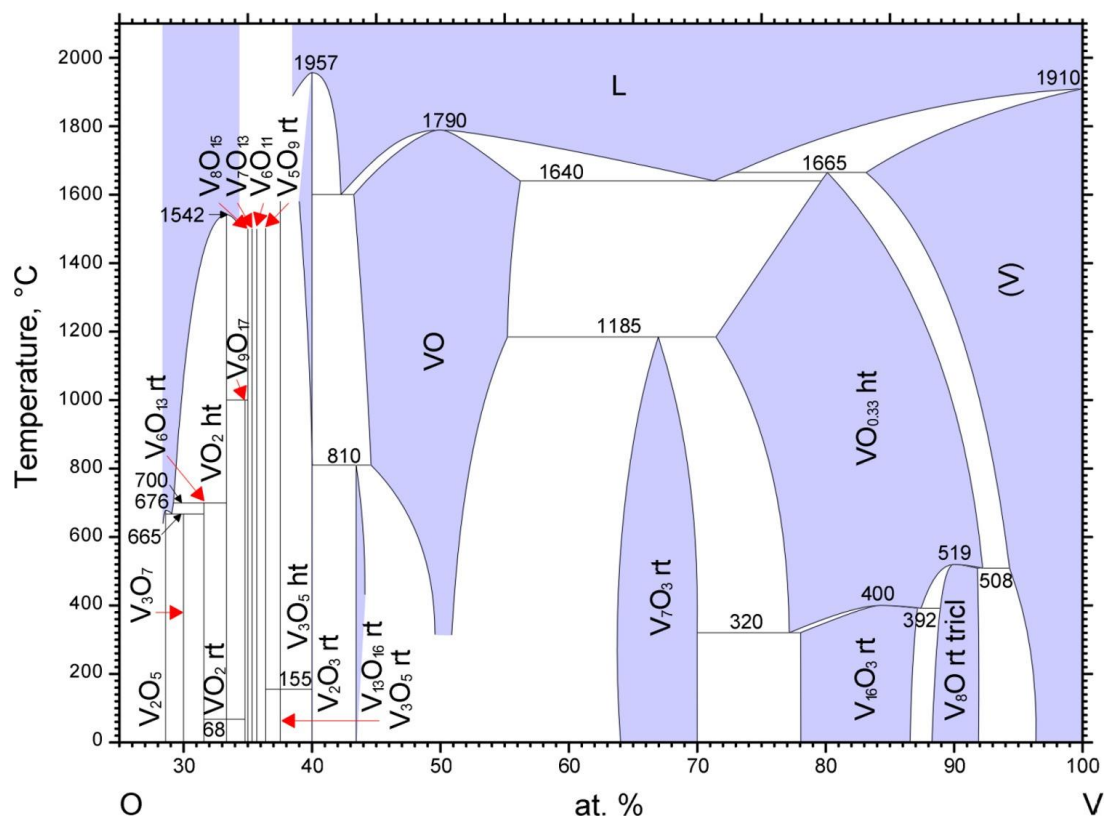


Figure I.3 : Diagramme de phase binaire oxygène-vanadium [8].

Il est clair que toutes les phases des oxydes de vanadium sont proches. L'obtention d'une phase pure semble alors difficile. Il faut donc bien définir les conditions de synthèse afin d'assurer la formation de la phase attendue.

Le matériau le plus étudié est le dioxyde de vanadium VO_2 . Une description détaillée de cet oxyde de vanadium est donnée dans la suite de ce chapitre.

II.1. Le dioxyde de vanadium VO₂

Cette partie est consacrée à la présentation des propriétés du dioxyde de vanadium qui présente une transition isolant-métal à une température proche de l'ambiante (341 K).

II.1. 1. Caractéristiques générales de VO₂

Parmi les matériaux à transition de phase isolant-métal, le dioxyde de vanadium est l'un des plus étudiés dans la littérature. Il a été découvert il y a plus de 50 ans par F. J. Morin [6]. Celui-ci a mis en évidence sa transition à une température voisine de l'ambiante. Le VO₂ présente des propriétés physiques très différentes de part et d'autre de la transition de phase, ce qui permet d'envisager son intégration dans différents dispositifs que ce soit pour des applications électroniques ou optiques.

Il présente une transition de phase à 341 K (T_{MIT}) passant d'un état isolant pour une température inférieure à T_{MIT} à un état métallique pour une température supérieure à T_{MIT} . Cette transition est accompagnée d'une transition optique. En effet, le VO₂ est transparent dans le domaine des longueurs d'onde de l'infrarouge à basse température et devient opaque et réfléchissant au-delà de sa température de transition dans la même gamme des longueurs d'onde. L'origine microscopique de la transition dans VO₂ est encore en débat, mais les descriptions actuelles mettent en avant d'une part la forte corrélation électronique (transition de Mott) [9], [10] et d'autre part, l'importance du couplage électron-réseau (transition de Peierls) [11]. Ces deux types de transition seront brièvement décrits dans la seconde partie de ce chapitre.

II.1. 2. Structure cristallographique

Un arrangement structural différent est observé de part et d'autre de la transition isolant-métal dans VO₂. En effet, le dioxyde de vanadium passe d'une structure monoclinique (M1) à basse température à une structure quadratique / Rutile (R) à haute température. La figure I.4 illustre les structures de VO₂ dans les deux états, isolant et métallique [12].

La phase isolante monoclinique (figure I.4 (a)) appartenant au groupe d'espace $P2_1/c$, est caractérisée par des atomes de vanadium formant des paires le long de l'axe c de la maille. Elle est également caractérisée par l'alternance de courtes (2.613 Å) et longues (3.176 Å) distances de la liaison V-V, chaque paire formée par ces liaisons est « tiltée » pour former un zig-zag le long de l'axe c de la maille [13]. Les paramètres de maille a , b et c de la phase isolante de VO_2 sont 5,7529 Å, 4,5263 Å et 5,3825 Å respectivement.

La structure rutile quant à elle est basée sur une simple maille quadratique avec le groupe d'espace $P4_2/mnm$. Les cations de vanadium forment un réseau quadratique centré, les atomes d'oxygène forment un octaèdre déformé autour d'un atome de vanadium, de telle sorte que quatre distances vanadium-oxygène soient équivalentes dans un plan et deux autres distances soient équivalentes dans le plan perpendiculaire à celui-ci. Les octaèdres partagent le même bord le long de l'axe c formant des chaînes infinies. Ces chaînes ont en commun leurs sommets [13] (figure I.4 (b)).

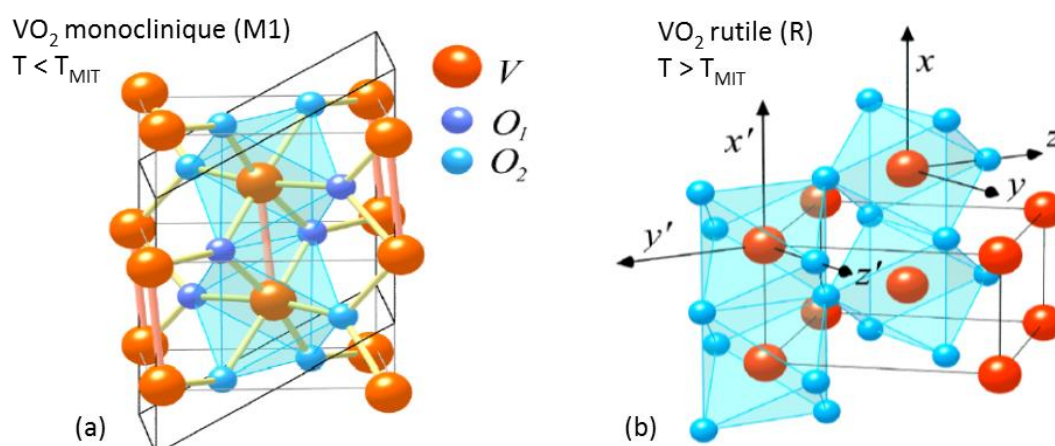


Figure I.4 : Structure de VO_2 (a) monoclinique (M1) à basse température et (b) rutile (R) à haute température [12]

II.1. 3. Structure de bandes

Pendant sa transition de phase isolant-métal, la structure de bande de VO_2 change également. A l'état métallique, la structure de VO_2 est constituée de deux bandes ; une bande liante $3d_{//}$ et une bande anti-liante $3d_{\pi^*}$. En passant de la phase métallique à la phase isolante au cours de la MIT, la bande $3d_{//}$ est divisée en deux. Nous trouvons donc une bande liante remplie à plus basse énergie appelée $3d_{//}$ et une autre bande anti-liante vide à une énergie plus élevée

appelée $3d_{||}^*$. Enfin la bande anti-liante $3d\pi^*$ est poussée à une énergie plus élevée. En conséquence, une bande interdite et donc un gap E_g de $\sim 0,6$ à $0,7$ eV apparaît en phase isolante [11]. La figure I.5 illustre cette transition de bande de VO_2 .

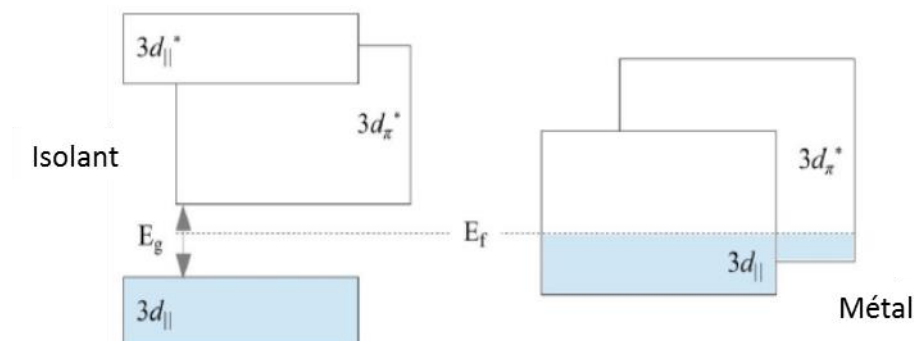


Figure I.5 : Structure de bande de VO_2 représentant la transition isolant-métal [14]

II.1. 4. Propriétés électriques et optiques

Compte tenu de la modification de la structure de bande et de la transition structurale, la transition isolant-métal du dioxyde de vanadium s'accompagne d'une modification importante de ses propriétés électriques et optiques. En effet, la résistivité électrique diminue de 3 à 5 ordres de grandeur entre les deux états selon la qualité du matériau (jusqu'à 5 ordres de grandeur pour un monocristal [1], [6]). La figure suivante (figure I.6) présente la résistivité de VO_2 en fonction de la température comparée à d'autres matériaux présentant une transition isolant-métal.

Comme on peut le voir, les deux courbes de mesure de la conductivité en montée et en descente de la température ne se superposent pas, formant ainsi un cycle d'hystérésis.

De plus, le dioxyde de vanadium est transparent à basse température dans l'infrarouge, dans le domaine des hyperfréquences et devient opaque et réfléchissant à haute température dans cette même gamme de longueurs d'onde (figure I.7).

Comme nous le verrons par la suite, dans le cas de films minces, la nature et l'orientation du substrat et les conditions de dépôt jouent un rôle important sur la qualité de transition du VO_2 et la largeur d'hystérésis. Plusieurs études de l'effet du type et de l'orientation du substrat ont été menées sur substrats de Saphir, Si, SiO_2 [15], MgO [16], TiO_2 [17] et bien d'autres. Déposé

sur un même type de substrat, le dépôt présente une transition qui dépend naturellement de l'orientation cristallographique de ce dernier, puisqu'il impose souvent celle du film [18].

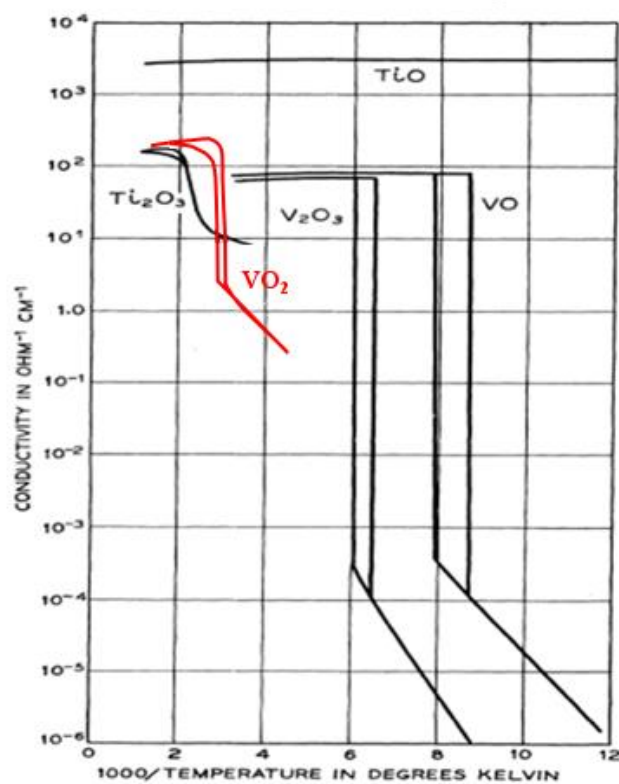


Figure I.6 : Propriétés de transition électrique de VO_2 monocristal comparées à d'autres oxydes [6].

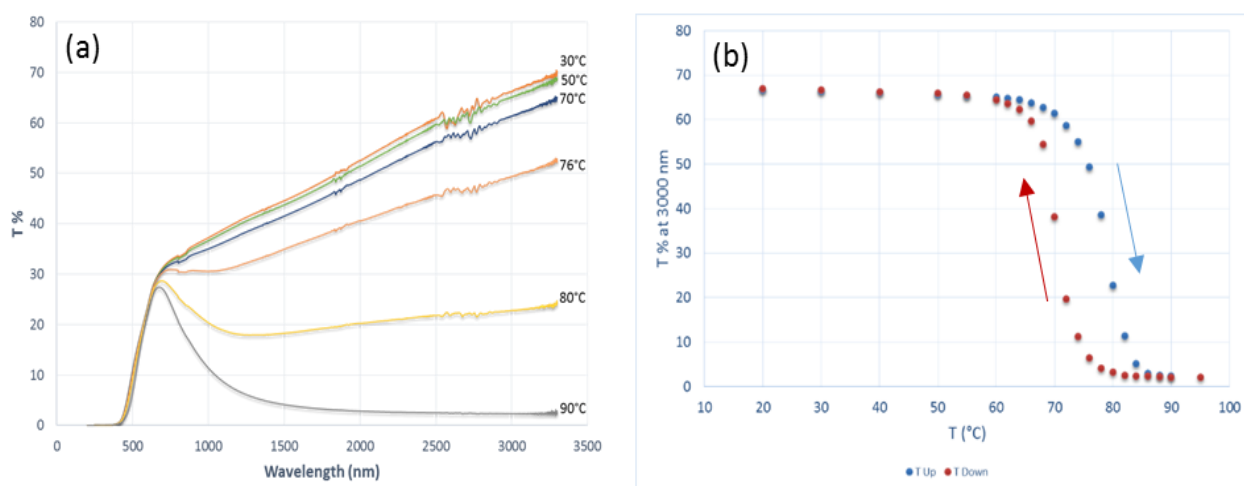


Figure I.7 : Transmission optique de VO_2 (a) à différentes températures et longueurs d'ondes et (b) à 3000 nm au cours du chauffage et du refroidissement.

II.1. 5. Activation de VO₂

Le dioxyde de vanadium présente une transition de phase isolant-métal réversible qui peut être non seulement stimulée thermiquement (en le chauffant) [6], [19], [20] mais aussi électriquement (en injectant un courant ou en appliquant une tension) [21], [22], [23], [24], par la présence de défauts dans la maille de VO₂ [25], [26]. Cette transition peut également être activée par l'application d'une pression [24] ou par des excitations optiques [25].

Il est possible de modifier les propriétés de transition de VO₂ par le dopage par différents éléments comme le chrome [13], [29], le fer [30], l'aluminium [31], le tungstène [32], le molybdène [33], [34], le titane [35], l'or [36] ...

L'activation par voie thermique a été la plus étudiée jusqu'à ce jour, car elle est la plus simple à mettre en œuvre.

Cette transition MIT de VO₂ s'effectue sur une durée très courte, allant jusqu'à la centaine de femtosecondes [28], selon le moyen d'activation utilisé (thermique, optique ou électrique).

II.1. 6. Dopage de VO₂

Le dopage d'un matériau consiste à ajouter des petites quantités d'impuretés afin de modifier ses propriétés. Il permet ainsi de modifier les propriétés et les zones de stabilité des phases. Il existe deux types de dopage : le dopage type p (ou dopage par des éléments accepteurs d'électrons) induit par l'insertion d'éléments comme W, Mo, Ce, Nb, Co, Ni, Ta... [32], [34], [37] de valence supérieure à +4 (valence du vanadium dans VO₂), et le dopage type n (ou dopage par des éléments donneurs d'électrons) en ajoutant des éléments de type Cr, Al, Ga, Fe [38] [13] ... dont la valence est inférieure à +4. Le dopage permet de modifier la température de transition de VO₂. Toutefois certains dopants induisent aussi des désordres cristallographiques qui permettent la stabilisation de nouvelles phases différentes de celle de VO₂ non dopé à basse température (M1). Ces phases sont appelées M2, M3 ou encore M4 pour le dopage au chrome [13], [31], [35] (figure I.8). Une description de chacune de ces phases sera détaillée par la suite.

Le dopage peut aussi modifier la largeur d'hystérésis et provoquer ainsi des modifications importantes des propriétés de transition isolant-métal de VO₂. Ces modifications se traduisent

par la perte de quelques ordres de grandeur dans le saut de résistivité et de transmission (réflexion) optique selon la nature et la quantité de l'élément dopant.

En 1972, Pierce et Goodenough [39] ont suggéré que la cause de l'augmentation ou la diminution de la température de transition de VO_2 suite au dopage était la modification de la densité des porteurs de charge. Plus tard, Pordan et coll. [40] ont étudié l'effet du dopage par des atomes de molybdène sur la transition de phase de VO_2 , et en ont ainsi conclu que la configuration électronique des ions dopants n'a pas d'influence sur la température de transition de VO_2 mais plutôt sur l'amplitude de la transition, autrement dit sur le saut de résistivité entre l'état isolant et l'état métallique. Ces deux résultats illustrent l'ampleur du débat sur l'effet du dopage sur VO_2 .

Dans le cas de VO_2 dopé au chrome, M. Marezio et coll. [13] ont montré la complexité du diagramme décrivant les différentes phases du VO_2 . Tout comme dans le cas de VO_2 non dopé, la phase M1 possède une symétrie monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. Elle est caractérisée par des paires formées par les atomes de vanadium le long de l'axe c de la maille, ces paires sont sous forme de zigzag. La phase M2 est également de symétrie monoclinique avec le groupe d'espace $C2/m$. La moitié des atomes de vanadium forment des paires, en revanche, l'autre moitié des atomes de vanadium forment une chaîne en zigzag. La figure I.9 représente une comparaison des paires de vanadium dans les deux phases M1 et M2. Les phases M2 et M3 ont la même symétrie mais elles sont de volumes différents. En effet, le volume de la maille de la phase M3 est plus faible que celui de la maille M2. Il est important de noter que dans le cas de la phase M3, il y a une diminution de la distance entre les atomes de vanadium dans la chaîne en zigzag. De plus, la distorsion des octaèdres est moins importante dans M3 que dans M2.

Un an plus tard, Villeneuve [29] et coll. ont décrit la phase M4 comme étant de symétrie monoclinique dans laquelle toutes les paires des atomes de vanadium sont détruites.

Il est possible d'effectuer un co-dopage par plusieurs éléments afin de réduire la température de transition de VO_2 jusqu'à la température ambiante. Différents efforts ont été déployés dans ce sens en utilisant différents assemblages de différents éléments comme Ti-W [41], Mo-W [42], Ta-Ti [43] et bien d'autres. L'inconvénient majeur du co-dopage est la détérioration rapide (dès quelques pourcents d'éléments dopants) de l'amplitude de transition entre état isolant et état métallique.

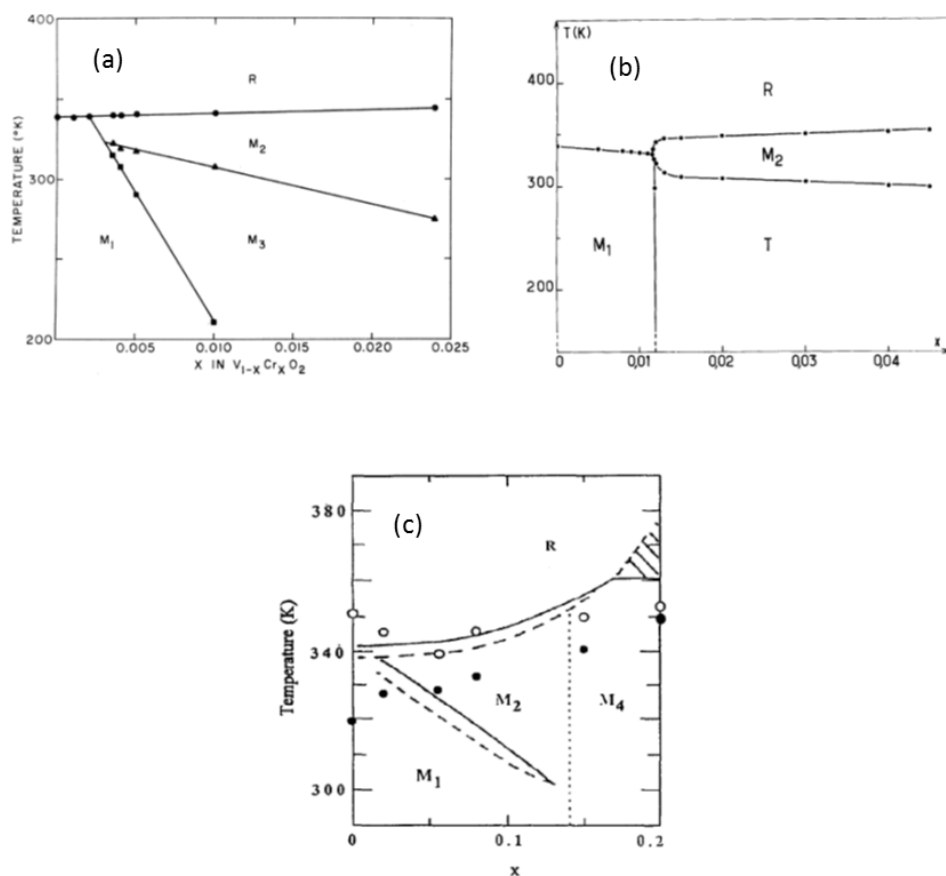


Figure I.8 : Diagramme de phase de VO_2 dopé (a) au chrome [13], (b) à l'aluminium [31] et (c) au titane [35].

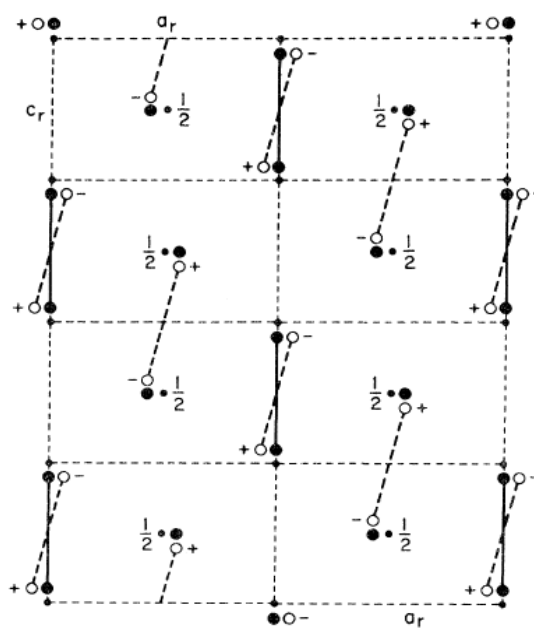


Figure I.9 : comparaison des paires de vanadium dans les deux phases M_1 représentée par les cercles vides et M_2 représentée par les cercles pleins [13]

Dans le cadre de cette thèse, nous avons déposé des films de VO_2 dopés au chrome. Ce type de dopage permet, comme nous l'avons évoqué précédemment, d'augmenter la température de transition de VO_2 mais aussi de déformer la maille et faire apparaître de nouvelles phases isolantes différentes de M1. Grâce à cette augmentation, il est possible d'élargir les domaines d'application des films de VO_2 et notamment pour les antennes qui nécessitent une transition isolant-métal à des températures assez élevées.

III. Brève incursion dans la théorie décrivant la transition isolant-métal

Dans cette partie, nous allons présenter différents types d'isolants ainsi que la transition isolant-métal leur correspondant, puis nous allons exposer le débat concernant le type de transition isolant-métal dans le cas du dioxyde de vanadium.

III.1. Types d'isolants

En physique des solides, la conductivité électrique d'un matériau est basée sur le transport des électrons. Un matériau est dit isolant lorsqu'il présente une résistivité électrique élevée. Il ne conduit donc pas ou très peu le courant électrique.

On peut classer les isolants suivant le type d'interactions qui ont lieu dans la maille. [62]

- Isolant de Bloch-Wilson ou isolant de bande où l'interaction des électrons avec le potentiel périodique des ions donne lieu à un intervalle d'énergie entre la bande de conduction la plus faible et la bande de valence la plus élevée. Par conséquent, il n'y a pas de porteurs libres disponibles pour le transport de charges. Un isolant de bande n'est disponible que pour un nombre pair d'électrons de valence par maille. Cette situation tient à la fois pour les isolants à grand gap (par exemple le diamant) et pour les semi-conducteurs intrinsèques (par exemple le Silicium).
- Isolant d'Anderson lié au désordre c'est-à-dire à l'interaction des électrons avec les impuretés et d'autres imperfections dans la maille. Il y a plusieurs décennies, Anderson a montré que le désordre peut conduire à la localisation de particules. Pour un isolant d'Anderson, la localisation des électrons induit par le désordre conduit à l'apparition des bords de mobilité qui séparent les états localisés et délocalisés dans la bande d'énergie.
- Isolant de Mott : dû à l'interaction électron-électron. Mott a décrit un isolant de Mott comme un matériau qui serait un métal si aucun moment n'est formé et a souligné que cette notion repose sur l'existence de moments mais pas sur leur organisation.

- Isolant de Peierls : interaction des électrons avec la maille. Cette interaction résulte dans la formation d'un réseau périodique de déformation statique.

III.2. Transition de Bloch Wilson

Dans le cas de certains matériaux, une augmentation de la pression augmente le chevauchement de bandes d'énergie de telle sorte que la largeur de bande diminue et par conséquent le matériau devient métallique. Ce phénomène est appelé transition de Bloch-Wilson ou transition de bande. La transition du bismuth (Bi) sous l'effet d'une pression est un exemple de la transition de Bloch-Wilson. [62]

III.3. Transition d'Anderson

La transition d'Anderson [63] est une transition qui a lieu suite au désordre dans le matériau, ce désordre peut être induit par la présence d'impuretés dans le matériau qui induit une inhomogénéité du potentiel du réseau cristallin, telle que la présence d'un dopant dans un semi-conducteur [64]. Elle ne nécessite pas une interaction entre les électrons.

Cette transition a été observée dans différents matériaux semi-conducteurs dopés comme les bronzes de tungstène [65], [66] et le silicium dopé en phosphore [65].

III.4. Transition de Mott

En 1949, N. F. Mott a proposé un modèle expliquant que dans les métaux de transition, caractérisés par la présence à proximité du niveau de Fermi des électrons de type d ou f, les corrélations électroniques pouvaient induire une transition vers un état isolant [67]. Dans le cas de systèmes dont la dernière bande occupée est mi-remplie, le modèle des électrons quasi-libres n'est plus une bonne approximation. En raison de la présence de trous dans le matériau, le potentiel coulombien attractif entre électrons et trous empêche tout mouvement des électrons d'un site à l'autre. Il n'est alors pas possible de trouver une paire électron-trou séparés de plusieurs distances atomiques. Les électrons et les trous sont donc suffisamment liés pour empêcher les électrons de conduire le courant électrique. Ce système est donc appelé isolant de Mott.

La transition de Mott repose sur l'interaction purement électronique au sein du matériau [9]. Cette transition se produit dans les isolants de Mott au moment où la densité de charges atteint une valeur critique dite n_c . Dans ce cas, l'interaction électron-trou devient négligeable devant celle des électrons due à la répulsion coulombienne ce qui provoque une transition à un état métallique. La densité de charge critique (n_c) est définie comme suit :

$$n_c^{1/3} a_h = 0.2 \text{ (} a_h \text{ étant le rayon de l'atome métallique jusqu'à ses électrons de valence).}$$

III.5. Transition de Peierls

En 1955 [68], R. E. Peierls a montré qu'un cristal quasi unidimensionnel ne peut pas avoir un comportement métallique à basse température. Il est plus favorable énergétiquement de distordre le réseau périodiquement ce qui rend le matériau isolant.

L'apparition de la transition de Peierls nécessite que la structure électronique (niveau de Fermi) et la structure de maille fusionnent de telle sorte qu'une petite déformation de maille fasse apparaître seulement des bandes remplies ou vides [62]. Cette condition peut être rencontrée plus facilement dans le cas d'un matériau unidimensionnel.

À des températures élevées, certains matériaux comme par exemple le bronze bleu ($K_{0.3}MoO_3$) [69] présentent des structures dans lesquelles les atomes sont équidistants et où l'énergie thermique apportée permet le passage des électrons d'un atome à un autre : le matériau possède les caractéristiques d'un métal. En abaissant suffisamment la température en dessous d'une valeur critique, la structure commence à se déformer et ainsi, une variation de la distance entre les atomes est déclenchée et une localisation des électrons est causée par la diminution de l'énergie qui devient trop faible ce qui conduit à la formation d'un état isolant que l'on appelle isolant de Peierls (figure I.10).

La transition de Peierls est un exemple de transition de phase thermodynamique (brisure de symétrie) dans lequel le gap disparaît en appliquant une distortion au réseau.

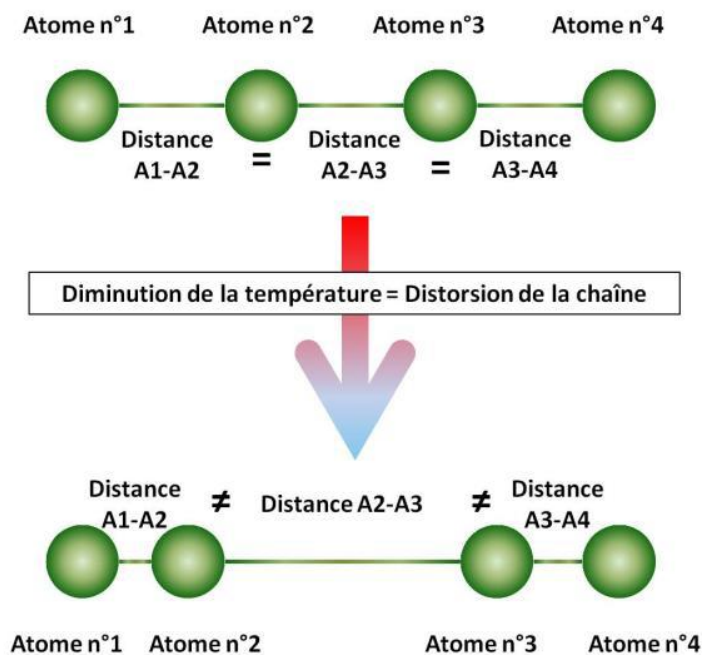


Figure I.10 : Transition de Peierls dans le cas d'une chaîne atomique linéaire. [70]

III.6. Débat concernant le type de transition isolant-métal du VO_2

Malgré les efforts déployés dans la compréhension des mécanismes physiques qui entrent en jeu lors de la transition de phase de VO_2 , la nature de ces mécanismes est, jusqu'à présent, un sujet de débat qui anime la communauté scientifique depuis cinq décennies et demeure encore mal comprise. De plus, dans le cas des couches minces, le problème est encore plus compliqué du fait de la complexité du système. En effet, les contraintes induites par le substrat, le moyen d'activation (thermique, électrique ou optique), le dopage... influencent les propriétés de transition de VO_2 d'où la controverse.

Les deux mécanismes retenus pour le VO_2 sont la transition de Mott (interactions fortes des électrons corrélés) et la transition de Peierls (interactions électron-phonon induisant un changement de structure cristalline). Ce sont celles qui décrivent les mieux la transition dans le VO_2 .

La plupart des auteurs s'accordent pour l'hypothèse proposant la coexistence des deux phénomènes [71]. En effet, par exemple, C. Weber et coll. [72] ont montré que la transition isolant métal dans VO_2 est une transition « à orbitale sélective » de Mott assistée par la distorsion de Peierls. Autrement dit, l'instabilité de Peierls implique une sélection d'orbitales et

relie les orbitales d_{xy} et d_{xz} le long de l'axe c de la maille rutile en les remplissant avec un électron, ce qui génère alors une transition de Mott. De même, les travaux de J. Laverock et coll. [73] sur l'activation de la transition isolant métal dans des films minces de VO_2 sur substrat de TiO_2 semblent confirmer la contribution des deux mécanismes.

En revanche, H-T Kim et coll. [74] ont montré, à l'aide de mesures I-V couplées à des mesures par spectroscopie Raman, que la transition isolant-métal dans des films de VO_2 déposés par PLD sur substrats Al_2O_3 et Si/SiO_2 est une transition de Mott. En effet, la structure de la maille déterminée par spectroscopie Raman reste monoclinique après la transition à l'état métallique du film de VO_2 . La transition isolant-métal ne serait donc pas induite par une transition structurale comme le prédit Peierls. Plusieurs autres études ont montré que la transition isolant-métal dans le VO_2 est purement électronique, autrement dit une transition de Mott [75], [76], et surtout dans le cas de l'actionnement électrique de la transition dans le cas des couches minces [77].

A l'inverse, M. W. Haverkort et coll. [78] ont montré, en effectuant une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) sur un monocristal de VO_2 , qu'une transition orbitale a lieu lors de la transition isolant-métal de VO_2 . L'occupation orbitale dans l'état isolant est telle que les largeurs de bande sont réduites et le système électronique est plus unidimensionnel et donc plus sensible à une transition de Peierls. En revanche il n'est pas possible de négliger les corrélations électroniques.

En ce qui concerne le VO_2 dopé au chrome, deux phases différentes de M1 apparaissent à température ambiante, (phases M2 et M3). Ces deux phases diffèrent de celle (M1) du matériau non dopé du fait de la formation de paires d'atomes de vanadium. Cette transition structurale a été considérée comme une caractéristique de la transition de Peierls, dans laquelle le réarrangement de la maille joue un rôle important. Mais, plusieurs expériences ont clairement montré que les corrélations entre électrons ne peuvent pas être ignorées [78], et doivent être considérées avec la transition structurale [79].

Tous ces travaux montrent combien le mécanisme de transition dans le VO_2 est compliqué et expliquent pourquoi le débat reste ouvert.

Conclusion du chapitre 1

Ce premier chapitre a été consacré à décrire la transition de phase isolant-métal et précisément dans le cas du dioxyde de vanadium VO_2 . La première partie de ce chapitre a été dédiée à la présentation des caractéristiques structurales, électriques et optiques de VO_2 ainsi qu'à la possibilité de modifier ses propriétés par du dopage avec différents matériaux et notamment le chrome. Dans la deuxième partie de ce premier chapitre, nous avons défini quatre types d'isolants ainsi que les transitions isolant-métal leur correspondant. Nous avons également évoqué la controverse concernant la nature du mécanisme de transition impliqué dans le VO_2 qui demeure jusqu'au jour d'aujourd'hui un sujet de débat conséquent.

Dans le second chapitre nous allons décrire les différents paramètres étudiés dans la bibliographie concernant les dépôts de couches minces de VO_2 ainsi que quelques applications de ce matériau en film mince ou sous forme d'autres nanostructures.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] J. Givernaud, A. Crunteanu, J.-C. Orlianges, A. Pothier, C. Champeaux, A. Catherinot, P. Blondy, « Microwave Power Limiting Devices Based on the Semiconductor-Metal Transition in Vanadium-Dioxide Thin Films », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 58, n° 9, p. 2352–2361, sept. 2010.
- [2] F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Catherinot, J. Givernaud, A. Crunteanu, P. Blondy, « RF Microwave Switches Based on Reversible Metal-Semiconductor Transition Properties of VO₂ Thin Films: An Attractive Way To Realise Simple RF Microelectronic Devices », in *Symposium V – Materials and Devices for Smart Systems III*, 2008, vol. 1129.
- [3] A. Crunteanu-Stanescu, « Conception et développement de dispositifs et matériaux innovants pour la microélectronique et l'optique », HDR, Université de Limoges, 2014.
- [4] Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan, « Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, p. 337–367, 2011.
- [5] A. L. Pergament, G. B. Stefanovich, N. A. Kuldin, A. A. Velichko, « On the Problem of Metal-Insulator Transitions in Vanadium Oxides », *Int. Sch. Res. Not.*, vol. 2013, p. e960627, jul. 2013.
- [6] F. J. Morin, « Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 3, n° 1, p. 34–36, jul. 1959.
- [7] H. A. Wriedt, « The O-V (Oxygen-Vanadium) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 10, n° 3, p. 271–277, jun 1989.
- [8] J. Brockman, « electric field-induced conductivity switching in vanadium sesquioxide nanostructures », Stanford university, 2012.
- [9] N. F. Mott, « Metal-Insulator Transition », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 40, n° 4, p. 677–683, oct. 1968.
- [10] G. Stefanovich, A. Pergament, D. Stefanovich, « Electrical switching and Mott transition in VO₂ », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, n° 41, p. 8837, oct. 2000.
- [11] J. B. Goodenough, « The two components of the crystallographic transition in VO₂ », *J. Solid State Chem.*, vol. 3, n° 4, p. 490–500, nov. 1971.
- [12] V. Eyert, « The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach », *Ann. Phys.*, vol. 11, n° 9, p. 650–704, oct. 2002.

- [13] M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, P. D. Dernier, « Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 5, n° 7, p. 2541-2551, apr. 1972.
- [14] Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan, « Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, n° 1, p. 337-367, 2011.
- [15] Q. Shi, W. Huang, J. Wu, Y. Zhang, Y. Xu, Y. Zhang, S. Qiao, J. Yan, « Terahertz transmission characteristics across the phase transition in VO₂ films deposited on Si, sapphire, and SiO₂ substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 3, p. 033523, aug 2012.
- [16] H. Koo, S. Yoon, O.-J. Kwon, K.-E. Ko, D. Shin, S.-H. Bae, S.-H. Chang, C. Park, « Effect of lattice misfit on the transition temperature of VO₂ thin film », *J. Mater. Sci.*, vol. 47, n° 17, p. 6397-6401, sept. 2012.
- [17] K. Okazaki, H. Wadati, A. Fujimori, M. Onoda, Y. Muraoka, Z. Hiroi, « Photoemission study of the metal-insulator transition in VO₂/TiO₂ (001): Evidence for strong electron-electron and electron-phonon interaction », *Phys. Rev. B*, vol. 69, n° 16, p. 165104, apr. 2004.
- [18] Y. Zhao, J. H. Lee, Y. Zhu, M. Nazari, C. Chen, H. Wang, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan, « Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO₂ thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 5, p. 053533, mar 2012.
- [19] T.-H. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R. J. Narayan, J. Narayan, « Semiconductor-metal transition characteristics of VO₂ thin films grown on c- and r-sapphire substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 5, p. 053514, mar 2010.
- [20] D. Ruzmetov, K. T. Zawilski, S. D. Senanayake, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, « Infrared reflectance and photoemission spectroscopy studies across the phase transition boundary in thin film vanadium dioxide », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, n° 46, p. 465204, nov. 2008.
- [21] G. Stefanovich, A. Pergament, D. Stefanovich, « Electrical switching and Mott transition in VO₂ », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, n° 41, p. 8837, oct. 2000.
- [22] X. G. Peralta, I. Brener, W. J. Padilla, E. W. Young, A. J. Hoffman, M. J. Cich, R. D. Averitt, M. C. Wanke, J. B. Wright, H.-T. Chen, J. F. O'Hara, A. J. Taylor, J. Waldman, W. D. Goodhue, J. Li, J. Reno, « External modulators for TeraHertz Quantum Cascade Lasers

- based on electrically-driven active metamaterials », *Metamaterials*, vol. 4, n° 2-3, p. 83-88, aug 2010.
- [23] J. Leroy, A. Crunteanu, A. Bessaudou, F. Cosset, C. Champeaux, J.-C. Orlianges, « High-speed metal-insulator transition in vanadium dioxide films induced by an electrical pulsed voltage over nano-gap electrodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 21, p. 213507, mai 2012.
- [24] J. Sakai, « High-efficiency voltage oscillation in VO₂ planer-type junctions with infinite negative differential resistance », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 10, p. 103708, mai 2008.
- [25] C. A. Londos, E. N. Sgourou, A. Chroneos, « Defect engineering of the oxygen-vacancy clusters formation in electron irradiated silicon by isovalent doping: An infrared perspective », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 12, p. 123517, dec. 2012.
- [26] C. Chen, Y. Zhao, X. Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan, « Influence of defects on structural and electrical properties of VO₂ thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 2, p. 023707, jul. 2011.
- [27] J. P. Pouget, H. Launois, J. P. D'Haenens, P. Merenda, T. M. Rice, « Electron Localization Induced by Uniaxial Stress in Pure VO₂ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 35, n° 13, p. 873-875, sept. 1975.
- [28] A. Cavalleri, C. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, et J. C. Kieffer, « Femtosecond Structural Dynamics in VO₂ during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, n° 23, p. 237401, nov. 2001.
- [29] G. Villeneuve, M. Drillon, et P. Hagenmuller, « Contribution à l'étude structurale des phases V_{1-x}Cr_xO₂ », *Mater. Res. Bull.*, vol. 8, n° 9, p. 1111-1121, sept. 1973.
- [30] T. E. Phillips, R. A. Murphy, T. O. Poehler, « Electrical studies of reactively sputtered Fe-doped VO₂ thin films », *Mater. Res. Bull.*, vol. 22, n° 8, p. 1113-1123, aug 1987.
- [31] M. Drillon et G. Villeneuve, « Diagramme de phases du systeme V_{1-x}Al_xO₂ », *Mater. Res. Bull.*, vol. 9, n° 9, p. 1199-1207, sept. 1974.
- [32] B. G. Chae, H. T. Kim, « Effects of W doping on the metal-insulator transition in vanadium dioxide film », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, n° 2, p. 663-667, jan. 2010.
- [33] L. Q. Mai, B. Hu, T. Hu, W. Chen, E. D. Gu, « Electrical Property of Mo-Doped VO₂ Nanowire Array Film by Melting-Quenching Sol-Gel Method », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 39, p. 19083-19086, oct. 2006.

- [34] K. L. Holman, T. M. McQueen, A. J. Williams, T. Klimczuk, P. W. Stephens, H. W. Zandbergen, Q. Xu, F. Ronning, R. J. Cava, « Insulator to correlated metal transition in $V_{1-x}Mo_xO_2$ », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 24, p. 245114, jun 2009.
- [35] F. Béteille, R. Morineau, J. Livage, M. Nagano, « Switching properties of $V_{1-x}Ti_xO_2$ thin films deposited from alkoxides », *Mater. Res. Bull.*, vol. 32, n° 8, p. 1109-1117, aug 1997.
- [36] J.-C. Orlanges, J. Leroy, A. Crunteanu, R. Mayet, P. Carles, C. Champeaux, « Electrical and optical properties of vanadium dioxide containing gold nanoparticles deposited by pulsed laser deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 13, p. 133102, sept. 2012.
- [37] L. Song, Y. Zhang, W. Huang, Q. Shi, D. Li, Y. Zhang, Y. Xu, « Preparation and thermochromic properties of Ce-doped VO_2 films », *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, n° 6, p. 2268-2271, jun 2013.
- [38] Y. Wu, L. Fan, S. Chen, S. Chen, F. Chen, C. Zou, Z. Wu, « A novel route to realize controllable phases in aluminum (Al^{3+})-doped VO_2 system and the metal-insulator transition modulation », *Mater. Lett.*
- [39] J. W. Pierce, J. B. Goodenough, « Structure of Orthorhombic $V_{0.95}Cr_{0.05}O_2$ », *Phys. Rev. B*, vol. 5, n° 10, p. 4104-4111, mai 1972.
- [40] A. Prodan, V. Marinković, M. Prošek, « The metal-semiconductor transition in $Mo_xV_{1-x}O_2$ crystals », *Mater. Res. Bull.*, vol. 8, n° 5, p. 551-558, mai 1973.
- [41] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, J. Margot, « Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 11, p. 1958-1960, sept. 2004.
- [42] Y. Jiazhen, Z. Yue, H. Wanxia, T. Mingjin, « Effect of Mo-W Co-doping on semiconductor-metal phase transition temperature of vanadium dioxide film », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 23, p. 8554-8558, oct. 2008.
- [43] M. P. Jiang, M. Zhao, J. H. Li, « Preparation of Ta-Ti Co-Doped VO_2 Polycrystal Thin Film with High Resistance Temperature Coefficient and without Hysteresis », *Adv. Mater. Res.*, vol. 284-286, p. 2177-2181, jul. 2011.
- [44] H. R. Kokabi, M. Rapeaux, J. A. Aymami, G. Desgardin, « Electrical characterization of PTC thermistor based on chromium doped vanadium sesquioxide », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 38, n° 1-2, p. 80-89, mar 1996.

- [45] H. Kuwamoto, H. V. Keer, J. E. Keem, S. A. Shivashankar, L. L. Van Zandt, J. M. Honig, « Electrical transitions in pure and doped V_2O_3 », *Journal de physique*, Department of physics and chemistry Purdue university West Lafayette, Indiana 47907 U. S. A., p. C4-35, oct-1976.
- [46] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, T. M. Rice, « Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V_2O_3 », *Phys. Rev. B*, vol. 7, n° 5, p. 1920-1931, mar 1973.
- [47] H. Kuwamoto, J. M. Honig, J. Appel, « Electrical properties of the $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ system », *Phys. Rev. B*, vol. 22, n° 6, p. 2626-2636, sept. 1980.
- [48] M. Yethiraj, « Pure and doped vanadium sesquioxide: A brief experimental review », *J. Solid State Chem.*, vol. 88, n° 1, p. 53-69, sept. 1990.
- [49] H. Kuwamoto, J. M. Honig, « Electrical properties and structure of Cr-doped nonstoichiometric V_2O_3 », *J. Solid State Chem.*, vol. 32, n° 3, p. 335-342, mai 1980.
- [50] A. Jayaraman, D. B. McWhan, J. P. Remeika, P. D. Dernier, « Critical Behavior of the Mott Transition in Cr-Doped V_2O_3 », *Phys. Rev. B*, vol. 2, n° 9, p. 3751-3756, nov. 1970.
- [51] S. A. Shivashankar, J. M. Honig, « Metal—antiferromagnetic-insulator transition in V_2O_3 alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 28, n° 10, p. 5695-5701, nov. 1983.
- [52] Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, « Phase diagram and some physical properties of V_2O_{3+x} ($0 \leq x \leq 0.080$) », *J. Solid State Chem.*, vol. 31, n° 2, p. 171-188, fabr. 1980.
- [53] N. Otsuka, H. Sato, G. L. Liedl, J. M. Honig, « Nonstoichiometry and defects in V_2O_3 », *J. Solid State Chem.*, vol. 44, n° 2, p. 230-244, sept. 1982.
- [54] D. B. McWhan, J. P. Remeika, T. M. Rice, W. F. Brinkman, J. P. Maita, A. Menth, « Electronic Specific Heat of Metallic Ti-Doped V_2O_3 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 27, n° 14, p. 941-943, oct. 1971.
- [55] P. D. Dernier, « The crystal structure of V_2O_3 and $(V_{0.962}Cr_{0.0382})_2O_3$ near the metal-insulator transition », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 31, n° 11, p. 2569-2575, nov. 1970.
- [56] P. D. Dernier, M. Marezio, « Crystal Structure of the Low-Temperature Antiferromagnetic Phase of V_2O_3 », *Phys. Rev. B*, vol. 2, n° 9, p. 3771-3776, nov. 1970.
- [57] D. B. McWhan et J. P. Remeika, « Metal-Insulator Transition in $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 2, n° 9, p. 3734-3750, nov. 1970.
- [58] D. B. McWhan, T. M. Rice, J. P. Remeika, « Mott Transition in Cr-Doped V_2O_3 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 23, n° 24, p. 1384-1387, dec. 1969.

- [59] A. Menth, J. P. Remeika, « Magnetic Properties of $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 2, n° 9, p. 3756-3762, nov. 1970.
- [60] R. M. Moon, « Antiferromagnetism in V_2O_3 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 25, n° 8, p. 527-529, aug 1970.
- [61] P. A. Metcalf, S. Guha, L. P. Gonzalez, J. O. Barnes, E. B. Slamovich, et J. M. Honig, « Electrical, structural, and optical properties of Cr-doped and non-stoichiometric V_2O_3 thin films », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 7-8, p. 3421-3425, fabr. 2007.
- [62] F. Gebhard, *The Mott Metal-Insulator Transition - Models and Methods*. .
- [63] P. W. Anderson, « Absence of Diffusion in Certain Random Lattices », *Phys. Rev.*, vol. 109, n° 5, p. 1492-1505, mar 1958.
- [64] N. Mott, « On metal-insulator transitions », *J. Solid State Chem.*, vol. 88, n° 1, p. 5-7, sept. 1990.
- [65] N. F. Mott, « The degenerate electron gas in tungsten bronzes and in highly doped silicon », *Philos. Mag.*, vol. 35, n° 1, p. 111-128, jan. 1977.
- [66] G. Hollinger, P. Pertosa, J. P. Doumerc, F. J. Himpsel, B. Reihl, « Metal-nonmetal transition in tungsten bronzes: A photoemission study », *Phys. Rev. B*, vol. 32, n° 4, p. 1987-1991, aug 1985.
- [67] N. F. Mott, « The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals », *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, vol. 62, n° 7, p. 416, jul. 1949.
- [68] R. E. Peierls, *Quantum theory of Solids*. Clarendon Press. Oxford, 1955.
- [69] G. Grüner, « The dynamics of charge-density waves », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, n° 4, p. 1129-1181, oct. 1988.
- [70] J. Leroy, « Caractéristiques électriques non-linéaires de la transition isolant-métal du dioxyde de vanadium (VO_2) ; application à la conception de métamatériaux accordables dans le domaine térahertz », Université de Limoges, 2013.
- [71] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, P. B. Allen, « VO_2 : Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, n° 21, p. 3389-3392, mai 1994.
- [72] C. Weber, D. D. O'Regan, N. D. Hine, M. C. Payne, G. Kotliar, P. B. Littlewood, « Vanadium dioxide: A Peierls-Mott insulator stable against disorder », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 25, p. 256402, 2012.

- [73] J. Laverock, S. Kittiwatanakul, A. A. Zakharov, Y. R. Niu, B. Chen, S. A. Wolf, J. W. Lu, K. E. Smith, « Direct Observation of Decoupled Structural and Electronic Transitions and an Ambient Pressure Monocliniclike Metallic Phase of VO₂ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, n° 21, p. 216402, nov. 2014.
- [74] H.-T. Kim, B.-G. Chae, D.-H. Youn, S.-L. Maeng, G. Kim, K.-Y. Kang, Y.-S. Lim, « Mechanism and observation of Mott transition in VO₂-based two- and three-terminal devices », *New J. Phys.*, vol. 6, n° 1, p. 52, mai 2004.
- [75] G. Stefanovich, A. Pergament, D. Stefanovich, « Electrical switching and Mott transition in VO₂ », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, n° 41, p. 8837, 2000.
- [76] L. H. Yeo, A. Srivastava, M. A. Majidi, R. Sutarto, F. He, S. M. Poh, C. Diao, X. Yu, M. Motapothula, S. Saha, S. Ojha, D. Kanjilal, P. E. Trevisanutto, M. B. H. Breese, T. Venkatesan, A. Rusydi, « Anomalous spectral-weight transfers unraveling oxygen screening and electronic correlations in the insulator-metal transition of VO₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 8, p. 081112, febr. 2015.
- [77] B.-J. Kim, Y. W. Lee, B.-G. Chae, S. J. Yun, S.-Y. Oh, H.-T. Kim, Y.-S. Lim, « Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in VO₂ and programmable critical temperature sensor », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 023515, jan. 2007.
- [78] M. W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, W. Reichelt, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, et others, « Orbital-Assisted Metal-Insulator Transition in VO₂ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 19, p. 196404, 2005.
- [79] A. Zylbersztein, N. F. Mott, « Metal-insulator transition in vanadium dioxide », *Phys. Rev. B*, vol. 11, n° 11, p. 4383, 1975.

Chapitre 2 : Films minces et nanostructures de VO_2 et leurs applications

Table des matières

Introduction du chapitre 2	39
I. Réalisation de films minces de dioxyde de vanadium	40
I.1. Paramètres de dépôt de VO_2 en films minces	40
II. Domaines d'application de VO_2	46
II. 1. Commutation électrique à base de VO_2	46
II. 2. Filtres réjecteurs de bande de fréquences accordables à base de VO_2	47
II. 3. Fenêtres intelligentes à base de VO_2	49
II. 4. Capteurs à base de VO_2	50
II.3.1. Détecteurs à gaz à base de VO_2	50
II.3.2. Capteurs de contraintes à base de VO_2	51
II. 5. Modulateurs de lumière à base de VO_2	52
II. 6. Quelques autres applications de VO_2	53
Conclusion du chapitre 2	55
Bibliographie du chapitre 2	56

Introduction du chapitre 2

Avant d'intégrer les films minces de VO_2 dans des dispositifs plus ou moins complexes, il est important de maîtriser leurs conditions de dépôt. Dans ce chapitre nous allons présenter une brève description de la littérature des travaux réalisés autour de la synthèse des films de VO_2 . Un bref rappel des effets des différents paramètres de dépôt comme la pression, la température du substrat... sur les propriétés de VO_2 en couche mince sera effectué. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons quelques applications de VO_2 .

I. Réalisation de films minces de dioxyde de vanadium

Le dioxyde de vanadium est classé dans la catégorie des matériaux intelligents c'est-à-dire des matériaux réagissant aux variations de leur environnement en changeant leurs propriétés électriques, optiques, magnétiques ... Il est possible de synthétiser le dioxyde de vanadium sous différentes formes à savoir massif [1], films minces [2], [3], nanofils [4], nanoparticules [5] et encore bien d'autres nanostructures [6], [7].

Comme indiqué précédemment, nous nous intéressons plus spécifiquement aux films minces de dioxyde de vanadium déposés sur un substrat. Le VO_2 en film mince possède des propriétés intéressantes du fait de sa transition isolant-métal accompagnée d'une transition de ses propriétés électriques et optiques à une température voisine de l'ambiante (341 K) [8], [9]. La transition de VO_2 est réversible et ultrarapide ($< \text{ps}$) [10].

Dans la littérature, différentes méthodes de dépôt ont été utilisées pour réaliser des films minces de VO_2 (cf chapitre 3).

Des dépôts de VO_2 sur différents substrats comme le silicium (Si / SiO_2), l'oxyde de magnésium (MgO) mais aussi le saphir avec différentes orientations (a, r et c) ont été réalisés.

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre de ce manuscrit, plusieurs oxydes de vanadium possèdent des stœchiométries très proches de celle du dioxyde de vanadium du fait de la multivalence de l'ion de vanadium (voir diagramme de phase V-O dans le premier chapitre, paragraphe II, figure I.3). La synthèse de VO_2 pur est donc un sérieux défi. De ce fait, il est important de bien définir et contrôler les conditions de dépôt aboutissant à un film de VO_2 pur avec les propriétés de transition souhaitées.

I.1. Paramètres de dépôt de VO_2 en films minces

Trouver les paramètres de dépôt les plus favorables à la croissance de VO_2 avec des propriétés de transition proches de celles du matériau massif a été une des préoccupations majeures des équipes travaillant sur ce matériau y compris le laboratoire SPCTS [11].

L'élaboration d'un film de VO_2 présentant les propriétés de transition isolant-métal nécessite la maîtrise de ses paramètres de dépôt. Plusieurs paramètres de dépôt ont été étudiés comme la nature du substrat et sa température lors du dépôt, la cible utilisée pour les méthodes physiques, la nature et la pression du gaz ambiant, la fluence du laser, l'épaisseur du film qui

peut être variée en variant la durée du dépôt, le recuit, le refroidissement du film après dépôt ...

Pour réaliser des films de VO_2 par ablation laser, il est possible d'utiliser différentes compositions de cibles. Les **cibles** les plus utilisées dans la littérature sont VO_2 [12], [13], V_2O_5 [12], V_2O_3 [14] ou vanadium pur [15], [16]. La nature et la pression du gaz lors du dépôt seront différentes en fonction de la cible utilisée [17].

Des dépôts de VO_2 par ablation laser (PLD) à partir d'une cible de vanadium sur substrats de saphir [15], [16] mettent en évidence la croissance de films ayant des propriétés de transition isolant-métal intéressantes avec une dynamique de transition électrique de 4 à 5 ordres de grandeur.

Une comparaison des propriétés des films de VO_2 synthétisés par PLD à partir de deux cibles différentes, une cible métallique de vanadium et une cible céramique de V_2O_5 [12], montre que les films de VO_2 ont des propriétés de transition isolant-métal proches de celles du massif quelle que soit la cible utilisée.

Concernant la cible de V_2O_3 , des dépôts de VO_2 ont été réalisés sur substrats saphir (0001) et (10-10) par PLD sous pression de 20-30 mtorr [14]. Cette étude montre que les films présentent une transition isolant-métal avec 5 ordres de grandeur entre la résistivité à l'état isolant et métallique.

Il est donc clair que, quelle que soit la cible utilisée, il suffit d'optimiser les conditions de dépôt afin d'avoir des films de VO_2 de bonne qualité cristalline et ayant une dynamique de transition assez élevée.

La nature et l'orientation de substrat sont deux des paramètres les plus importants influençant la morphologie de la surface de l'échantillon et ses propriétés de transition. Y. Cui et coll [18] ont comparé les propriétés de VO_2 déposé par pulvérisation cathodique magnétron en RF sur des substrats de TiO_2 (101), TiO_2 (001), Al_2O_3 (0001) et MgF_2 (001). En effet pour les films déposés sur Al_2O_3 (0001) et TiO_2 (101), une transition isolant-métal de 4 ordres de grandeur (pour les propriétés électriques) a été observée entre 25 et 100°C. En revanche, la transition isolant-métal pour les deux autres substrats est de seulement 3 ordres de grandeur. De plus, les films de VO_2 montrent une corrélation entre leur qualité cristalline et les propriétés de transition. En effet meilleure est la qualité cristalline du film, meilleures sont les

propriétés de transition. Une autre étude réalisée par Y. Muraoka et coll. [3] comparant les propriétés des films de VO_2 déposés par PLD sur substrat TiO_2 avec deux orientations différentes (001) et (110) montre que, bien que la nature chimique du substrat soit la même, une différence dans l'orientation de celui-ci influence les propriétés structurales et physiques des films de VO_2 . En effet, pour le dépôt sur substrat TiO_2 (001), le paramètre de maille c de VO_2 est plus petit que celui du VO_2 massif et sa température de transition est inférieure à celle du massif (300 K au lieu de 341 K pour le massif). A l'inverse, le film déposé sur substrat TiO_2 (110), a un paramètre c plus grand que celui du VO_2 massif, et présente une température de transition supérieure à celle du massif (369 K) avec une dynamique plus faible (figure II.1)

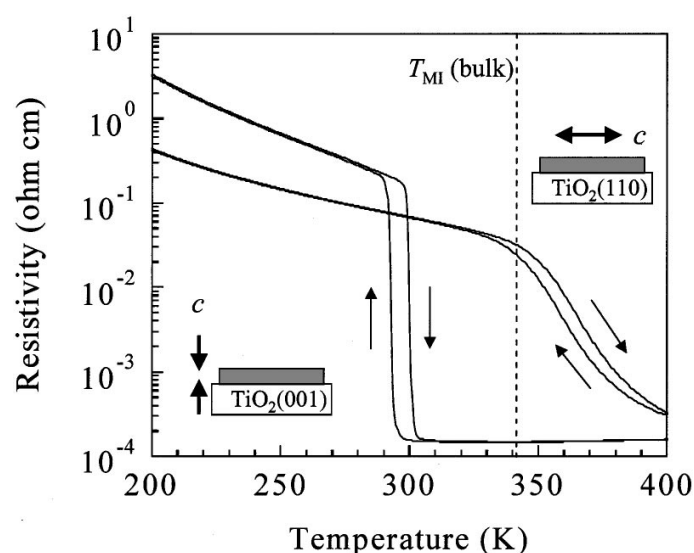


Figure II.1 Résistivité des films de VO_2 déposés sur substrats TiO_2 (001) et (110) en fonction de la température [3].

De nombreuses autres études de l'effet du substrat ont été réalisées [19], [20], [16], [21], [22]... et montrent toutes que ce paramètre a une forte influence sur les propriétés des films de VO_2 , notamment les propriétés de transition isolant-métal.

La température du substrat lors du dépôt est également un paramètre important dans la croissance des films de VO_2 . Une étude de l'influence de ce paramètre réalisée par E. E. Chain [23] montre une forte dépendance de la qualité du film avec la température du substrat lors du dépôt (de 350 à 620°C), ce qui est bien entendu le cas également pour tout type de dépôt. L'augmentation de la température de dépôt conduit à une amélioration des propriétés de

transitions électrique et optique du film. Celles-ci sont plus proches de celles du matériau massif en termes de température de transition. De plus, une analyse de la morphologie de la surface montre que les films déposés à des températures plus élevées ont des grains de plus grande taille [11]. La température de dépôt [3], [24], [25] joue en effet un rôle prépondérant pour le dépôt de films de VO_2 . De plus, à basse température (entre 350 et 435°C), les films sont sous-stœchiométriques en oxygène (présence d'un mélange de VO_2 et du VO).

La **nature et la pression du gaz ambiant** jouent également un rôle important dans les propriétés de transition de VO_2 . En effet, par exemple, T.W. Chiu et coll. [26] ont montré que, pour un dépôt de VO_2 par PLD à partir d'une cible de vanadium pur sur un substrat de saphir c à des pressions d'oxygène allant de 0,8 à 6,67 Pa, la MIT est observée à des températures différentes et présente des dynamiques qui varient en fonction de la pression d' O_2 comme le montre la figure II.2. En effet, plus la pression d'oxygène augmente, moins le film est résistif à température ambiante.

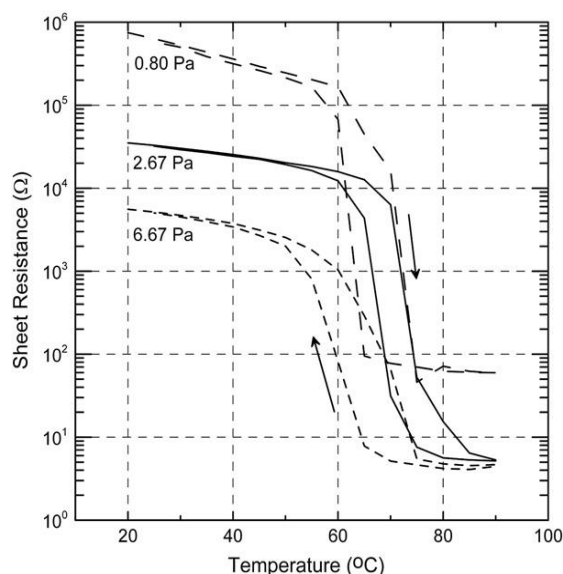


Figure II.2 : Influence de la pression de dépôt sur les propriétés électriques de VO_2 [26].

D'autres études [27] [28] ont montré l'effet de ce paramètre de dépôt sur les caractéristiques des films de VO_2 et notamment les propriétés de transition isolant-métal.

La fluence du laser, dans le cas des dépôts par PLD, est aussi un paramètre important influençant les propriétés de VO_2 en couche mince. Elle joue également un rôle important sur

les caractéristiques du panache de plasma créé lors de l'irradiation de la cible par le faisceau de laser.

L'épaisseur des films augmente avec la fluence laser influençant ainsi les propriétés de transition électriques et optiques. La dynamique de transition définie comme le rapport des résistivités dans l'état isolant (à 20°C) et dans l'état métallique (à 90°) chute, et la température de transition diminue avec l'augmentation de la fluence laser (figure II.3) [11].

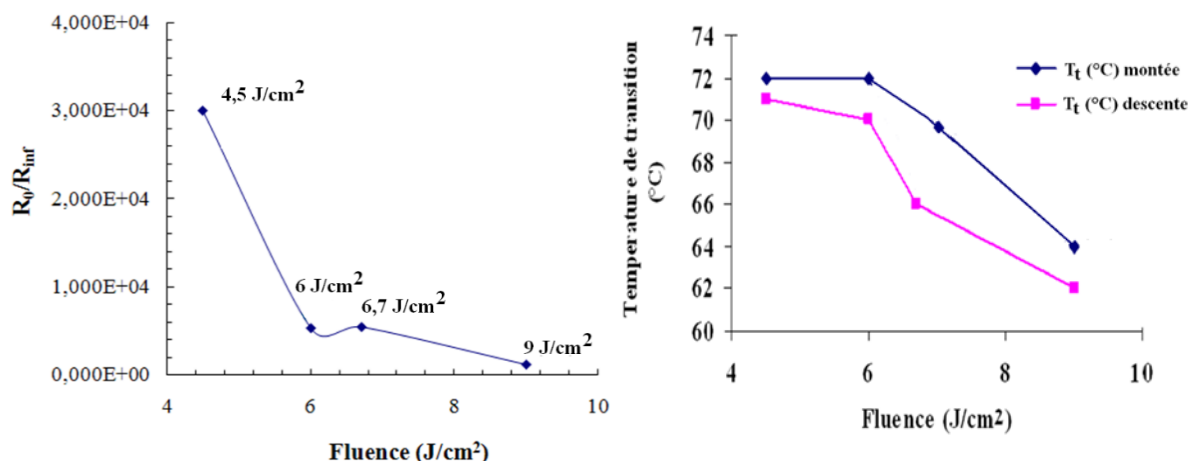


Figure II.3 Caractéristique électrique et température de transition des dépôts réalisés sur substrat Al_2O_3 à différentes fluences de dépôt [11].

La durée de dépôt (et par conséquent **l'épaisseur du film**) permet de contrôler l'épaisseur du film or les propriétés de transition isolant-métal dépendent de l'épaisseur.

J. Ma et coll. [29] ont montré que, pour des films de VO_2 déposés sur un substrat de saphir c à des épaisseurs inférieures à 10 nm, une croissance en 3D ou de type Volmer-Weber (voir paragraphe I du chapitre 3) a lieu. Ces films présentent une transition MIT à basse température. La température de transition augmente avec l'épaisseur du film comme le montre la figure II.4 suivante présentant l'hystérésis de la transmission optique en fonction de l'épaisseur du film.

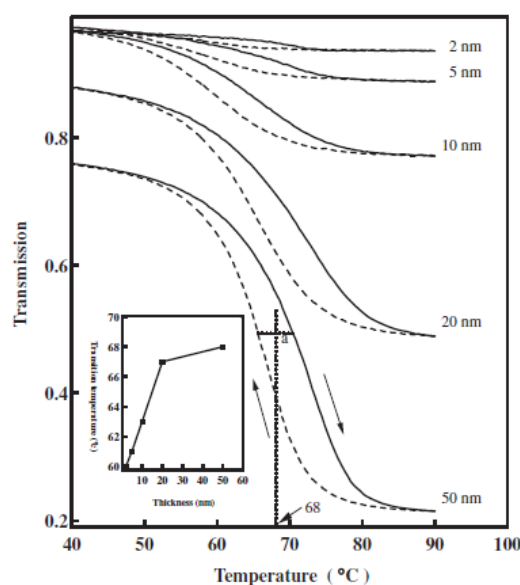


Figure II.4 : Transmission optique de VO_2 en fonction de la température de dépôt et l'épaisseur du film [29].

D'autres nombreuses études [27], [30], [31] [32] montrent que l'épaisseur du film joue un rôle important sur les propriétés de VO_2 tant sur ses propriétés morphologiques (taille de grains, et rugosité) que sur ses propriétés de transition isolant-métal. Souvent la taille des grains augmente avec l'épaisseur du film et les propriétés de transition électrique sont meilleures pour les films les plus épais.

L'effet du **recuit** sur les propriétés des films de VO_2 a également été étudié [27], [30], [31]. En effet, par exemple, J. Y. Suh [33] ont effectué une étude de l'effet du recuit de films de VO_2 déposés par PLD sur substrat de silicium à partir d'une cible de vanadium. Cette étude montre que la durée du recuit influence la morphologie du film en termes de rugosité et de taille de grain ; plus le temps de recuit est long, plus les grains sont gros [5]. Souvent l'effet de recuit est d'améliorer les propriétés de transition isolant-métal [33]. Haglund et coll [34] ont montré que des dépôts de VO_2 réalisés à température ambiante puis recuits à 450°C pendant 45 min ont de meilleures propriétés de transition que ceux déposés directement à haute température (500°C) du fait de la différence des contraintes induites dans les deux cas.

II. Domaines d'application de VO₂

De nombreuses applications sont envisageables pour des matériaux tels que VO₂. Nous décrirons celles qui ont été réalisées à partir des films de VO₂ élaborés au SPCTS puis quelques-unes concernant d'autres laboratoires.

II. 1. Commutation électrique à base de VO₂

Il est apparu intéressant à l'équipe limougeaude (SPCTS + XLIM) bénéficiant d'un contexte de proximité géographique et de complémentarité scientifique (Centre de projet 'Films minces et microdispositifs pour télécommunications (2001), PPF MACETIC (2008) et aujourd'hui LabEx $\Sigma_Lim(2011)$) d'intégrer le VO₂ sous forme de couche mince dans des composants RF.

Les premiers composants concernés sont des briques de base en hyperfréquences : switches RF série ou parallèle [35]. Ces composants montrent l'intérêt du matériau et les potentiels d'intégration de films réalisés par ablation laser. Ils ont en particulier été comparés avec des switches MEMS. Si la bande de fréquence de fonctionnement, avec un bon contraste entre les deux états, est bien plus large pour les switches VO₂, ils souffrent cependant d'un niveau de pertes plus important que les MEMS dans l'état passant.

De même d'autres configurations simples, comme celle à deux terminaux (2T) ont permis de réaliser des commutateurs [36] [37] (figure II.5).

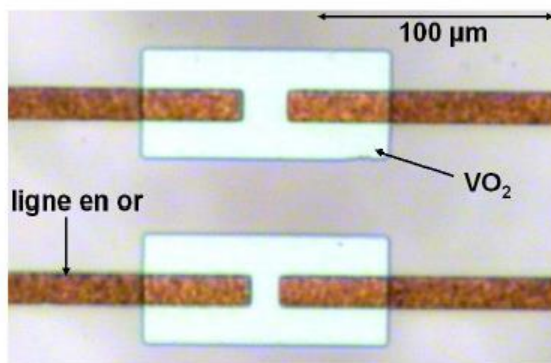


Figure II.5 : Photographie de commutateurs à base de VO₂ [36]

L'intérêt est dans chaque cas que le motif de VO₂ peut être activé thermiquement (en chauffant le VO₂) ou électriquement (en mode courant : fonctionnement contrôlé en courant, ou en mode tension : fonctionnement contrôlé en tension).

Lorsque le VO₂ est à l'état isolant, le dispositif est ici dit à l'état OFF c'est-à-dire le signal est bloqué au niveau du motif de VO₂. Au contraire, lorsque le VO₂ est à l'état métallique, le signal passe d'un « bout » à l'autre du dispositif. Cet état est donc dit état ON.

Cette propriété de transition isolant-métal a ensuite été mise à profit pour le développement d'autres composants pour le domaine hyperfréquence. Citons par exemple, des limiteurs de puissance [36].

II. 2. Filtres réjecteurs de bande de fréquences accordables à base de VO₂

Comme mentionné précédemment, les premières briques en termes de composants ont donné des résultats très prometteurs. C'est pourquoi très rapidement a été envisagée la conception de composants plus complexes. Par exemple, le design de filtres réjecteurs de bande à base de VO₂ s'inspire de celui des filtres réjecteurs accordables à base de dispositifs MEMS. Un filtre réjecteur accordable à base de VO₂ permet, quand le VO₂ change d'état, de modifier l'amplitude de réjection (c'est-à-dire la quantité de signal électromagnétique absorbée) à la fréquence f_0 d'un résonateur. En revanche, il n'y a pas de changement de fréquence de résonance des résonateurs lors de la transition de VO₂ contrairement aux filtres à base de dispositifs MEMS. La figure suivante explique le fonctionnement d'un résonateur à base de VO₂.

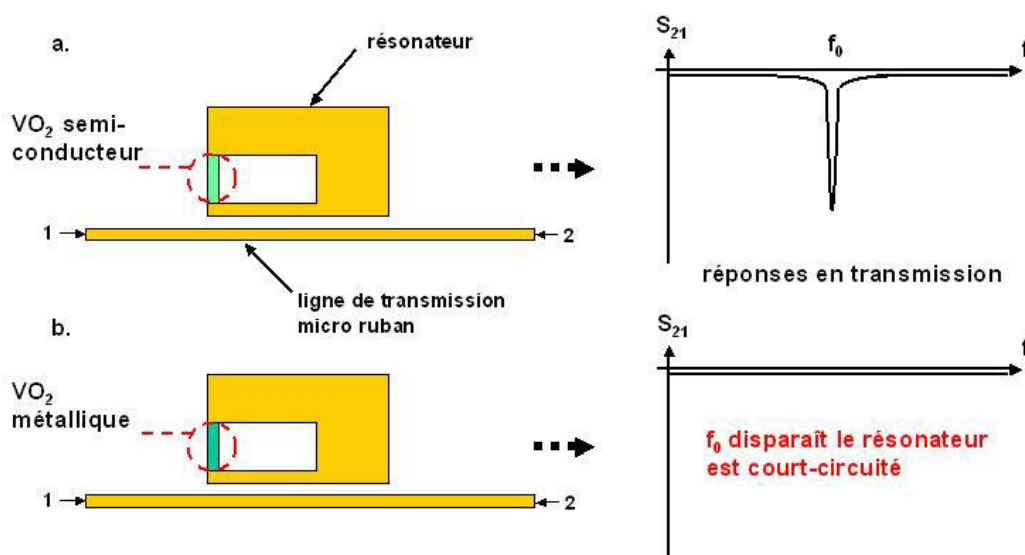


Figure II.6 : Schéma d'un résonateur à base de VO₂ (a) à l'état semi-conducteur et (b) à l'état métallique [36].

Lorsque le motif de VO₂ est à l'état semi-conducteur, l'énergie électromagnétique incidente est absorbée par le résonateur à la fréquence f_0 . En revanche quand le VO₂ devient métallique, le résonateur est court-circuité, il n'absorbe donc plus l'énergie électromagnétique.

Il a été possible de réaliser un filtre réjecteur accordable en associant plusieurs de ces résonateurs ayant des fréquences de résonance légèrement différentes afin d'augmenter l'amplitude de la réjection et d'élargir la bande de fréquences coupées. Des filtres intégrant deux ou quatre résonateurs (deux pôles et quatre pôles) ont donc été réalisés (figure II.7).

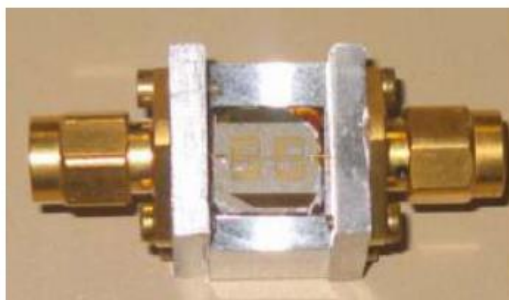


Figure II.7 : Photographie du filtre réjecteur intégrant quatre résonateurs mis en boîtier [38], [36].

Les paragraphes précédents concernent l'intégration de films de VO_2 dans des composants hyperfréquences. Relativement peu d'équipes ont également caractérisé ce matériau dans ce domaine de fréquences [39], [40], [41].

D'autres équipes ont exploité ces propriétés dans tout autre domaine, dont quelques-uns sont brièvement décrits ci-après.

II. 3. Fenêtres intelligentes à base de VO_2

L'application de VO_2 dans le domaine optique est possible grâce à ses propriétés de transition optique de transparent dans sa phase isolante à opaque et réfléchissant quand il devient métallique.

Il est possible de fabriquer des fenêtres intelligentes couvertes d'un film de VO_2 permettant, grâce à ses propriétés de transition optique de transparent à basse température à opaque et réfléchissant à haute température dans la gamme des longueurs d'onde dans l'infrarouge, de réfléchir la lumière ou de la laisser passer à travers la vitre. Citons ici les nombreux travaux de l'équipe suédoise de C.G. Granqvist [42], [43], [44], [45], [46], [47], [48] pionnière dans ce type de développement.

Gao et coll [49], [50], [51], [52], [53], [54] ont quant à eux, fabriqué des fenêtres intelligentes à double fonction ; des fenêtres intelligentes à base de VO_2 couplés à une cellule solaire. Le VO_2 présent à la fenêtre intelligente permet de réguler le rayonnement infrarouge du soleil et de diffuser une partie de la lumière pour générer de l'électricité à l'aide de la cellule solaire. Ces fenêtres intelligentes combinent donc l'économie et la génération de l'énergie dans un même composant et offrent la possibilité d'exploiter l'énergie solaire de manière efficace. De plus, un contrôle de la quantité de lumière diffusée peut être assuré grâce au contrôle de la taille des particules de VO_2 [49].

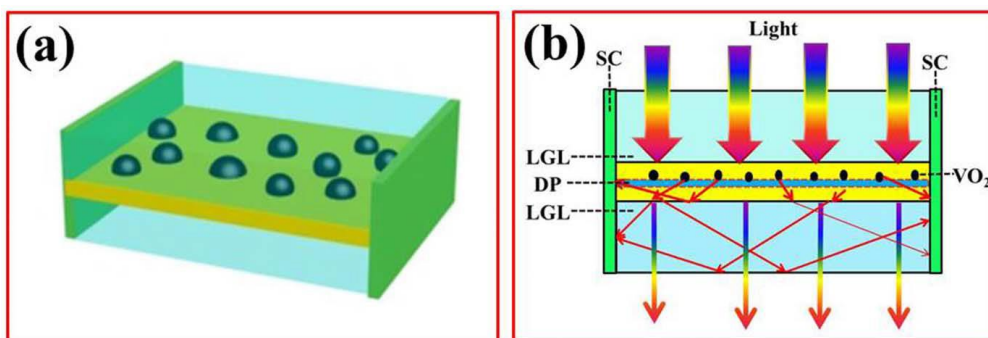


Figure II.8 : Structure du composant couplant une fenêtre intelligente à base de VO_2 avec une cellule solaire. SC indique la cellule solaire, LGL est la couche permettant de guider la lumière et DP est le milieu à faible indice de réflexion. Cette structure a été testée, elle a permis d'allumer une lampe de 1,5 V [49].

De plus, en dopant le VO_2 par des éléments comme le molybdène [55], le tungstène [56] ou le magnésium [57], il est possible de diminuer sa température de transition jusqu'à l'ambiante ce qui le rend un candidat prometteur pour ce type d'applications.

Granqvist et coll. [58] ont montré que les films de VO_2 dopés au magnésium sont plus transparents à des longueurs d'onde inférieures à 600 nm ce qui en fait un candidat intéressant pour fabriquer des fenêtres intelligentes performantes.

Les applications citées jusqu'à présent concernent le VO_2 sous forme de couche mince. D'autres nanostructures de VO_2 sont intéressantes dans certains domaines d'application comme les capteurs.

II. 4. Capteurs à base de VO_2

II.3.1. Détecteurs à gaz à base de VO_2

Comme les caractéristiques de transition de VO_2 peuvent être modifiées en lui appliquant une pression, il est donc possible de détecter la variation de pression dans son environnement. De ce fait, E. Strelcov et coll. [59] ont fabriqué un dispositif à base de nanofils de VO_2 servant de capteurs de pression comme le montre la figure II.9.

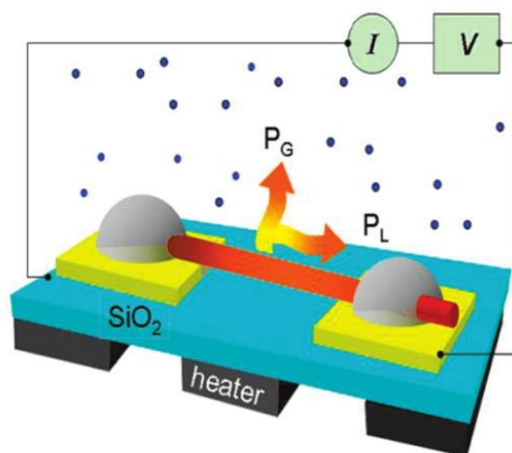


Figure II.9 : Détecteur à gaz à base de nanofil de VO_2 [59].

L'avantage de ces capteurs consiste en leur possibilité de détecter tous les types de gaz qu'ils soient inertes ou réactifs. La vitesse de réponse du capteur (à travers la transition isolant-métal de VO_2) dépend de la nature et la pression du gaz ambiant.

II.3.2. Capteurs de contraintes à base de VO_2

Une étude ne concernant que la modification structurale de VO_2 à température ambiante a été réalisée en appliquant des contraintes sur une nano-poutre de VO_2 . En effet, l'application d'une tension suivant l'axe c de la maille [52] résulte dans l'apparition de la phase M2 de VO_2 . De ce fait, il a été possible de réaliser des capteurs de contraintes à base de VO_2 [52]. Le concept est simple ; une nano-poutre de VO_2 est fixée à une seule extrémité et soumise à une contrainte de tension ou de compression. Sous l'effet de ces contraintes, la phase M2 va apparaître ou disparaître de la nano-poutre. De plus, les caractéristiques électriques déterminées par la mesure I-V évoluent en fonction des contraintes appliquées comme le montre la figure II.10.

Ces expériences peuvent être considérées comme le principe de fonctionnement des capteurs de contraintes à base de la transition de phase M1-M2 de VO_2 . Ces dispositifs ont montré un excellent contrôle de la transition de phase. De plus, le temps de réponse de ces capteurs est très court et ils présentent une bonne reproductibilité à température ambiante, les rendant idéaux pour mesurer la déformation à l'échelle nanométrique.

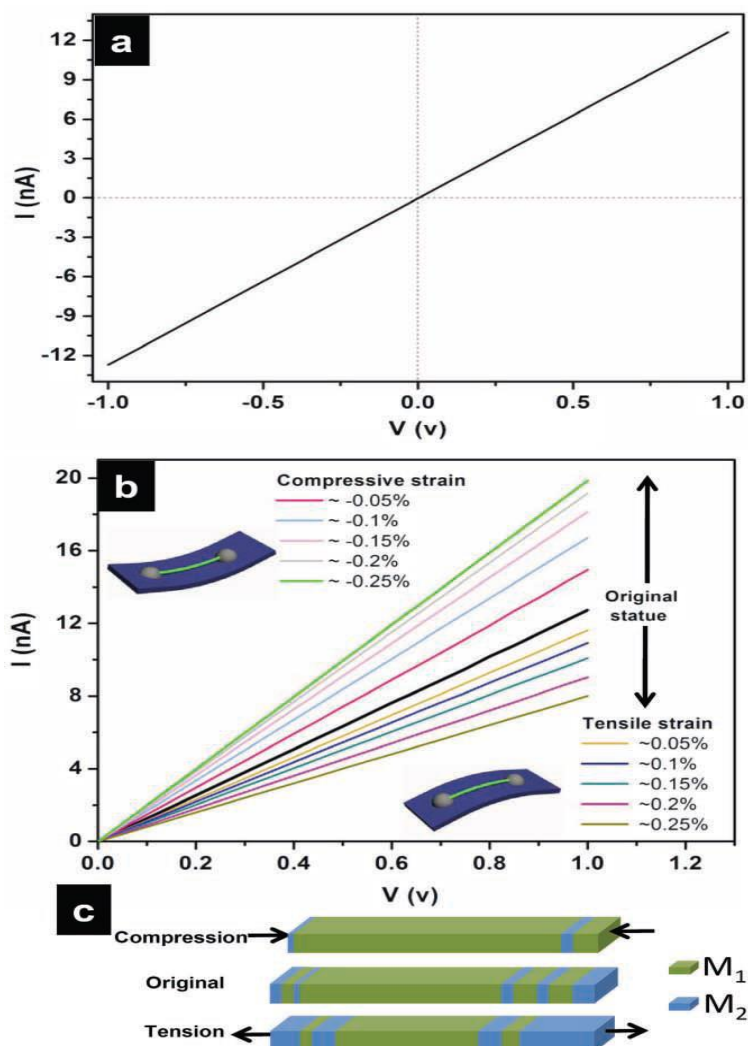


Figure II.10 : (a) Caractéristique du dispositif non contraint, (b) les caractéristiques I-V des nano-poutres soumises à des contraintes de traction et de compression et (c) Schéma de la transition de phase entre M 1 et M 2 avec les contraintes de traction et de compression [52].

II. 5. Modulateurs de lumière à base de VO_2

Des modulateurs de lumière ont aussi été développés à base de VO_2 en déposant des pixels de VO_2 (60 x 60 pixels) sur substrat de verre (figure II.11).

Un contraste de la modulation de la lumière de 90% à 30% a été mesuré [60]. La modulation de la lumière est assurée par la variation de la transmission (ou la réflexion) de VO_2 lors de sa transition de phase.

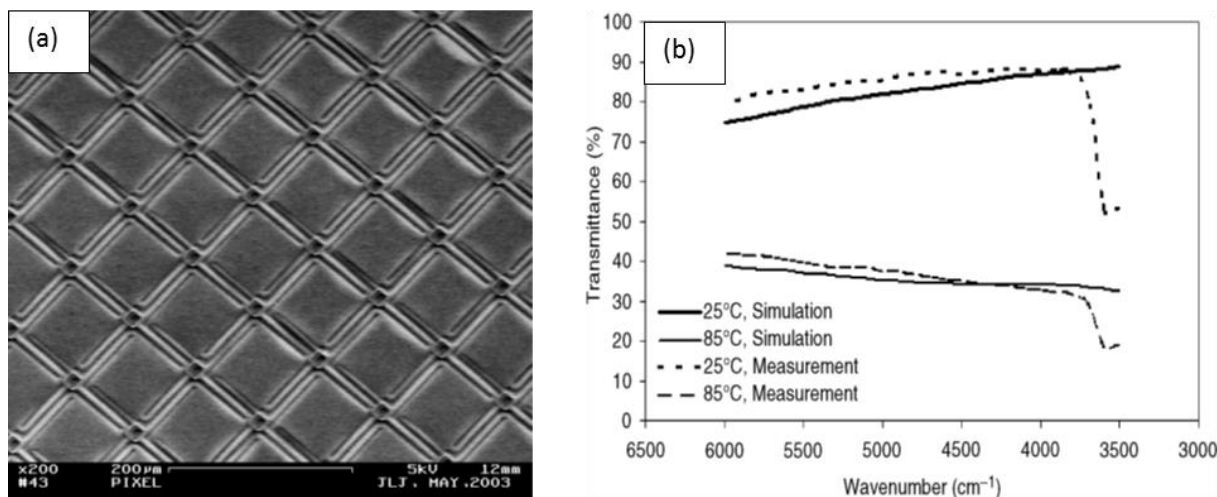


Figure II.11 : (a) Micrographie des pixels de VO₂ déposés sur verre et (b) comparaison entre la simulation et la mesure de leur transmission optique.

II. 6. Quelques autres applications de VO₂

Il est possible d'associer des nanostructures plasmoniques à des films de VO₂ afin de fabriquer des dispositifs à l'échelle nanométrique tels que des modulateurs optiques et des transducteurs électro-optiques [61]. Il a été démontré qu'il était possible de contrôler optiquement l'effet de mémoire à l'échelle nanométrique d'une hétérostructure associant un film de VO₂ à des nano-disques d'or en couplant (figure II.12) les propriétés de résonance plasmon de surface localisée (LSPR) des nano-disques d'or à celles de la transition de phase de VO₂. En excitant le dispositif avec une ou plusieurs impulsions optiques ultraviolettes, il a été possible de moduler la réponse des plasmons. L'effet de mémoire codé dans la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface est fortement lié à l'état d'électrons fortement corrélés de VO₂ (c'est-à-dire pendant la transition de phase).

La variation linéaire continue des propriétés électroniques et optiques de ces hétérostructures modèles ouvre la possibilité à de multiples stratégies de conception pour les appareils hybrides avec de nouvelles fonctionnalités optoélectroniques, qui peuvent être contrôlées par l'application d'un champ électrique ou optique, l'application de contraintes, l'injection de charges ou la variation de la température [62].

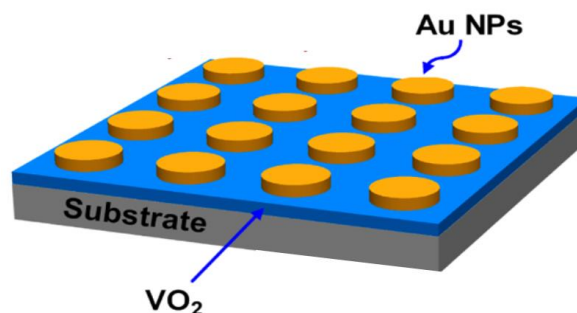


Figure II.12 : Hétérostructure associant un film de VO_2 à des nano-disques d'or [61].

Le dopage de VO_2 avec différents éléments le rend un excellent candidat pour élargir ses domaines d'application.

Un des exemples de dopage de VO_2 consiste à le doper avec de l'Erbium, qui offre la possibilité de fabriquer des composants optoélectroniques pouvant amplifier le signal pour des applications dans les systèmes de communication comme les fibres optiques. En effet, les ions d'Erbium (Er^{3+}) ont des raies de luminescence excitées à la longueur d'onde de la communication par fibre optique ($\sim 1.5 \mu\text{m}$ ou $0,81 \text{ eV}$). L'intensité importante et la longue durée de vie de la luminescence font de l'ion Er^{3+} un élément fondamental dans les amplificateurs à fibre optique et diodes électroluminescentes [63], [64].

De plus, le domaine d'application de VO_2 peut être élargi, à des longueurs d'ondes THz, en dopant les films de VO_2 par du tungstène [56]. En effet, pour des applications de revêtements anti-réfléchissants, il est nécessaire d'avoir une transition plus large (plus lente) et moins brutale où l'amplitude de la transition peut être ajustée sur une large plage de températures. Le dopage au tungstène permet donc de répondre à ces critères en permettant un contrôle précis des propriétés de transition de VO_2 pour des applications dans le domaine des THz.

Conclusion du chapitre 2

Dans ce deuxième chapitre, dans un premier temps, nous avons rappelé l'effet des différentes conditions de dépôt de couches minces de VO_2 sur ses propriétés structurales et physiques au cours de sa transition isolant-métal. En effet, la nature et l'orientation du substrat ont un rôle important sur la morphologie ainsi que l'orientation des dépôts et leurs propriétés de transition électriques et optiques. La température de dépôt et le recuit influencent également les propriétés de transition de VO_2 . Enfin, la pression de dépôt joue un rôle important dans la nature et les caractéristiques des films déposés.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation de quelques domaines d'application concernant le VO_2 que ce soit dans le domaine électronique ou optique.

Dans le chapitre 3, nous allons présenter les différentes techniques de dépôt et d'analyses utilisées au cours de cette thèse.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] V. N. Andreev, V. A. Klimov, « Electrical conductivity of the semiconducting phase in vanadium dioxide single crystals », *Phys. Solid State*, vol. 49, n° 12, p. 2251–2255, dec. 2007.
- [2] T.-H. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R. J. Narayan, J. Narayan, « Semiconductor-metal transition characteristics of VO₂ thin films grown on c-and r-sapphire substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 5, p. 053514–053514, 2010.
- [3] Y. Muraoka, Z. Hiroi, « Metal–insulator transition of VO₂ thin films grown on TiO₂ (001) and (110) substrates », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 4, p. 583–585, 2002.
- [4] J. I. Sohn, H. J. Joo, K. S. Kim, H. W. Yang, A.-R. Jang, D. Ahn, H. H. Lee, S. Cha, D. J. Kang, J. M. Kim, M. E. Welland, « Stress-induced domain dynamics and phase transitions in epitaxially grown VO₂ nanowires », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 20, p. 205707, mai 2012.
- [5] J. Y. Suh, R. Lopez, L. C. Feldman, R. F. H. Jr, « Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO₂ nanoparticles and thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 2, p. 1209–1213, jul. 2004.
- [6] J. Cao, E. Ertekin, V. Srinivasan, W. Fan, S. Huang, H. Zheng, J. W. L. Yim, D. R. Khanal, D. F. Ogletree, J. C. Grossman, J. Wu, « Strain engineering and one-dimensional organization of metal–insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, n° 11, p. 732–737, nov. 2009.
- [7] J. Liu, Q. Li, T. Wang, D. Yu, Y. Li, « Metastable vanadium dioxide nanobelts: hydrothermal synthesis, electrical transport, and magnetic properties », *Angew. Chem.*, vol. 116, n° 38, p. 5158–5162, 2004.
- [8] T.-H. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R. J. Narayan, J. Narayan, « Semiconductor-metal transition characteristics of VO₂ thin films grown on c- and r-sapphire substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 5, p. 053514, mars 2010.
- [9] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, D. Nikanpour, « Optical switching of vanadium dioxide thin films deposited by reactive pulsed laser deposition », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 22, n° 3, p. 859–864, 2004.

- [10] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein, « Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 16, p. 161102, oct. 2004.
- [11] M. C. GEORGESCU, thèse de doctorat, « Elaboration de matériaux innovants appliqués à la conception de dispositifs hyperfréquences », Université de Limoges (2010).
- [12] R. M. Bowman, J. M. Gregg, « VO₂ thin films: growth and the effect of applied strain on their resistance », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 9, n° 3, p. 187–191, 1998.
- [13] D. Fu, K. Liu, T. Tao, K. Lo, C. Cheng, B. Liu, R. Zhang, H. A. Bechtel, J. Wu, « Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO₂ thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 4, p. 043707, jan. 2013.
- [14] D. H. Kim, H. S. Kwok, « Pulsed laser deposition of VO₂ thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, n° 25, p. 3188–3190, 1994.
- [15] M. Borek, F. Qian, V. Nagabushnam, R. K. Singh, « Pulsed laser deposition of oriented VO₂ thin films on R-cut sapphire substrates », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, n° 24, p. 3288–3290, dec. 1993.
- [16] Y. Zhao, J. H. Lee, Y. Zhu, M. Nazari, C. Chen, H. Wang, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan, « Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO₂ thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 5, p. 053533, mars 2012.
- [17] Y. Shigesato, M. Enomoto, H. Odaka, « Thermochromic VO₂ Films Deposited by RF Magnetron Sputtering Using V₂O₃ or V₂O₅ Targets », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, n° Part 1, No. 10, p. 6016–6024, oct. 2000.
- [18] Y. Cui, S. Ramanathan, « Substrate effects on metal-insulator transition characteristics of rf-sputtered epitaxial VO₂ thin films », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 29, n° 4, p. 041502, jul. 2011.
- [19] H. Koo, S. Yoon, O.-J. Kwon, K.-E. Ko, D. Shin, S.-H. Bae, S.-H. Chang, C. Park, « Effect of lattice misfit on the transition temperature of VO₂ thin film », *J. Mater. Sci.*, vol. 47, n° 17, p. 6397–6401, sept. 2012.
- [20] K. Okazaki, H. Wadati, A. Fujimori, M. Onoda, Y. Muraoka, Z. Hiroi, « Photoemission study of the metal-insulator transition in VO₂/TiO₂ (001): Evidence for strong electron-electron and electron-phonon interaction », *Phys. Rev. B*, vol. 69, n° 16, p. 165104, apr. 2004.

- [21] Q. Shi, W. Huang, J. Wu, Y. Zhang, Y. Xu, Y. Zhang, S. Qiao, J. Yan, « Terahertz transmission characteristics across the phase transition in VO₂ films deposited on Si, sapphire, and SiO₂ substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 3, p. 033523, aug 2012.
- [22] D. H. Kim, H. S. Kwok, « Pulsed laser deposition of VO₂ thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, n° 25, p. 3188-3190, dec. 1994.
- [23] E. E. Chain, « The influence of deposition temperature on the structure and optical properties of vanadium oxide films », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, n° 3, p. 432-435, mai 1986.
- [24] A. Razavi, T. Hughes, J. Antinovitch, J. Hoffman, « Temperature effects on structure and optical properties of radio-frequency sputtered VO₂ », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 7, n° 3, p. 1310-1313, mai 1989.
- [25] Z. Zhang, Y. Gao, Z. Chen, J. Du, C. Cao, L. Kang, H. Luo, « Thermo-chromic VO₂ Thin Films: Solution-Based Processing, Improved Optical Properties, and Lowered Phase Transformation Temperature », *Langmuir*, vol. 26, n° 13, p. 10738-10744, jul. 2010.
- [26] T.-W. Chiu, K. Tonooka, N. Kikuchi, « Influence of oxygen pressure on the structural, electrical and optical properties of VO₂ thin films deposited on ZnO/glass substrates by pulsed laser deposition », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 24, p. 7441-7444, oct. 2010.
- [27] H. Wang, X. Yi, S. Chen, « Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 47, n° 3, p. 273-277, jan. 2006.
- [28] M. Nagashima, H. Wada, « The oxygen deficiency effect of VO₂ thin films prepared by laser ablation », *J. Mater. Res.*, vol. 12, n° 02, p. 416-422, 1997.
- [29] J. Ma, G. Xu, L. Miao, M. Tazawa, S. Tanemura, « Thickness-Dependent Structural and Optical Properties of VO₂ Thin Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 2R, p. 020215, fabr. 2011.
- [30] W. Hong-Chen, Y. Xin-Jian, L. Jian-Jun, L. Yi, « Fabrication and characterization of nanocrystalline VO₂ thin films », *Chin. Phys. Lett.*, vol. 22, n° 7, p. 1746, 2005.
- [31] G. J. Fang, Z. L. Liu, Y. Wang, Y. H. Liu, K. L. Yao, « Synthesis and structural, electrochromic characterization of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 19, n° 3, p. 887-892, mai 2001.

- [32] X.-B. Wei, Z.-M. Wu, X.-D. Xu, J.-J. Tang, W.-Z. Li, Y.-D. Jiang, others, « Growth mode and texture study in vanadium dioxide thin films deposited by magnetron sputtering », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 5, p. 055303, 2008.
- [33] S. J. Yun, J. W. Lim, B.-G. Chae, B. J. Kim, H.-T. Kim, « Characteristics of vanadium dioxide films deposited by RF-magnetron sputter deposition technique using V-metal target », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 403, n° 5-9, p. 1381-1383, apr. 2008.
- [34] J. Nag, E. A. Payzant, K. L. More, R. F. H. Jr, « Enhanced performance of room-temperature-grown epitaxial thin films of vanadium dioxide », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 25, p. 251916, jun 2011.
- [35] F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Catherinot, A. Crunteanu, P. Blondy, « rf-microwave switches based on reversible semiconductor-metal transition of VO₂ thin films synthesized by pulsed-laser deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 22, p. 223505, nov. 2007.
- [36] J. GIVERNAUD, thèse de doctorat « Etude, conception et fabrication de dispositifs micro-ondes à base de matériaux intelligents type VO₂ », Université de Limoges (2010).
- [37] J. Leroy, thèse de doctorat, « Caractéristiques électriques non-linéaires de la transition isolant-métal du dioxyde de vanadium (VO₂); application à la conception de métamatériaux accordables dans le domaine térahertz », Université de Limoges (2013).
- [38] F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Catherinot, J. Givernaud, A. Crunteanu, P. Blondy, « RF Microwave Switches Based on Reversible Metal-Semiconductor Transition Properties of VO₂ Thin Films: An Attractive Way To Realise Simple RF Microelectronic Devices », *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 1129, p. null-null, 2008.
- [39] G. Stefanovich, A. Pergament, D. Stefanovich, « Electrical switching and Mott transition in VO₂ », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, n° 41, p. 8837, 2000.
- [40] G. B. Stefanovich, A. L. Pergament, A. A. Velichko, L. A. Stefanovich, « Anodic oxidation of vanadium and properties of vanadium oxide films », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, n° 23, p. 4013, 2004.
- [41] G. Garry, O. Durand, A. Lordereau, « Structural, electrical and optical properties of pulsed laser deposited VO₂ thin films on R-and C-sapphire planes », *Thin Solid Films*, vol. 453, p. 427-430, 2004.

- [42] S. M. Babulanam, T. S. Eriksson, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, « Thermochromic VO₂ films for energy-efficient windows », *Sol. Energy Mater.*, vol. 16, n° 5, p. 347-363, nov. 1987.
- [43] C. G. Granqvist, S. Green, G. A. Niklasson, N. R. Mlyuka, S. von Kræmer, P. Georén, « Advances in chromogenic materials and devices », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 11, p. 3046-3053, mars 2010.
- [44] S.-Y. Li, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, « A thermochromic low-emittance coating: Calculations for nanocomposites of In₂O₃: Sn and VO₂ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 13, p. 131907, sept. 2011.
- [45] C. G. Granqvist, « Chromogenic Windows », *Adv. Sci. Technol.*, vol. 77, p. 108-117, sept. 2012.
- [46] Z. Chen, Y. Gao, L. Kang, C. Cao, S. Chen, H. Luo, « Fine crystalline VO₂ nanoparticles: synthesis, abnormal phase transition temperatures and excellent optical properties of a derived VO₂ nanocomposite foil », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 8, p. 2718-2727, jan. 2014.
- [47] K. A. Khan, C. G. Granqvist, « Thermochromic sputter-deposited vanadium oxyfluoride coatings with low luminous absorptance », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, n° 1, p. 4-6, jul. 1989.
- [48] C. G. Granqvist, « Oxide-based chromogenic coatings and devices for energy efficient fenestration: Brief survey and update on thermochromics and electrochromics », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 32, n° 6, p. 060801, nov. 2014.
- [49] J. Zhou, Y. Gao, Z. Zhang, H. Luo, C. Cao, Z. Chen, L. Dai, X. Liu, « VO₂ thermochromic smart window for energy savings and generation », *Sci. Rep.*, vol. 3, oct. 2013.
- [50] L. Kang, Y. Gao, et H. Luo, « A Novel Solution Process for the Synthesis of VO₂ Thin Films with Excellent Thermochromic Properties », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, n° 10, p. 2211-2218, oct. 2009.
- [51] Y. Gao, S. Wang, H. Luo, L. Dai, C. Cao, Y. Liu, Z. Chen, M. Kanehira, « Enhanced chemical stability of VO₂ nanoparticles by the formation of SiO₂/VO₂ core/shell structures and the application to transparent and flexible VO₂-based composite foils with excellent thermochromic properties for solar heat control », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 3, p. 6104-6110, 2012.

- [52] B. Hu, Y. Ding, W. Chen, D. Kulkarni, Y. Shen, V. V. Tsukruk, Z. L. Wang, « External-Strain Induced Insulating Phase Transition in VO₂ Nanobeam and Its Application as Flexible Strain Sensor », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 45, p. 5134–5139, 2010.
- [53] H. Yin, M. Luo, K. Yu, Y. Gao, R. Huang, Z. Zhang, M. Zeng, C. Cao, Z. Zhu, « Fabrication and Temperature-Dependent Field-Emission Properties of Bundlelike VO₂ Nanostructures », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, n° 6, p. 2057–2062, jun 2011.
- [54] S. Li, Y. Li, K. Qian, S. Ji, H. Luo, Y. Gao, P. Jin, « Functional Fiber Mats with Tunable Diffuse Reflectance Composed of Electrospun VO₂/PVP Composite Fibers », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 1, p. 9–13, jan. 2014.
- [55] 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, n° 2, p. 269–272, jul. 2003.
- [56] G. Karaoglan-Bebek, M. N. F. Hoque, M. Holtz, Z. Fan, A. A. Bernussi, « Continuous tuning of W-doped VO₂ optical properties for terahertz analog applications », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 20, p. 201902, nov. 2014.
- [57] I. P. Parkin, T. D. Manning, « Intelligent Thermochromic Windows », *J. Chem. Educ.*, vol. 83, n° 3, p. 393, mars 2006.
- [58] N. Mlyuka, G. Niklasson, C.-G. Granqvist, « Mg doping of thermochromic VO₂ films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 17, p. 171909, 2009.
- [59] E. Strelcov, Y. Lilach, A. Kolmakov, « Gas Sensor Based on Metal–Insulator Transition in VO₂ Nanowire Thermistor », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 6, p. 2322–2326, jun 2009.
- [60] L. Jiang, W. N. Carr, « Design, fabrication and testing of a micromachined thermo-optical light modulator based on a vanadium dioxide array », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 14, n° 7, p. 833, jul. 2004.
- [61] D. Y. Lei, K. Appavoo, F. Ligmajer, Y. Sonnefraud, R. F. Haglund, S. A. Maier, « Optically-Triggered Nanoscale Memory Effect in a Hybrid Plasmonic-Phase Changing Nanostructure », *ACS Photonics*, auct 2015.
- [62] K. Appavoo, R. F. Haglund Jr., « Polarization selective phase-change nanomodulator », *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6771, oct. 2014.

- [63] H. Lim, N. Stavrias, B. C. Johnson, R. E. Marvel, R. F. Haglund, J. C. McCallum, « Optical switching and photoluminescence in erbium-implanted vanadium dioxide thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 9, p. 093107, mars 2014.
- [64] H. Lim, B. C. Johnson, R. E. Marvel, R. F. Haglund, J. C. McCallum, « Optical spectroscopy of erbium doped monocrystalline vanadium dioxide », in *2014 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials Devices (COMMAD)*, p. 230-232, 2014.

Chapitre 3 : Techniques de dépôt, conditions expérimentales et méthodes de caractérisation des couches minces

Table des matières

Chapitre 3 : Techniques de dépôt, conditions expérimentales et méthodes de caractérisation des couches minces	65
Introduction du chapitre 3	69
I. Mécanismes de croissance de films minces	70
I.1. Modes de croissance	70
I.2. Contraintes dans les films minces	71
II. Techniques de dépôt des films minces par voie sèche	71
II.1. Dépôt de films minces par voie chimique	72
II.2. Dépôt de couches minces par voie physique	73
II.3. Le dépôt par ablation laser	74
II.3. 1. Principe de la PLD	74
II.3. 2. Dispositif expérimental de dépôt par ablation laser	76
II.3. 3. Choix de la cible et du substrat	79
III. Techniques de caractérisation	81
III.1. Microscopie optique	81
III.2. Mesure des épaisseurs par profilométrie	81
III.3. Microscopie à force atomique	82
III.4. Diffraction des rayons X	84
III.5. Spectroscopie à photoélectrons induits par rayons X (XPS)	86
III.6. Spectroscopie Raman	88
III.7. Mesure de résistivité des films minces	90
III.7. 1. Résistivité 4 pointes en ligne	90
III.7. 2. Mesure 4 pointes en carré	92
III.8. Ellipsométrie spectroscopique	94
III.9. Mesure de transmission optique par spectroscopie UV-Visible	96
Conclusion du chapitre 3	98
Bibliographie du chapitre 3	99

Introduction du chapitre 3

Dans ce chapitre, après quelques rappels sur les mécanismes de croissance de films minces (croissance 2D, 3D et mixte) et les contraintes induites par le substrat sur le film, nous décrivons brièvement les différentes techniques de dépôt de films minces. Puis notre intérêt se portera particulièrement sur la technique de dépôt par ablation laser impulsionnel dite PLD, acronyme du terme anglo-saxon Pulsed Laser Deposition, utilisée dans ce travail de thèse. Nous détaillerons le dispositif expérimental. Le principal objectif de ce travail est la réalisation et l'étude des propriétés de films de VO_2 dopés. Nous décrivons donc tout particulièrement les différentes techniques d'analyse de la morphologie, de la structure et des propriétés électriques et optiques des films déposés, que nous avons mises en œuvre.

I. Mécanismes de croissance de films minces

Les couches minces ont un intérêt majeur dans l'utilisation économique des matériaux du fait de leurs propriétés physiques intéressantes, souvent exacerbées par rapport à celles du massif et la possibilité de les intégrer dans des composants technologiques avancés. La croissance d'un film mince nécessite l'utilisation d'un support (un substrat). La croissance de la couche est influencée par les caractéristiques du substrat utilisé (cristallographique, chimique...), induisant selon sa nature, diverses contraintes / déformations. Ainsi, un film mince déposé sur différents substrats dans les mêmes conditions expérimentales ne présentera pas les mêmes propriétés.

I.1. Modes de croissance

La croissance d'un film mince sur un substrat est classée en trois catégories illustrées en figure III.1.

- Croissance 2D couche par couche (mode de Frank-van der Merwe) : ce mode est favorisé lorsque la liaison entre les atomes du film et ceux du substrat est très forte. Dans ce cas la croissance d'une couche totalement remplie est énergétiquement favorable par rapport à la formation d'amas d'atomes.
- Croissance 3D par formation d'îlots (Volmer-Weber) : ce mode de croissance est favorisé lorsque la liaison entre les atomes du film est plus forte que celle entre le film et le substrat. Dans ce cas, de petits amas se forment sur la surface du substrat. Ces îlots vont coalescer ensuite pour former un film plus ou moins continu.
- Croissance 2D puis 3D (Stranski-Krastanov). Ce mode de croissance est mixte, combinant les deux modes de croissance définis précédemment. Dans un premier temps, la croissance se fait en 2D et devient 3D au-delà d'une ou plusieurs monocouches atomiques. L'origine de cette transition d'un mode de croissance à l'autre n'est pas totalement identifiée jusqu'à présent, mais l'épaisseur critique dépend des contraintes ainsi que des propriétés chimiques du matériau.



Figure III.1 : modes de croissance de films minces. (a) mode 2D ou mode de Frank-van der Merwe, (b) mode 3D ou Volmer-Weber et (c) mode de Stranski-Krastanov ou mode mixte

I.2. Contraintes dans les films minces

Déposé sur un substrat, le film mince est soumis à des contraintes induites par différents facteurs. En effet certaines sont induites d'une part par le désaccord de maille entre film et substrat, d'autre part, la différence des coefficients de dilatation entre le film et le substrat. S'ajoutent également des contraintes liées au procédé de croissance du film.

Le désaccord de maille entre le film et le substrat est donné par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_f}{a_s} \quad (\text{Équation III.1})$$

Avec : a_s est le paramètre de maille du substrat et a_f celui du film.

Le film est en tension lorsque $\varepsilon > 0$ et en compression lorsque $\varepsilon < 0$ [1], [2]. Si ε est faible (de l'ordre de la fraction de %), le film se déforme uniformément pour s'adapter au substrat. On parle donc d'une déformation élastique dite cohérente. Lorsque le désaccord de maille devient plus important, la relaxation des contraintes se fait par le biais de création de dislocations à l'interface film-substrat. On parle ici de relaxation plastique des contraintes [3]. L'apparition des dislocations dans le film peut engendrer des modifications de ses propriétés [4].

Dans la mesure du possible, le substrat sera choisi afin de minimiser ces effets.

II. Techniques de dépôt des films minces par voie sèche

Pendant les trois dernières décennies, les techniques du vide ont connu un véritable essor, ce qui a permis le développement des techniques de dépôt de films minces en voie sèche.

Ces techniques se regroupent en deux grandes catégories à savoir le dépôt de films minces par voie chimique (dépôt chimique en phase vapeur) ou encore appelé CVD pour « chemical vapor deposition » et le dépôt par voie physique (dépôt physique en phase vapeur) ou PVD pour « Physical vapor deposition ». [5] [6], illustrées sur la figure III.2. Les propriétés des films déposés dépendent énormément de la technique de dépôt utilisée.

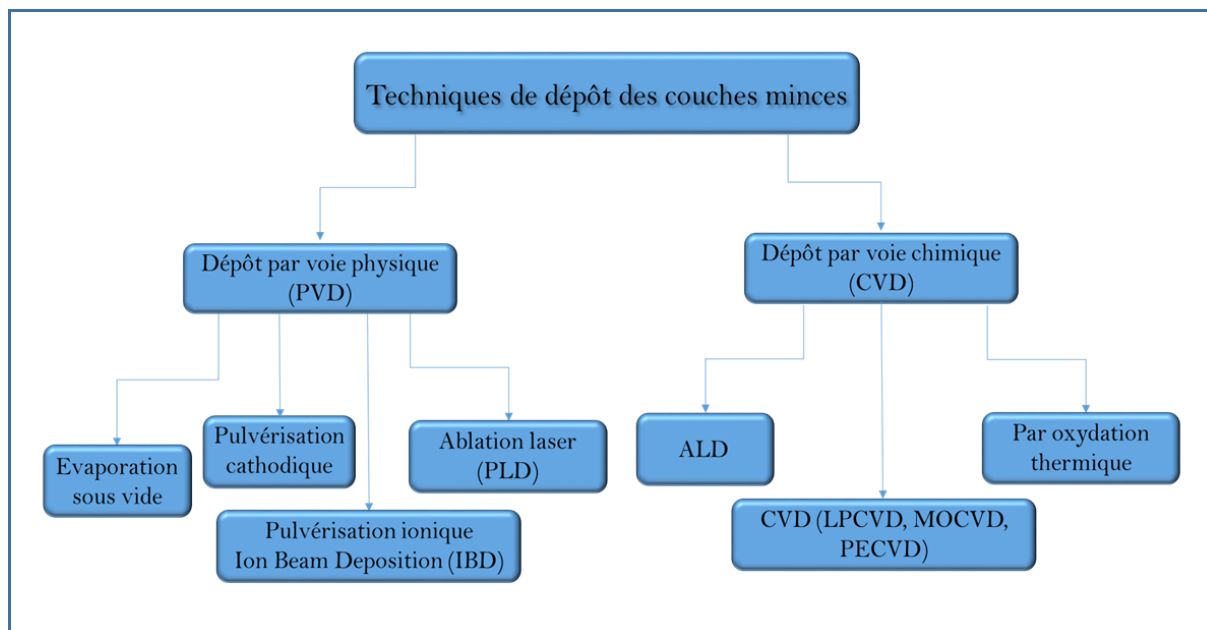


Figure III.2 : Principales techniques de dépôt de films minces

II.1. Dépôt de films minces par voie chimique

Le dépôt par voie chimique (CVD) est un procédé où des précurseurs gazeux sont transportés en phase vapeur jusqu'à la surface d'un substrat chauffé. Ils réagissent au voisinage ou à la surface du substrat (ou film) pour former un film mince et des sous-produits volatils [7].

Les précurseurs classiques utilisés lors de ce type de dépôt peuvent être de différentes natures comme des précurseurs inorganiques ou organométalliques. Ces précurseurs sont généralement très réactifs et peuvent donc être utilisés à basse température [7].

Afin d'améliorer le transport des précurseurs dans la chambre de dépôt, il est nécessaire d'utiliser un gaz inerte (comme l'azote ou l'argon) ou réactif (comme l'hydrogène ou l'oxygène) [8].

Les dépôts par cette technique sont souvent uniformes sur la surface du substrat.

Les avantages de ces techniques sont : la possibilité de cristallisation de films sans avoir besoin d'un recuit, le contrôle de la composition lors du dépôt, la possibilité de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes. Cependant ces techniques présentent un inconvénient majeur : les films sont généralement contaminés par des résidus des précurseurs. De plus elles nécessitent une température de dépôt très élevée ce qui n'est pas compatible avec tous les substrats.

II.2. Dépôt de couches minces par voie physique

Dans ce cas, le matériau à déposer est mis en phase vapeur, en général sous vide à partir d'une source, qui se trouve dans l'enceinte de dépôt.

Parmi les techniques de dépôt par voie physique, on peut citer l'évaporation [8], la pulvérisation cathodique [9] et le dépôt par ablation laser impulsionnel [10] qui est le procédé utilisé dans le cadre de ce travail.

De façon générale, le dépôt de films minces par voie physique peut être décomposé en quatre étapes simples : chauffage de la matière, évaporation de la matière, transport de la matière évaporée et condensation de la phase vapeur sur le substrat [11].

Par exemple, la technique de dépôt par **évaporation** consiste à porter le métal (la cible) à sa température de fusion / de vaporisation sous basse pression. Les atomes s'évaporent donc autour de la cible et se déposent sur le substrat. [8]

Dans le cas de la **pulvérisation cathodique**, le dépôt est assuré par la création d'un plasma entre deux électrodes. Le plasma est généralement formé à base d'un gaz neutre comme l'argon [12]. Il existe plusieurs techniques de pulvérisation cathodique [9], [13]. On peut citer la pulvérisation cathodique DC ou haute fréquence (pulvérisation diode, pulvérisation triode, pulvérisation cathodique magnétron), la pulvérisation cathodique en RF ou encore la pulvérisation magnétron réactive.

Enfin, dans le cas, où la cible est mise sous forme de vapeur par irradiation laser, on parle alors de dépôt par ablation laser.

II.3. Le dépôt par ablation laser

C'est en 1965 que Smith et Tuner ont réalisé les premières couches minces par ablation laser. Il s'agissait de ZnTe, PbTe et Ge [14]. Les films n'étaient pas d'aussi bonne qualité que ceux obtenus par d'autres méthodes plus généralement utilisées à l'époque. C'est seulement 25 ans après, en 1987, que Dijkkamp et coll. [15] réussirent à fabriquer des couches de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (matériau supraconducteur tout récemment découvert) avec une bonne qualité cristalline et un contrôle parfait de la stœchiométrie. Cette technique est alors très prometteuse, puisqu'a priori, capable de permettre le dépôt de matériau de composition complexe, ce qui n'avait jamais été atteint par aucune méthode existante jusqu'alors.

En effet, la technique de dépôt par ablation laser présente plusieurs avantages [16] comme le contrôle de la stœchiométrie du film, la « pureté » du dépôt, la fabrication de composés très complexes difficiles à obtenir par d'autres méthodes de dépôt (un large éventail de matériaux peuvent être déposés par PLD : métaux, semi-conducteurs, oxydes...). Cependant, derrière sa relative simplicité de mise en œuvre, les processus physiques impliqués dans la PLD sont très complexes [10] et abordés dans la partie suivante du manuscrit.

Les inconvénients majeurs de la PLD sont l'inhomogénéité des films synthétisés et la présence de gouttelettes sur la surface des films.

II.3. 1. Principe de la PLD

Le principe de la PLD consiste en un faisceau de laser impulsif (laser à excimères, longueur d'onde 248 nm, durée d'impulsion 20 ns) focalisé sur une cible placée dans une chambre de dépôt, sous vide ou sous pression de gaz contrôlée, face à un substrat à une distance définie. Sous l'impact du faisceau de laser, de la matière est éjectée de la cible sous la forme d'une « plume » de plasma qui atteint le substrat en face. La nature et les propriétés du matériau déposé dépendent de nombreux paramètres tels que la nature et la composition de la cible, la nature du substrat, la température du dépôt, la nature et la pression du gaz ambiant (oxygène, argon ...), la fluence du laser (énergie par unité de surface), la distance entre la cible et le substrat, le procédé de refroidissement...

La figure III.3 schématise le principe de cette technique.

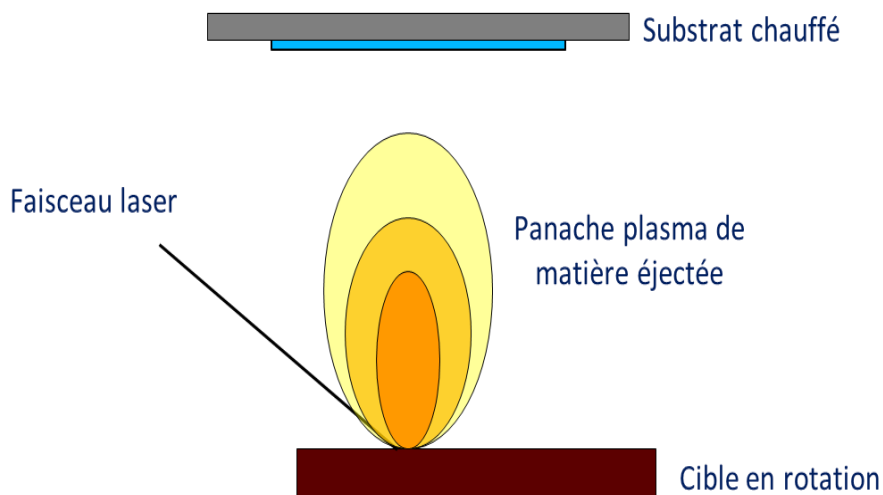


Figure III.3 : Schéma de principe du dépôt par ablation par laser impulsionnel

Le déroulement du dépôt se fait en 4 étapes. Ces étapes ont été décrites en détail par exemple dans des thèses précédentes [17], [18].

- Interaction laser-cible
- La formation du panache plasma
- L'expansion du panache plasma
- L'interaction panache plasma-substrat

Le processus d'ablation de la cible est schématisé sur la figure III.4 d'après Jeff Cheung et Jim Horwitz [19].

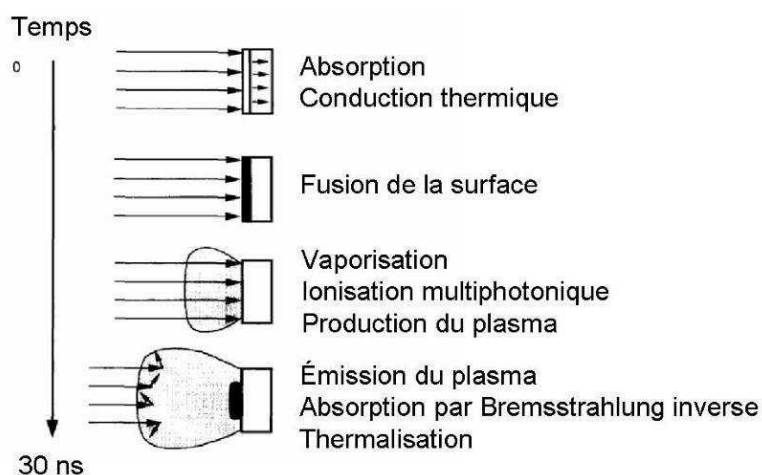


Figure III.4 : Représentation des phénomènes se produisant lors de l'ablation laser (d'après Jeff Cheung et Jim Horwitz [19]).

Le faisceau laser incident est absorbé et son énergie est convertie en énergie thermique. Si la cible est métallique, l'énergie des photons laser est directement absorbée par les électrons

(Bremsstrahlung inverse [20]), qui redistribuent ensuite leur énergie au réseau conduisant ainsi à l'échauffement du matériau. Dans le cas des semi-conducteurs et des isolants, des porteurs libres sont tout d'abord créés suite à l'absorption interbande et la suite du processus se rapproche du cas d'une cible métallique.

Lors de l'interaction du laser avec la cible, trois types de phénomènes sont possibles selon la fluence et la durée d'impulsion du laser [21], [22] : l'évaporation, l'ébullition et l'explosion de phase.

- L'évaporation consiste en la vaporisation de la surface de la cible sans nucléation de bulles de vapeur. Ce phénomène a lieu lorsque la fluence du laser est élevée et sa durée d'impulsion est longue.
- L'ébullition a lieu lorsque la durée d'impulsion laser est suffisamment longue. Dans ce cas, il y a une formation de bulles de vapeur dans la zone fondue par le laser, ces bulles nucléent de façon hétérogène.
- L'explosion de phase intervient si la fluence laser est suffisamment forte et la durée d'impulsion suffisamment courte. Dans ces conditions, la nucléation de bulles de vapeur est homogène. La matière chauffée se transforme brutalement en un mélange de vapeur et de gouttes liquides.

Le matériau est décomposé sous l'effet de la propagation des ondes thermiques et de pression engendrées. Un panache d'ablation (contenant des ions, des espèces neutres et des particules) est donc formé suite à l'ionisation du matériau.

La formation de gouttelettes est due à l'état de surface et à la densité de la cible. En effet, plus la cible est rugueuse, plus l'éjection de particules condensées est élevée [23], [24]. De plus, plus la densité de la cible est faible (et inversement plus la porosité est élevée), plus l'éjection des gouttelettes est importante.

II.3. 2. Dispositif expérimental de dépôt par ablation laser

Cette partie est consacrée à la description du dispositif expérimental utilisé dans le cadre de ce travail pour le dépôt des films minces de dioxyde de vanadium pur ou dopé.

Le dispositif de dépôt utilisé comprend un laser et une chambre de dépôt, fabriquée par la société MECA2000 Vinci Technologies, en technologie ultravide, avec ses différents éléments (l'enceinte de dépôt et le sas d'introduction/extraction avec une canne de transfert, les

groupes de pompages, les systèmes d'injection de gaz, les dispositifs de mesure de pression, température...) dont une photographie est donnée sur la figure III.5.

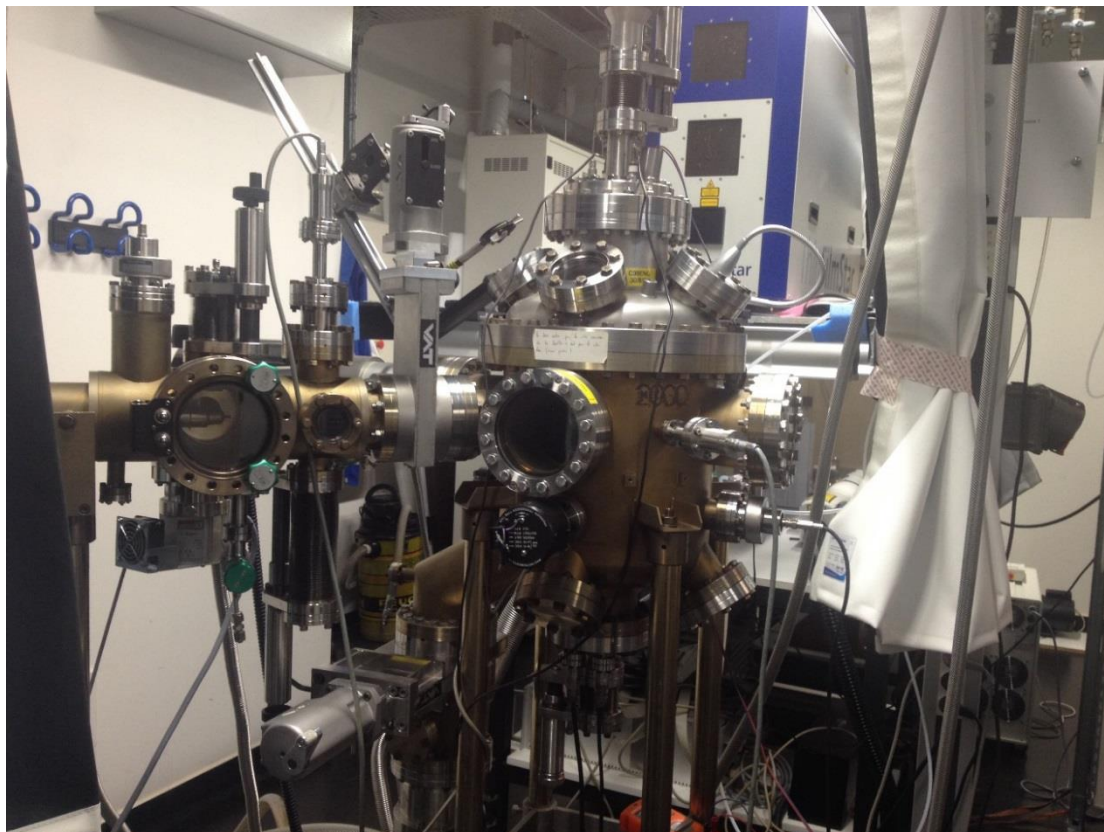


Figure III.5 : Photographie du bâti de PLD.

- Le laser

Le laser utilisé est un laser à excimères Thin Film Star 100 de TUILASER. Il fonctionne avec un mélange de gaz krypton (Kr), fluor (F), hélium (He) et néon (Ne) et émet des impulsions dans le domaine UV à une longueur d'onde λ de 248 nm et une durée d'impulsion de 20 ns. Son énergie maximale est de 250 mJ/pulse pour un taux de répétition maximal de 100 Hz. Le faisceau laser est dirigé et focalisé sur la cible à l'aide d'un banc optique comprenant un diaphragme sélectionnant une section circulaire du faisceau de diamètre de 1 cm, un miroir UV réfléchissant à 90 % qui permet de dévier le faisceau laser et une lentille de distance focale de 30 cm qui permet de focaliser le faisceau du laser sur la cible. L'angle d'incidence du faisceau laser sur la cible est de 35°. Il est possible de déplacer la lentille de manière à modifier la distance la séparant de la cible afin de faire varier la taille d'impact du laser sur celle-ci et donc la fluence F (exprimée en J/cm²) du laser définie par :

$$F = \frac{E}{S} \quad (\text{Équation III.2})$$

Avec **E** l'énergie du laser (exprimée en J) et **S** la surface de la cible irradiée par le laser (en cm²).

Rq : Le hublot d'entrée du laser est nettoyé régulièrement afin de maintenir l'énergie de laser identique d'un dépôt à l'autre.

- La chambre de dépôt et ses accessoires

La chambre de dépôt est une enceinte ultravide de forme cylindrique de 30 cm de diamètre externe. Elle contient un porte-cible motorisé permettant d'accueillir, sur un barillet, quatre cibles ce qui rend possible le dopage ou la réalisation de multicouches. Au cours du dépôt, les cibles sont animées d'un mouvement de rotation sur elles-mêmes, et la rotation du barillet supportant les quatre cibles permet de passer de l'une à l'autre. Les impacts du laser sur la cible décrivent la forme d'une spirale permettant ainsi une ablation uniforme de sa surface et donc une usure moins rapide. Un porte-substrat muni d'un chauffage par lampe halogène, permettant d'atteindre des températures jusqu'à 800°C, se trouve en face de la cible. La distance entre la cible et le substrat est de l'ordre de 5 cm. Dans ces conditions, le dépôt est homogène (à 10% près) sur une surface de 1 cm². La figure III.6 représente une photographie de l'intérieur de la chambre de dépôt contenant le support de 4 cibles et le système de chauffage du substrat par lampe halogène.

L'enceinte est équipée de différentes brides à couteau permettant la fixation de jauges de pression et des arrivées de gaz.

La chambre de dépôt est reliée à un sas, équipé de ses propres pompes, qui permet l'introduction des échantillons (cibles et substrats) sans avoir besoin de « couper » le vide dans la chambre de dépôt, évitant ainsi la contamination de l'enceinte de dépôt. Le sas est séparé de la chambre de dépôt par une vanne-tiroir. Il contient divers porte-échantillons permettant d'accueillir plusieurs cibles et substrats à transférer dans l'enceinte. Une canne de transfert permet d'assurer le transfert des échantillons entre le sas et l'enceinte.

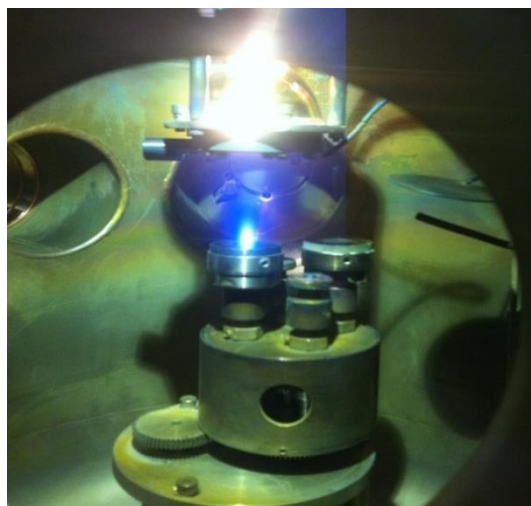


Figure III.6 : Photographie de l'intérieur de l'enceinte de dépôt par PLD, lors d'un dépôt, présentant le support de 4 cibles et le substrat chauffé à l'aide d'une lampe à halogène.

Le vide primaire dans la chambre est assuré par une pompe primaire à palettes AGILENT DS402 et le vide secondaire par une pompe turbo-moléculaire BALZERS TPU 180 H permettant d'atteindre un vide limite de l'ordre de 10^{-8} mbar. Un système by-pass permet de limiter le flux d'aspiration du système de pompage lors des dépôts sous pression contrôlée. Dans le sas, le vide est assuré par une pompe primaire à palettes type AMEB 100 LT4 H2 04 et une pompe turbo-moléculaire AGILENT AIR COOLING KIT 81. Les pressions dans l'enceinte et le sas sont mesurées grâce à des jauges primaires Pirani pour la gamme de pressions de 10^3 à 10^{-3} mbar et des jauges secondaires Penning pour les pressions de $5 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-11} mbar.

II.3. 3. Choix de la cible et du substrat

La croissance et la qualité des films minces dépendent des conditions de dépôts mais aussi des caractéristiques du substrat. Le choix du substrat est donc primordial. D'une part, la nature chimique du substrat va influencer le mode de croissance des films minces et par conséquent la morphologie de la surface des films. De plus, la qualité cristalline ainsi que l'orientation cristallographique de croissance des films minces vont dépendre du désaccord de maille entre substrat et film mince. Les paramètres de maille du substrat et du film doivent donc être proches afin d'optimiser la qualité cristalline des dépôts.

Le substrat est également choisi en fonction de l'application visée. Dans le cadre de l'étude menée par cette thèse, à savoir la réalisation de films d'oxydes de vanadium dopés au chrome,

l'application envisagée concerne les domaines de l'électronique et de l'optique. Il est donc important de choisir un substrat qui facilite l'intégration du matériau dans un dispositif donné. Plusieurs substrats répondent à ces critères : Saphir A, R et C, MgO...

Le tableau suivant illustre les caractéristiques de quelques substrats utilisés pour le dépôt de VO₂.

Substrat	<i>MgO</i>	<i>ZnO</i>	<i>TiO₂</i>	<i>SiO₂ (quartz)</i>	<i>Al₂O₃ (Saphir)</i>
Symétrie	Cubique Fm	Hexagonale	quadratique	Hexagonale	Hexagonale
Paramètres de maille (Å)	a=4.13	a= 3.252 c = 5.313	a=4.593 c=2.958	a=5.15 c= 13.86	a = 4.748 c =12.97
Point de fusion (°C)	2800	1975	1840	1610	2040
Masse volumique (g/cm³)	3.58	5.7	4.26	2.66	3.98
Coefficient d'expansion thermique (/°C)	11,2.10 ⁻⁶	2,90.10 ⁻⁶	7,14.10 ⁻⁶	7,07.10 ⁻⁶	5,8.10 ⁻⁶

Tableau III.1: quelques substrats utilisés pour le dépôt de couches minces de VO₂ et leurs propriétés.

Pour cette thèse, nous avons choisi le substrat saphir C pour la facilité d'obtention de couches épitaxiées de VO₂ du fait de leurs paramètres de maille proches (paramètres de maille de VO₂ : a = 5,7529 Å, b = 4.5263 Å, c = 5.3825 Å) mais aussi pour la facilité d'insertion dans des composants électroniques.

Les cibles utilisées lors des dépôts des films de VO₂ dopés au chrome sont une cible de vanadium et une cible de chrome de pureté 99.95 % d'une forme cylindrique de 2,5 cm de diamètre et 3 mm d'épaisseur.

III. Techniques de caractérisation

Dans ce paragraphe, nous allons présenter brièvement les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser les films déposés.

III.1. Microscopie optique

Une fois le dépôt effectué, la surface des échantillons est examinée à l'aide d'un microscope optique KEYENCE VHX-2000F qui permet des grossissements X100 à X5000. Une photo de cet appareil est donnée sur la figure III.7 suivante. Cette première observation permet de détecter des contaminations par gouttelettes dans les films, la présence d'imperfections sur la surface...

C'est aussi avec ce microscope que sont mesurées les surfaces d'impact sur la cible, permettant de déterminer la fluence de dépôt.



Figure III.7 : Photographie du microscope optique KEYENCE VHX-2000F

III.2. Mesure des épaisseurs par profilométrie

La mesure des épaisseurs des couches a été réalisée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK 6M. Le principe de la mesure est simple, un stylet balaie la surface de l'échantillon. Les déplacements verticaux du stylet sont convertis en tension, ce qui permet de tracer un profil de la surface. Lors du dépôt de la couche, une partie du substrat est masquée, le profilomètre permet donc de mesurer la différence de marche entre la surface de la couche et celle du substrat nu. Cette première mesure de l'épaisseur de la couche est par la suite comparée avec celle issue des analyses ellipsométriques.

III.3. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy en anglais) est une technique de caractérisation de surface de couches minces basée sur la détection des forces interatomiques s'exerçant entre la surface d'un échantillon et une pointe fixée à l'extrémité d'un cantilever.

Le principe de l'AFM consiste à détecter les variations de déflexions d'un cantilever balayant la surface d'un échantillon. Ces variations, liées à la topographie de surface, sont mesurées à l'aide d'un faisceau laser qui est réfléchi à l'extrémité du cantilever et détecté à l'aide de photodiodes (figure III.8). Avec cette technique, il est possible d'atteindre des résolutions de l'ordre du nanomètre (fonction de la qualité des échantillons).

La microscopie à force atomique renseigne sur la morphologie et la topographie de surface de l'échantillon. On peut ainsi obtenir des informations sur la taille des grains et la rugosité de surface de l'échantillon.

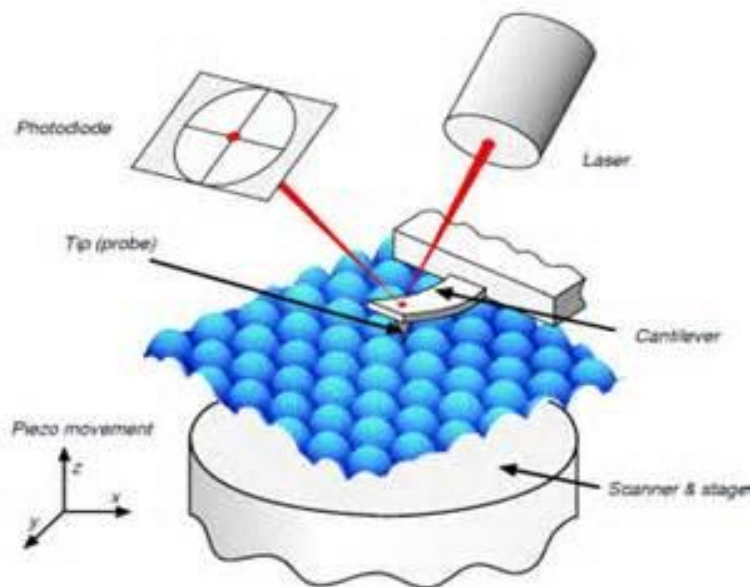


Figure III.8 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique

Il existe trois modes de fonctionnement de l'AFM (figure III.9) :

- Le mode contact.
- Le mode non contact.
- Le mode intermittent (ou tapping en anglais).

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé le mode intermittent. Ce mode est l'intermédiaire entre les deux premiers modes. Il consiste à faire vibrer la pointe à une fréquence proche à sa fréquence de résonance au-dessus de l'échantillon et l'endommagement beaucoup moins qu'en mode contact. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées.

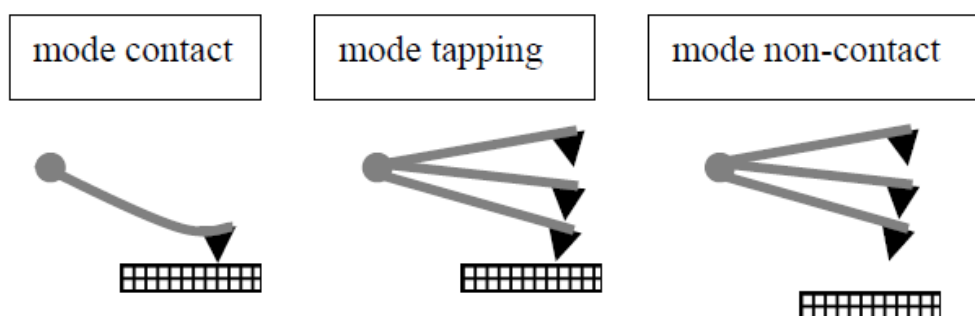


Figure III.9 : Modes de fonctionnement de l'AFM

Méthode expérimentale

Nous avons utilisé un AFM SCIENTEC 5500 LS avec une pointe ACT-20 de rayon de courbure inférieur à 10 nm fonctionnant à une fréquence de résonance entre 200 et 400 kHz.

III.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive de caractérisation de matériaux. Elle permet de déterminer la structure cristalline, l'orientation des films, les paramètres de maille, la taille des grains. Elle permet aussi de mettre en évidence la présence de contraintes dans le cas des couches minces.

Le principe d'une analyse par diffraction de rayons X est simple (figure III.10), il consiste à irradier la surface de l'échantillon par un faisceau de rayons X d'une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms) et de récupérer les rayons diffractés. Dans une mesure par DRX, seuls les matériaux cristallins peuvent diffracter les rayons X. La diffraction des rayons X se fait par les plans réticulaires de l'échantillon suivant la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Équation III.3})$$

Avec : « d » la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques, « θ » le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté), « n » est l'ordre de réflexion (nombre entier) et « λ » la longueur d'onde des rayons X.

Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (Prix Nobel en 1914) et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

Méthode expérimentale

Concernant les mesures par diffraction de Rayons X, nous avons utilisé une configuration de Bragg Brentano représentée sur la figure III.10. Toutes les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE. La source utilisée est une cathode en cuivre avec la raie $K_{\alpha 1}$ ayant une longueur d'onde λ de 1.54056 Å. Il offre la possibilité d'effectuer les analyses à température ambiante mais aussi en température (grâce à un four), intéressantes dans le

cas des matériaux à transition de phase. En effet dans le cas de VO_2 , et comme indiqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, la transition de l'état isolant à l'état métallique est accompagnée d'une transition structurale d'une structure monoclinique à basse température à une structure quadratique au-delà de la température de transition. Cette transition structurale est mise en évidence par le déplacement du pic de diffraction de VO_2 . Des mesures par diffraction de rayons X à hautes températures ont donc été effectuées en chauffant les films de la température ambiante jusqu'à 100°C et dans certains cas 200°C afin de mesurer ce déplacement du pic de diffraction dû à la transition de phase structurale.

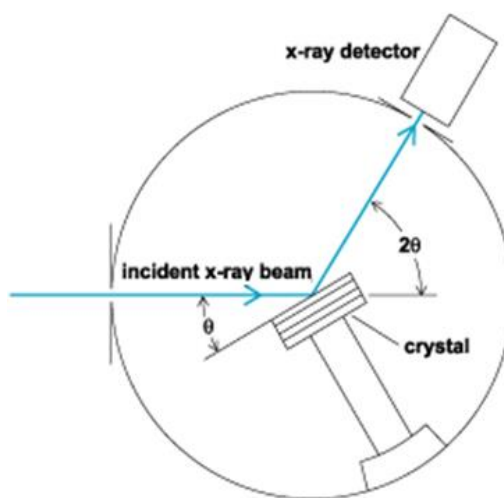


Figure III.10 : Configuration de Bragg Brentano utilisée pour les mesures de DRX

La caractérisation par DRX nous a permis d'identifier les phases ainsi que les orientations des films.

Nous pouvons déduire la taille des cristallites (domaines diffractants) à partir des diagrammes de diffraction sur la surface d'un échantillon en utilisant la loi de Debye Scherrer :

$$D = \frac{0.94 \lambda}{W \cos \theta} \quad (\text{Équation III.4})$$

Avec : D la taille des cristallites, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, W la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (en radians) et θ l'angle de diffraction.

III.5. Spectroscopie à photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie XPS parfois appelée ESCA (pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une technique permettant une analyse de la composition du matériau. Elle permet d'identifier précisément la nature (liaisons chimiques et structure électronique) des espèces présentes en surface de l'échantillon à travers l'analyse en énergie des électrons émis de la surface de ce matériau irradiée par un rayonnement X (figure III.11).

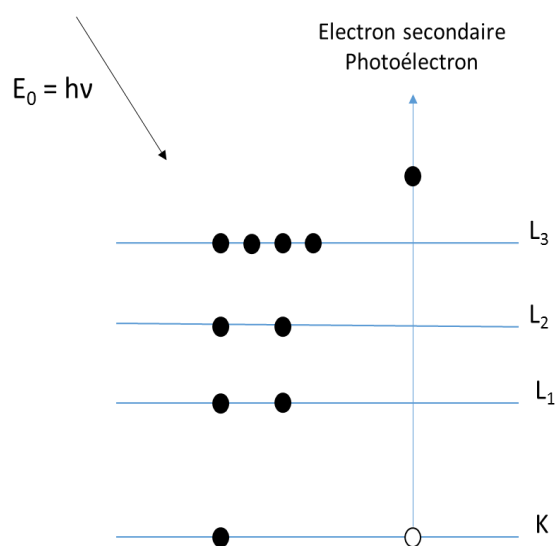


Figure III.11 : Processus impliqués lors de l'injection d'un électron d'un atome sous l'effet d'une irradiation par rayons X

Sous l'effet de l'irradiation de la surface de l'échantillon par un faisceau de rayons X avec une énergie notée $h\nu$ suffisamment importante, les électrons sont arrachés du niveau de cœur de l'atome irradié et acquièrent une énergie cinétique notée E_c . L'analyse en énergie de ces électrons (plus précisément les électrons qui atteignent la surface) permet d'obtenir un spectre représentant une intensité en fonction de l'énergie de liaison des atomes. L'énergie E_c est donnée par l'expression suivante :

$$E_c = h\nu - E_B - \phi_{spectro} \quad (\text{Équation III.5})$$

Où E_B représente l'énergie de liaison de l'électron émis et $\phi_{spectro}$ est le travail d'extraction de l'électron pour quitter la surface de l'échantillon.

L'analyse par spectroscopie XPS permet également de quantifier les éléments présents dans le volume analysé en mesurant l'aire sous les pics après soustraction du bruit de fond, et en appliquant un facteur correctif propre à chaque élément.

Nous avons choisi de doper nos films de VO_2 par le chrome comme nous l'avons évoqué précédemment. Etant donné que le chrome appartient à la famille des métaux de transition, il présente un phénomène appelé « multiplet splitting » lorsqu'il est présent dans un oxyde [25], [26], [27]. Ce phénomène résulte, dans le cas des oxydes et hydroxydes des métaux de transition, de la présence d'électrons non appariés dans le niveau de valence. En effet, plusieurs états finaux existent suite au couplage entre les électrons de valence non appariés et l'électron de cœur résultant de la photoémission, donnant ainsi un spectre dissymétrique compliqué. Des fits adéquats ont donc été utilisés en tenant compte de ce phénomène afin de déterminer la nature de l'oxyde en question [27].

Méthode expérimentale

Les mesures XPS effectuées sur nos échantillons ont été effectuées au SPCTS par M^r Etienne Laborde.

L'échantillon est placé dans une enceinte ultravide du spectromètre AXIS Ultra DLD de la société Kratos (vide de l'ordre de 10^{-9} mbar) et irradié par un faisceau de rayons X monochromatique (Al $K\alpha$) avec une énergie $h\nu$ de 1486,6 eV. Sous l'effet de ce bombardement, les électrons du cœur sont arrachés et sont collectés par un détecteur de 128 canaux avec un système Delay Line pour la spectroscopie et l'imagerie et analysés par un analyseur hémisphérique 180° de 165 mm de rayon.

Une première mesure est effectuée, puis un décapage ionique est effectué (par ions Ar^+) avec une tension d'accélération de 2kV pendant une minute sur $3 \times 3 \text{ mm}^2$, afin de s'affranchir des éventuelles contaminations de la surface analysée.

Les données sont acquises à l'aide du logiciel Vision 2 Software et analysées à l'aide du logiciel CasaXPS afin d'extraire la composition des films.

La correction en énergie des spectres des échantillons de VO_2 dopés au chrome est faite par rapport au pic C 1s du Carbone placé à 285 eV. La position du pic O 1s de la composante O-V est alors située aux environs de 530,2 eV.

III.6. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction entre un faisceau de lumière monochromatique et l'échantillon.

Le principe de la diffusion Raman a été découvert par le physicien Sir Chandrasekhra Venkata Raman en 1928 (prix Nobel en 1930) qui était le premier à déterminer expérimentalement un nouveau type de rayonnement secondaire lors de l'interaction entre lumière et matière (la diffusion Raman).

L'analyse par spectroscopie Raman se fait en irradiant le matériau étudié avec une lumière monochromatique, issue d'un laser, d'énergie $E_0 = h \cdot \nu_0$ (où h est la constante de Planck et ν_0 la fréquence du rayonnement) et en analysant la lumière diffusée.

Les photons incidents sont transmis, réfléchis ou absorbés et une faible partie de ces photons est diffusée. Il existe deux types de diffusion de la lumière (figure III.12) :

- ✓ diffusion de la lumière à la même longueur d'onde que la radiation incidente : c'est la **diffusion Rayleigh** ou diffusion **élastique**.
- ✓ diffusion avec changement de fréquence : c'est la **diffusion Raman** ou diffusion **inélastique**. Deux cas sont possibles dans ce type de diffusion :
 - Dans le cas où le photon est diffusé avec une fréquence $(\nu_0 - \nu)$ inférieure à celle du photon incident (ν_0) , on parle de raie *Stokes*.
 - Dans le cas contraire, où le photon est diffusé avec une fréquence $(\nu_0 + \nu)$, supérieure à celle du photon incident (ν_0) , on parle alors de raie *anti-Stokes*.

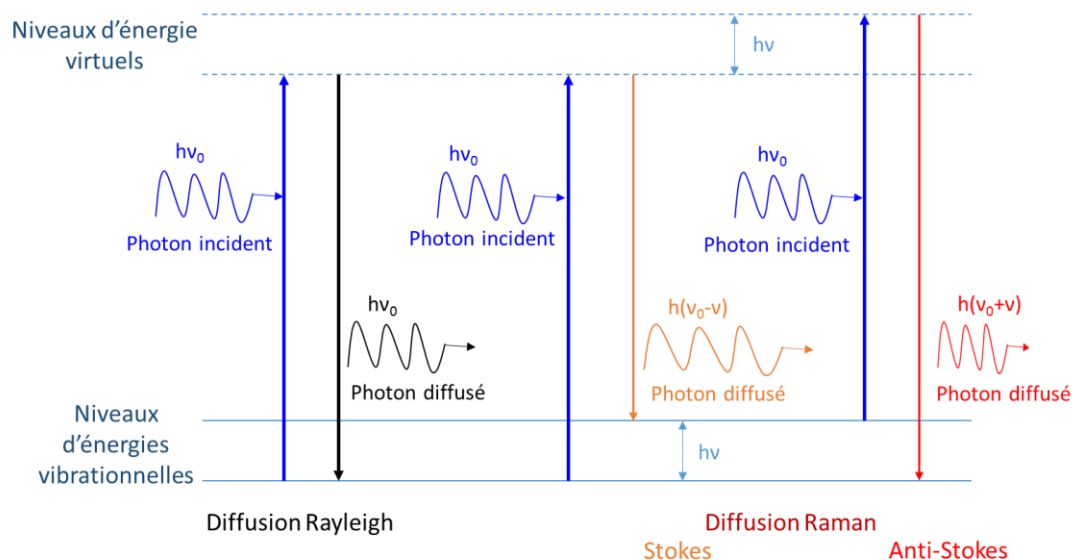


Figure III.12 : Différents types de diffusion de la lumière par le matériau

La différence d'énergie observée entre le photon incident et le photon diffusé est caractéristique du matériau étudié.

Les spectres Raman ne sont pas représentés en fonction de la longueur d'onde (nm) mais en fonction du déplacement Raman (en cm^{-1}). Le déplacement Raman correspond à la valeur du nombre d'onde $\bar{\nu}$ associé à la différence d'énergie entre l'excitation et la diffusion.

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Exprimé en cm}^{-1}) \quad (\text{Équation III.6})$$

Méthode expérimentale

Les analyses Raman ont été effectuées au sein du laboratoire SPCTS, par M^{me} Julie Cornette et les interprétations ont été réalisées avec l'aide de M^{me} Maggy Colas.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Raman T64000 de la société HORIBA-Jobin Yvon. La source de lumière monochromatique provient d'un laser à gaz Ar^+/Kr^+ , dans notre cas nous avons travaillé à une longueur d'onde de 514,5 nm en mode rétrodiffusion à l'aide d'un objectif x50LWD (Ouverture Numérique : 0,55) permettant d'obtenir un spot laser d'environ 2 microns de diamètre. Nous avons pris soin de travailler à très faible puissance laser sur l'échantillon (0,3 mW) afin d'éviter de faire transiter le VO_2 en le chauffant localement avec le laser.

Le dopage de VO_2 par de faibles quantités de chrome induit l'apparition de différentes phases en fonction de la température (M2 et M3 [28]...), mises en évidence à l'aide de mesures Raman à basses températures. C'est pourquoi les échantillons ont été analysés par cette technique. Une cellule LINKAM TMS 600 permet alors de refroidir l'échantillon jusqu'à la température de l'azote liquide et un module Peltier permet de le chauffer jusqu'à 100°C . Dans le cadre de notre étude, nous avons effectué des mesures Raman de -130°C à 88°C .

III.7. Mesure de résistivité des films minces

Afin de mesurer les propriétés électriques des échantillons en fonction de la température, deux types d'expériences ont été mis en place. Le premier montage utilise une mesure de résistivité par la méthode 4 pointes en ligne. Cette méthode a été utilisée pour mesurer la résistivité des films de VO_2 dopé de température ambiante à 100°C .

Dans le second montage, les 4 pointes sont disposées en carré. Il permet de faire des mesures de résistivité « classiques » en température de 80 K à température ambiante ainsi que des mesures de type effet Hall permettant d'avoir accès à la mobilité et la concentration des porteurs. Cette configuration en carré a été principalement utilisée pour caractériser nos films à basse température.

III.7. 1. Résistivité 4 pointes en ligne

La mesure 4 pointes est une méthode non destructive permettant de mesurer la résistivité d'un échantillon. Quatre pointes alignées et équidistantes (de 1 mm dans notre dispositif) sont posées sur la surface de l'échantillon comme le montre la figure III.13. Un courant est injecté entre les deux pointes extérieures et la tension entre les deux pointes intérieures est mesurée à l'aide d'un multimètre.

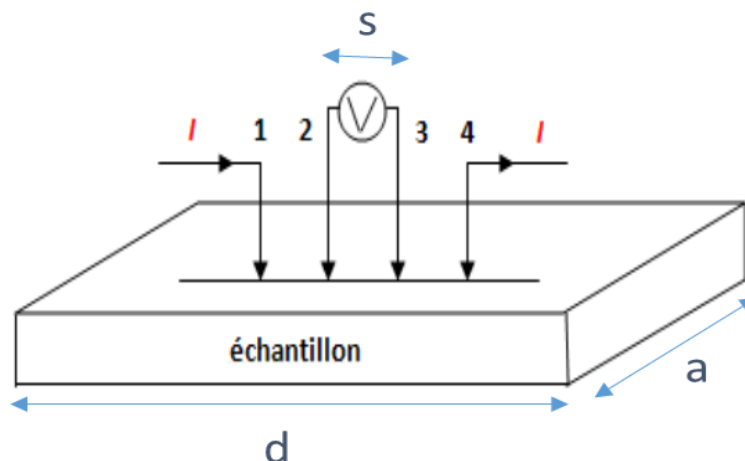


Figure III.13 : principe de la mesure de résistivité avec 4 pointes en ligne

En considérant que l'épaisseur e du film est négligeable devant les autres dimensions (a , d dimensions de l'échantillon et S distance entre pointes) et que les lignes de courant sont parallèles à la surface, ce qui impose que le substrat soit isolant, alors la résistivité du film peut être donnée par :

$$\rho = C \times e \times \frac{V}{I} \quad (\text{Équation III.7})$$

Où e est l'épaisseur du film et C est une constante liée à la configuration géométrique de la mesure.

Le tableau III.2 donne les différentes valeurs de C pour différentes géométries [29].

Dans le cas de nos mesures, nous avons utilisé un substrat de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ et l'espacement entre les pointes était de 1 mm ce qui donne une valeur de a/d de 1 et d/s de 10. La valeur de la constante C est donc de 4.2209.

Méthode expérimentale

Pour le montage 4 pointes en ligne, la source du courant est une source KEITHLEY 2611B et la tension est mesurée à l'aide d'un multimètre KEITHLEY 2182A.

Lors de la mesure de résistivité, l'échantillon est placé sur un module Peltier pouvant aller de la température ambiante à 100°C . L'alimentation est assurée par un contrôleur de température Wavelength Electronics LFI-3751 et un thermocouple permet de lire la température de l'échantillon.

d/s	$a/d = 1$	$a/d = 2$	$a/d = 3$	$a/d \geq 4$
1.0			0.9988	0.9994
1.25			1.2467	1.2248
1.5		1.4788	1.4893	1.4893
1.75		1.7196	1.7238	1.7238
2.0		1.9454	1.9475	1.9475
2.5		2.3532	2.3541	2.3541
3.0	2.4575	2.7000	2.7005	2.7005
4.0	3.1137	3.2246	3.2248	3.2248
5.0	3.5098	3.5749	3.5750	3.5750
7.5	4.0095	4.0361	4.0362	4.0362
10.0	4.2209	4.2357	4.2357	4.2357
15.0	4.33882	4.3947	4.3947	4.3947
20.0	4.4516	4.4553	4.4553	4.4553
40.0	4.5120	4.5129	4.5129	4.5129
∞	4.5324	4.5324	4.5325	4.5324

Tableau III.2: Facteurs correctifs C en fonction des dimensions de l'échantillon et des pointes.

III.7. 2. Mesure 4 pointes en carré

La résistivité à basses températures a été mesurée à l'aide d'un montage 4 pointes en carré.

La configuration utilisée pour effectuer les mesures de résistivité est la configuration Van Der Pauw indiquée sur la figure III.14.

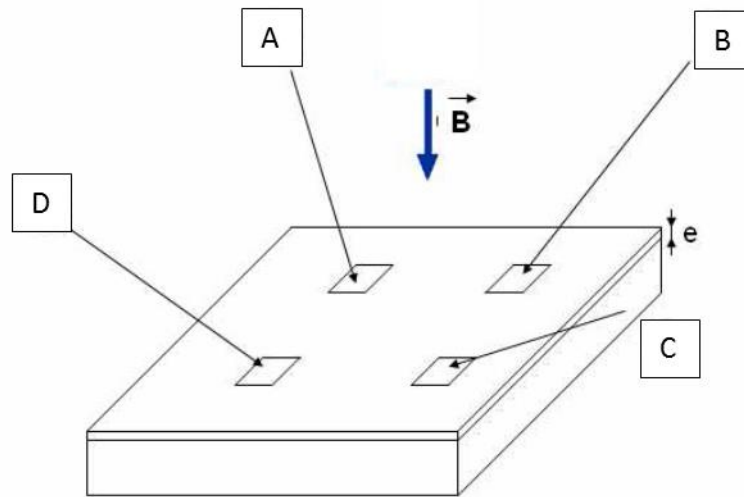


Figure III.14 : Schéma de principe de la mesure de résistivité par effet Hall avec 4 pointes en carré

La résistivité d'un film mince donnée par Van der Pauw en 1958 [30] s'écrit :

$$\rho = \frac{\pi e}{\ln(2)} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (\text{Équation III.8})$$

Où $R_{AB,CD}$ (respectivement $R_{BC,DA}$) est le rapport entre la différence de potentiel $V_D - V_C$ (respectivement $V_A - V_D$) et le courant appliqué entre A et B (respectivement entre B et C).

$f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$ est un facteur correctif, fonction du rapport $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$

La figure suivante représente un abaque déterminant la valeur du facteur f en fonction de la valeur de ce rapport

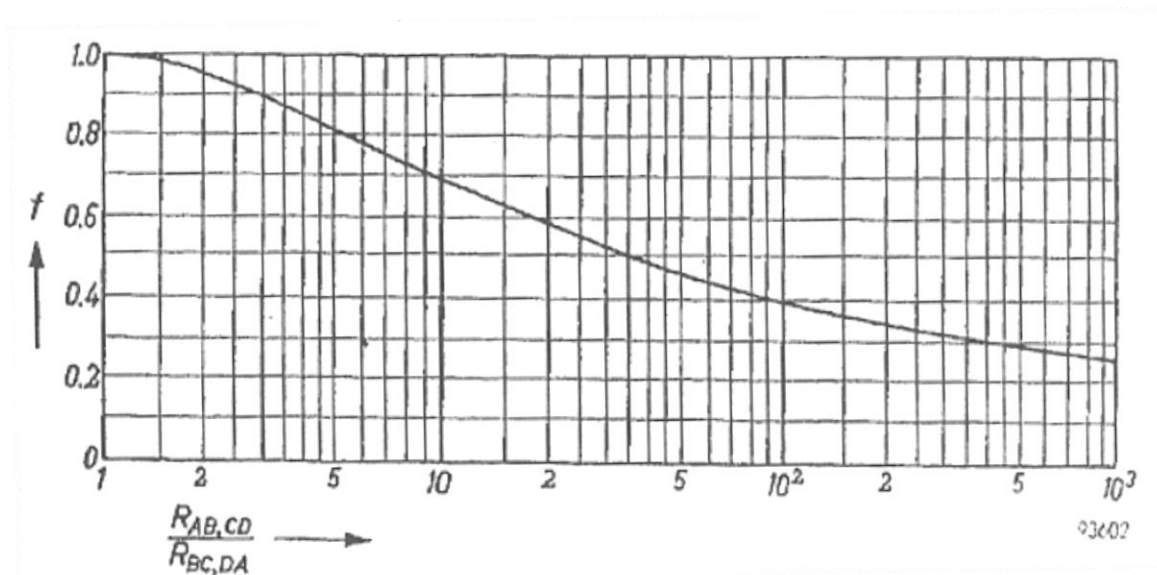


Figure III.15 : Valeurs de la fonction f en fonction du rapport $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ [30].

Dans le cas où les pointes sont disposées en carré sur l'échantillon, on a $R_{AB,CD} = R_{DC,BA} = R$, et dans ce cas, la valeur de f est égale à 1. Donc la résistivité peut être donnée sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{\pi e}{\ln(2)} R \quad (\text{Équation III.9})$$

Méthode expérimentale

Les mesures ont été effectuées avec un appareil Ecopia HMS 5000 permettant de disposer de températures de mesure entre 80 à 350 K.

La mesure est gérée directement par un programme qui fournit directement la mesure de résistivité moyenne à partir des mesures des tensions aux bornes de chaque côté de l'échantillon en fonction du courant injecté aux bornes opposées.

III.8. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique basée sur l'analyse de la modification de l'état de polarisation d'une onde lumineuse, initialement polarisée, après sa réflexion sur la surface d'un échantillon (figure III.16).

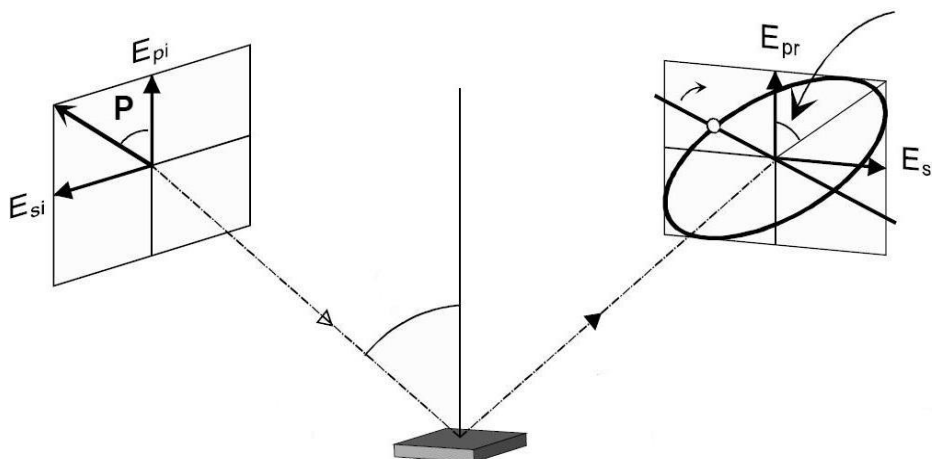


Figure III.16 : Schéma de principe de l'ellipsométrie

Une onde polarisée rectilignement arrive sur l'échantillon dont une partie est transmise ou absorbée et une autre partie est réfléchi. La polarisation du champ électrique de l'onde réfléchi est de type elliptique. L'ellipsométrie analyse cette ellipse grâce à la grandeur complexe ρ qui représente le rapport du coefficient de réflexion (r_p) d'une onde polarisée parallèlement au plan d'incidence, et du coefficient de réflexion (r_s) d'une onde de polarisation perpendiculaire au plan d'incidence, donnée par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_{rs} - \delta_{rp})} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (\text{Équation III.10})$$

Tan ψ représente le rapport des modules de coefficients de réflexion et Δ est la différence de phase introduite par la réflexion.

Méthode expérimentale

Les mesures ont été réalisées au SPCTS à l'aide d'un ellipsomètre à modulation de phase (EMP) UVISEL Extended Range de la société HORIBA Jobin Yvon. Il se compose de :

- Une source lumineuse : source Xénon à 150 W
- Un polariseur rectiligne
- Un analyseur de type ROCHON avec un coefficient d'extinction de 10^{-5}
- Un modulateur photo-élastique (PEM) placé entre le polariseur et l'analyseur
- Deux détecteurs : un photomultiplicateur pour le domaine UV-visible et une photodiode pour le domaine du proche infra-rouge.

L'acquisition des mesures et l'analyse sont réalisées avec le logiciel « DeltaPsi ». La gamme spectrale couverte par l'ellipsomètre est de 200 à 1400 nm.

Les conditions de mesure des échantillons sont les suivantes : un angle d'incidence de 60° et un diamètre du faisceau de 1 mm environ.

Une fois les mesures faites, une étape de modélisation est nécessaire pour déterminer l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (k) et l'épaisseur du film (e). Ces paramètres sont déterminés en passant par un modèle (une loi de variation de $n(\lambda)$ et de $k(\lambda)$).

Les films ont été modélisés avec deux couches superposées sur le substrat ; la première représente le film en question et la deuxième correspond à la rugosité représentée par un mélange de 50 % du film et 50 % du vide comme le montre la figure suivante.

50 % film	50 % vide
film	
Al ₂ O ₃	

Figure III.17 : Structure des couches utilisée pour la modélisation des films déposés sur substrat de saphir.

Une formule de dispersion de type « classique » a été utilisée afin de modéliser le comportement des films.

III.9. Mesure de transmission optique par spectroscopie UV-Visible

La transmission optique est une technique de mesure des propriétés de transmission optique d'un film, dans notre cas, dans le domaine UV-visible-IR. C'est une technique non destructive représentant la partie transmise d'un rayon incident par un échantillon d'une épaisseur e . La transmission optique T à travers cet échantillon suit la loi de Lambert-Beer suivante [31]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Équation III.11})$$

Avec $I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot e)$

I étant la puissance du faisceau transmis, I_0 la puissance du faisceau incident et α le coefficient d'absorption linéique exprimé en cm^{-1} .

Méthode expérimentale

Les mesures de transmission optique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Cary UV-Vis-NIR possédant un double faisceau et pouvant effectuer deux types de mesures (transmission et réflexion diffuse).

Le spectromètre possède deux détecteurs permettant de travailler dans la gamme de longueur d'onde allant de 200 à 3300 nm.

Lors de la mesure de transmission de l'échantillon, le faisceau incident est divisé en deux lignes ; une ligne de mesure et une ligne de référence. Avant chaque mesure de transmission, une mesure du 'blanc' est nécessaire. Au cours de cette mesure, deux substrats de saphir sont placés sur les deux lignes. Cette mesure est par la suite retranchée, elle permet ainsi de s'affranchir de l'effet du substrat et d'avoir seulement la réponse du film.

Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, une première partie décrit les mécanismes de croissance de films minces et les contraintes induites dans ces derniers. La deuxième partie a été consacrée à une description succincte de quelques techniques de dépôt de films minces en phase vapeur. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la technique de dépôt par ablation laser impulsionnel, technique utilisée dans le cadre de cette thèse. Nous avons donc défini le principe de la PLD puis nous avons décrit en détail le dispositif expérimental utilisé. Les différentes techniques expérimentales qui nous ont permis d'analyser nos films ont également été décrites dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre sera dédié à une étude des couches minces de VO_2 dopé au chrome déposées sur substrat saphir c.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] N. Chaban, thèse de doctorat, « Ingénierie des contraintes de films minces d'oxydes de LaNiO_3 : les substrats piézoélectriques », Université de Grenoble (2012).
- [2] A. Meunier, thèse de doctorat « Epitaxie de systèmes métalliques sur si (001) : Croissance du cuivre et structures à anisotropie magnétique perpendiculaire (Cu/Ni et FePd) », Université Joseph-Fourier - Grenoble I (2005).
- [3] S. Guha, A. Madhukar, et K. C. Rajkumar, « Onset of incoherency and defect introduction in the initial stages of molecular beam epitaxial growth of highly strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on $\text{GaAs}(100)$ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, n° 20, p. 2110–2112, nov. 1990.
- [4] H. Koo, S. Yoon, O.-J. Kwon, K.-E. Ko, D. Shin, S.-H. Bae, S.-H. Chang, et C. Park, « Effect of lattice misfit on the transition temperature of VO_2 thin film », *J. Mater. Sci.*, vol. 47, n° 17, p. 6397–6401, 2012.
- [5] D. T. Quinto, « Mechanical property and structure relationships in hard coatings for cutting tools », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 6, n° 3, p. 2149–2157, mai 1988.
- [6] J. C. Williams, A. F. Belov, Titanium and Titanium alloys: Scientific and technological aspects, vol. 3, Plenum Press, New York (1982).
- [7] A. Galerie, *Traitements de surfaces en phase vapeur*, Lavoisier. Paris, 2002.
- [8] P. T. Dinh, thèse de doctorat, « Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or et iridium et études des dépôts de films métalliques correspondants par CVD pour des applications en microélectronique », Université Paris Sud - Paris XI (2007), N° d'ordre : 8919
- [9] Y. Jiang, thèse de doctorat, « Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », Université Paris XI Orsay (1992).
- [10] R. Eason, Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials. John Wiley & Sons, 2007.
- [11] B. Dieudonné, thèse de doctorat, « Guides d'onde en verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare élaborés par PVD pour l'émission dans le visible et la conversion de fréquence », Université du Maine (2012).
- [12] M. Buffiere, thèse de doctorat, « Synthèse et caractérisation de couches minces de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ pour application au sein des cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ » (2011).

- [13] H. Benqlilou-Moudden, thèse de doctorat, « Elaboration et caractérisation de couches minces amorphes dérivées d'oxydes de cobalt et de nickel (LiCoO_2 et LiNiO_2) utilisables comme électrode positive », Université de Bordeaux I (2007), N° d'ordre : 1549.
- [14] H. M. Smith et A. F. Turner, « Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser », *Appl. Opt.*, vol. 4, n° 1, p. 147–148, jan. 1965.
- [15] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M. Croft, « Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 8, p. 619–621, aug 1987.
- [16] P. R. Willmott, J. R. Huber, « Pulsed laser vaporization and deposition », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, n° 1, p. 315–328, jan. 2000.
- [17] D. B. Chrisey, G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Film*. Naval Research Laboratory, Washington, D.C.: John Wiley & Sons, INC, 1994.
- [18] A. Sikora, thèse de doctorat, « Incorporation de bore dans des films minces de « diamond-like carbon » : élaboration par ablation laser pulsé et caractérisations », Université Jean Monnet de Saint-Étienne (2009).
- [19] J. Cheung, J. Horwitz, « Pulsed laser deposition history and laser-target interactions », *MRS Bull.*, vol. 17, n° 02, p. 30–36, 1992.
- [20] A. Lenk, B. Schultrich, T. Witke, H.-J. Weiss, « Energy and particle fluxes in PLD processes », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 109, p. 419–423, 1997.
- [21] R. Kelly, A. Miotello, « Contribution of vaporization and boiling to thermal-spike sputtering by ions or laser pulses », *Phys. Rev. E*, vol. 60, n° 3, p. 2616–2625, sept. 1999.
- [22] R. Kelly, A. Miotello, « On the mechanisms of target modification by ion beams and laser pulses », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 122, n° 3, p. 374–400, fabr. 1997.
- [23] A. Jacquot, B. Lenoir, M. O. Boffoué, A. Dauscher, « Influence of target morphology on droplet emission and thickness profiles with pulsed laser deposited bismuth films », *Appl. Phys. A*, vol. 69, n° 1, p. S195–S199, dec. 1999.
- [24] T. Smausz, N. Kresz, B. Hopp, « Target morphology dependence of the particulate generation during excimer laser ablation of polytetrafluoroethylene », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 177, n° 1–2, p. 66–72, jun 2001.

- [25] S. P. Kowalczyk, L. Ley, F. R. McFeely, D. A. Shirley, « Multiplet splitting of the manganese 2p and 3p levels in MnF_2 single crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 11, n° 4, p. 1721–1727, febr. 1975.
- [26] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, « Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 7, p. 2717–2730, jan. 2011.
- [27] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, « Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 3, p. 887–898, nov. 2010.
- [28] M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, P. D. Dernier, « Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 5, n° 7, p. 2541–2551, apr. 1972.
- [29] F. M. Smits, « Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe », *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 37, n° 3, p. 711–718, mai 1958.
- [30] L. J. Van der Pauw, « A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape », *Philips Tech. Rev.*, vol. 20, n° 8, p. 220–224, 1958.
- [31] H. T. El-Shair, « Electrical and optical properties of amorphous $\text{Te}_{40}\text{As}_{38}\text{Ge}_{10}\text{Si}_{12}$ thin films », *Appl. Phys. A*, vol. 53, n° 2, p. 164–167, aug. 1991.

Chapitre 4 : Films minces de dioxyde de vanadium dopé au chrome : $V_{(1-x)}Cr_xO_2$

Table des matières

Introduction du chapitre 4	107
I. Réalisation de films de VO ₂ dopé au chrome par PLD	109
I.1. Paramètres de dépôts.....	109
I.2. Déroulement des dépôts	110
I.3. Effet de l'utilisation de deux cibles sur les propriétés du film de VO ₂	112
I.4. Calcul du pourcentage de chrome dans les films	113
I.4.1. Dépôt à partir d'une cible de chrome	114
I.4.2. Estimation du taux de dopage.....	116
II. Caractérisations morphologiques des couches de VO ₂ dopé au chrome	118
II.1. Caractérisations morphologiques	119
II.2. Mesures par microscopie à force atomique.....	119
III. Caractérisations structurales par diffraction de rayons X.....	123
III.1. Diffractogramme du film de VO ₂ non dopé.....	124
III.2. Diffractogrammes des films de V _(1-x) Cr _x O ₂	125
III.3. Evolution du paramètre de maille des films de V _(1-x) Cr _x O ₂	127
III.4. Diffraction des rayons X en température – Evolution des phases au cours de la transition	128
IV. Caractérisations par spectroscopie Raman des films de VO ₂ dopé au chrome	133
IV.1. Analyses par spectroscopie Raman à température ambiante.....	133
IV.2. Spectroscopie Raman : Mesures en température.....	138
V. Caractérisations électriques (mesure de la résistivité électrique).....	142
VI. Caractérisations optiques	148
VI.1. Mesures en transmission	148
VI.2. Caractérisations en réflexion des films dopés au chrome : Ellipsométrie spectroscopique	152
VII. Bilan-Conclusion	159
VIII. Réalisation de commutateurs électriques à deux terminaux à base de VO ₂ dopé au chrome	163
VIII.1. Effet de la température du dispositif sur la caractéristique I-V	164
VIII.2. Influence de la résistance série sur la caractéristique I-V	167
VIII.3. Influence du dopage au chrome sur la caractéristique I-V	168
Conclusion du chapitre 4.....	171
Bibliographie du chapitre 4	173

Introduction du chapitre 4

Dans le but d'étudier l'effet du dopage au chrome sur les propriétés du VO_2 , des films d'environ 110 nm d'épaisseur de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec différents pourcentages de chrome (allant de 0 à 25%) ont été déposés par PLD sur substrats de saphir c de 1 cm^2 de surface et 0,5 mm d'épaisseur.

Le dopage au chrome a été réalisé par ablation laser séquencée à partir de deux cibles : une cible de vanadium et une cible de chrome. Le gaz ambiant lors du dépôt est l'oxygène avec une pression de $2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar. Tous les paramètres de dépôt (pression d'oxygène, température de dépôt, énergie de laser, distance cible-substrat...) ont été maintenus identiques pour tous les dépôts. Seul le nombre de tirs de laser sur les deux cibles a été ajusté d'un dépôt à l'autre afin de modifier le pourcentage de chrome dans les films ce qui implique un temps de dépôt de plus en plus long en fonction du dopage.

Chaque dépôt a subi des analyses de la morphologie des films par AFM, des analyses structurales par diffraction des rayons X et des analyses par spectroscopie Raman. Les propriétés électriques ont été déterminées à travers la mesure de la résistivité par la méthode des 4 pointes et enfin les films ont été caractérisés par transmission et réflexion optique dans différentes gammes spectrales en fonction de la température. Les caractéristiques (I, V) ont également été étudiées en utilisant des dispositifs à deux terminaux constitués de deux électrodes de chrome déposées par PLD sur les films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ et en activant la transition électriquement par l'application d'une tension aux bornes de ces composants.

Ce chapitre est composé de trois parties. Dans la première partie, après la définition des paramètres ainsi que le déroulement des dépôts, nous décrirons l'effet de l'utilisation de deux cibles sur les films de VO_2 , et enfin nous détaillerons le calcul utilisé pour déterminer le pourcentage de chrome dans les films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$. La deuxième partie de ce chapitre concerne l'étude des propriétés des films ; nous détaillerons ainsi les caractéristiques morphologiques, puis les propriétés structurales déterminées par DRX, la détermination des différentes signatures des films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ par spectroscopie Raman, et nous finirons par décrire les propriétés électriques et optiques des films. Enfin, dans la troisième partie de ce

chapitre nous présenterons la fabrication des dispositifs à deux terminaux à base des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ ainsi que leur caractérisation électrique par la mesure I-V. L'effet du dopage sur les propriétés de transition électrique de VO_2 dopé au chrome sera étudié en fonction de différents paramètres expérimentaux, notamment la température de la mesure et la résistance série.

I. Réalisation de films de VO_2 dopé au chrome par PLD

Dans cette première partie, nous allons exposer les conditions de dépôt de nos films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ par ablation par laser impulsif (acronyme anglo-saxon : PLD) ainsi que le déroulement du dépôt. Ensuite nous présenterons une étude de l'effet de l'utilisation de deux cibles sur les propriétés de transition de VO_2 . Enfin la méthode utilisée pour le calcul du pourcentage de chrome dans les films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sera détaillée.

En parallèle de cette étude, nous avons effectué des premiers dépôts de V_2O_3 en nous basant sur une étude bibliographique (voir annexe 1).

I.1. Paramètres de dépôts

Afin de réaliser les films de VO_2 dopé au chrome, nous avons choisi de conserver certains paramètres de dépôt optimisés lors de précédents travaux au sein du laboratoire SPCTS pour avoir des films de VO_2 mono-orientés sur substrat de saphir c et ayant une dynamique de transition assez élevée [1], [2], [3], [4].

Ces paramètres sont donnés dans le tableau suivant :

Substrat	Température de dépôt	Pression de dépôt	Distance cible-substrat	Fluence du laser	Refroidissement
Saphir c	700°C	$2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar d'O ₂	5 cm	3 J / cm ²	Sous pression statique de $2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar

Tableau IV.1 : Conditions de dépôts des films de VO_2 dopés au chrome.

I.2. Déroulement des dépôts

Avant chaque dépôt, le substrat est placé sur un support en acier en forme de pelle et plaqué sur celui-ci à l'aide d'un masque en inox. Ce masque, en plus de son rôle de maintien du substrat, joue le rôle d'un cache. La présence du masque lors de la synthèse est l'origine d'une marche autour du dépôt qui nous permettra de mesurer l'épaisseur du film déposé en mesurant la marche entre la surface « nue » du substrat et celle du dépôt.

Une fois le substrat fixé sur la pelle, il est introduit dans le sas et vissé sur la canne de transfert afin de le transporter jusqu'à l'enceinte de dépôt.

La pelle maintenant le substrat est alors mise en place sur un support sous une lampe halogène. La lampe halogène est alimentée par une source de courant continu stabilisée SODILEC permettant de définir la température en fonction de la puissance fournie à la lampe. La mesure de la température, en périphérie du substrat, est assurée par un thermocouple Chromel-Alumel soudé à proximité de la pelle portant l'échantillon et relié à un multimètre SEFRAM 7309. La température, au centre du substrat, est quant à elle estimée, en se référant à un abaque réalisé au laboratoire par mesures pyrométriques et par thermocouple (figure IV.1).

Lorsque le substrat a atteint la température de dépôt choisie de 700°C (après environ 45 minutes), le gaz (l'oxygène dans le cas de notre étude) est introduit jusqu'à la pression définie ($2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar) lue à l'aide d'une jauge placée dans l'enceinte. La limitation du débit de gaz introduit est assurée grâce à une vanne de régulation montée en « by-pass », dont l'ouverture est toujours réglée de la même façon, alors que la vanne-tiroir entre enceinte et groupe de pompage est fermée.

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

Dans le cas de films dopés au chrome, nous avons utilisé deux cibles : une cible de vanadium et une cible de chrome. Il est nécessaire de positionner successivement les deux cibles sous le faisceau de laser afin de déposer les films dopés. Ceci est possible grâce au support motorisé

des cibles qui permet à la fois des mouvements de rotation des cibles sur elles-mêmes et autour de l'axe du support (barillet).

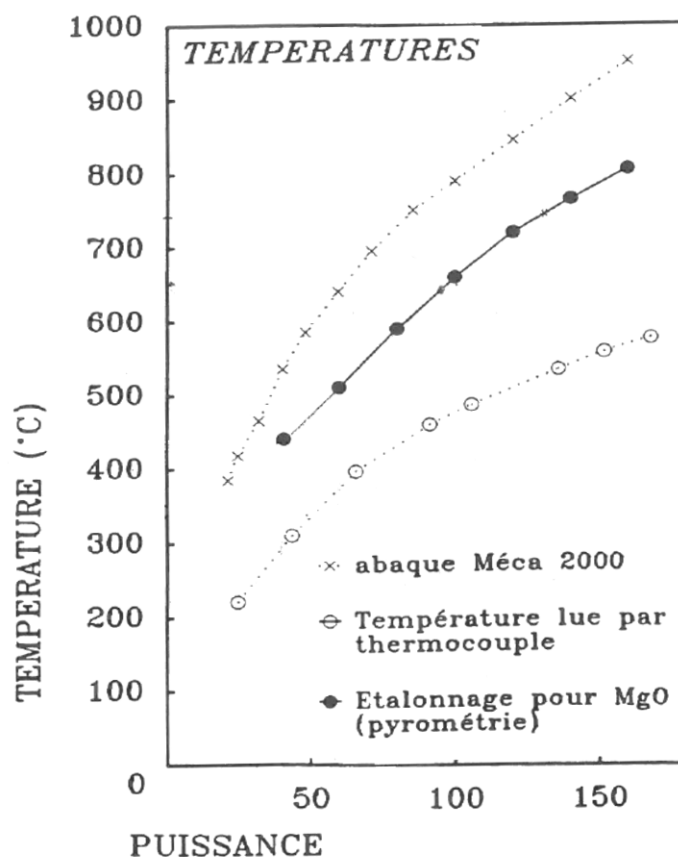


Figure IV.1 : Abaque définissant la température en fonction de la puissance de la lampe halogène.

Le dépôt peut maintenant commencer. L'énergie du laser est choisie en fonction de la fluence voulue (une énergie de 150 mJ à la commande du laser correspond à environ 65 mJ à l'entrée de l'enceinte de PLD et conduit dans les conditions de focalisation adéquates à une fluence de 3 J/cm²). Le taux de répétition du laser est fixé à 10 Hz.

Une fois le dépôt terminé, la lampe halogène est éteinte et l'échantillon se refroidit jusqu'à température ambiante sous une pression statique de gaz égale à celle du dépôt.

I.3. Effet de l'utilisation de deux cibles sur les propriétés du film de VO_2

Le but de ce paragraphe est d'étudier l'effet d'un dépôt séquentiel à partir de deux cibles, comparé à un dépôt en continu à partir d'une seule cible. En effet, lors de la synthèse des films dopés, les tirs laser sont réalisés séquentiellement sur la cible de vanadium, puis après le temps de déplacement des cibles pour amener la cible de dopage sous le faisceau (environ 5s), les tirs reprennent sur la cible de dopage.

En remplaçant la cible de dopage par une seconde cible de vanadium, nous pourrions obtenir des informations sur l'effet de cette contrainte expérimentale sur la synthèse du film.

La figure IV.2 illustre la mesure de résistivité de ces deux échantillons ayant la même épaisseur.

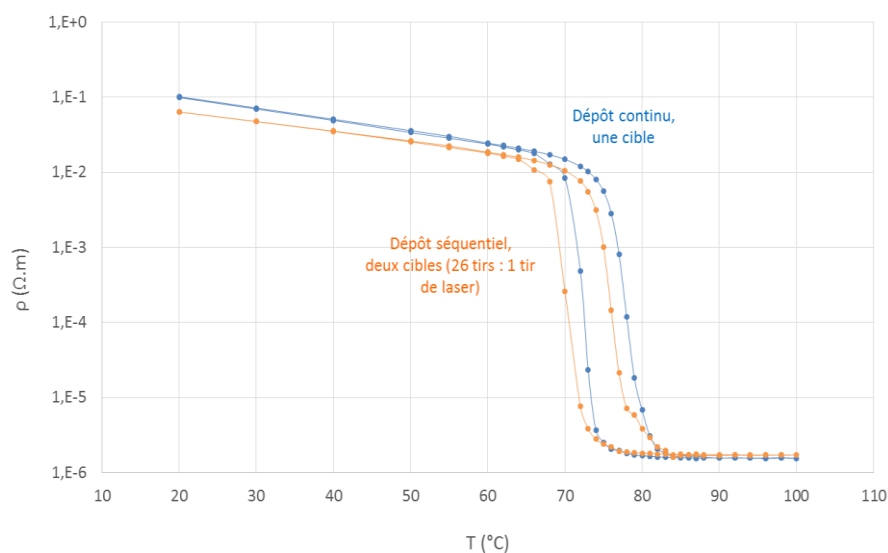


Figure IV.2 : Mesures de résistivité des échantillons de VO_2 réalisé en utilisant une et deux cibles de vanadium.

Cette figure montre qu'un dépôt continu en utilisant une seule cible présente une température de transition plus élevée que celle du dépôt effectué séquentiellement en utilisant deux cibles de vanadium et en effectuant 26 tirs sur l'une et 1 tir sur l'autre. La dynamique de transition est quant à elle quasiment inchangée avec des états métallique et semi-conducteur identiques.

Ce résultat nous a conduits à réaliser une comparaison de l'effet du nombre de tirs laser sur chacune des deux cibles de vanadium. Les résultats sont compilés sur la figure IV.3.

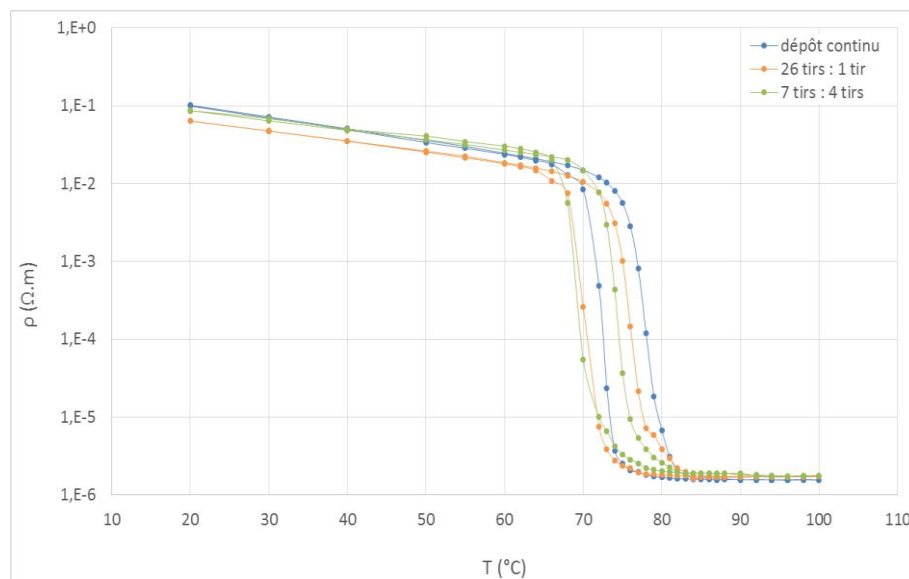


Figure IV.3 : Mesures de résistivité des échantillons de VO₂ réalisés en utilisant une et deux cibles de vanadium en variant le nombre de tirs de laser sur chaque cible.

Il est donc clair que la température de transition varie en fonction du nombre de tirs laser réalisés respectivement sur les deux cibles de vanadium. La température de transition diminue avec l'utilisation de la séquence de dopage de 78°C pour une seule cible à 74°C lors du dépôt réalisé avec 7 tirs laser sur la première cible et 4 tirs sur la deuxième. Nous attribuons ce comportement au procédé, sans toutefois en comprendre précisément la raison. Le fait de changer de cible et donc d'avoir un temps de transition entre les tirs laser sur la première et la deuxième cible a pour conséquence une modification du comportement du film.

I.4. Calcul du pourcentage de chrome dans les films

Dans le but de réaliser des films de V_(1-x)Cr_xO₂ avec différents pourcentages de chrome, nous sommes tout d'abord attachés à estimer par un calcul simple le pourcentage atomique de chrome dans chaque film.

I.4.1. Dépôt à partir d'une cible de chrome

La détermination du pourcentage atomique de chrome dans les films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ nécessite la réalisation d'un dépôt de VO_2 non dopé et d'un dépôt d'oxyde de chrome dans nos conditions optimales de synthèse du VO_2 afin de déterminer le taux de dépôt de chacun des deux oxydes.

Il est nécessaire de déterminer tout d'abord la nature du film obtenu à partir d'une cible de chrome dans nos conditions expérimentales (température de dépôt de $700^\circ C$, pression d' O_2 de $2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar, fluence de laser de $3 J/cm^2$ et refroidissement sous pression statique de $2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar). Pour cela, nous avons effectué des analyses par diffraction de rayons X (DRX) comme le montre la figure IV.4.

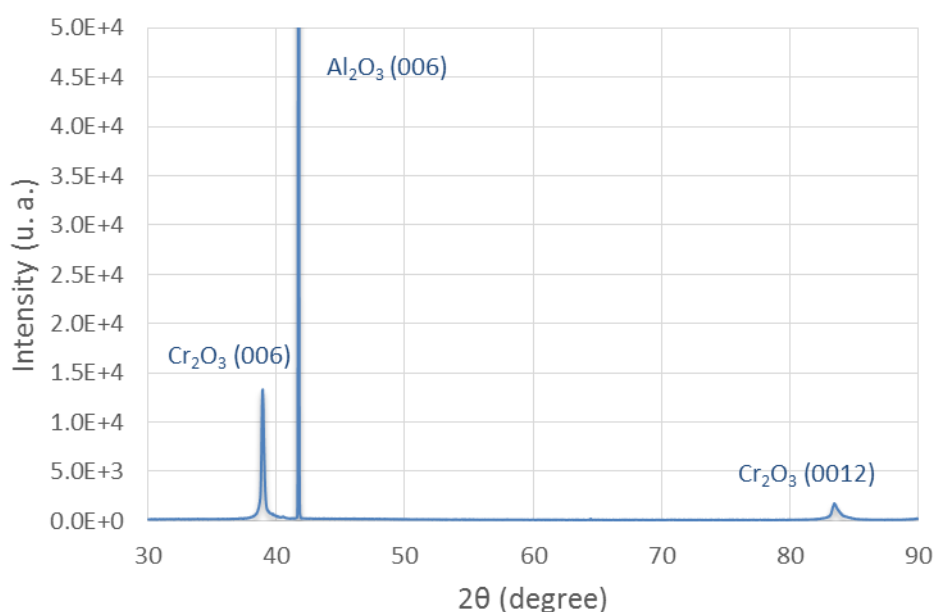


Figure IV.4 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'oxyde de chrome déposé sur substrat saphir c à partir d'une cible de chrome dans les mêmes conditions de dépôt que celles optimisées pour le VO_2 pur.

Cette figure montre que, pour les conditions de dépôts utilisées, le dépôt est de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 mono-orienté comme en atteste la présence des raies (006) située à $38,92^\circ$ et (00 12) située à $83,79^\circ$ (fiche JCPDS numéro 04-002-5942).

Afin de finaliser l'identification de la nature de l'oxyde de chrome, nous avons réalisé une mesure par spectroscopie à photoélectrons induite par rayons X (XPS), présentée sur la figure IV.5.

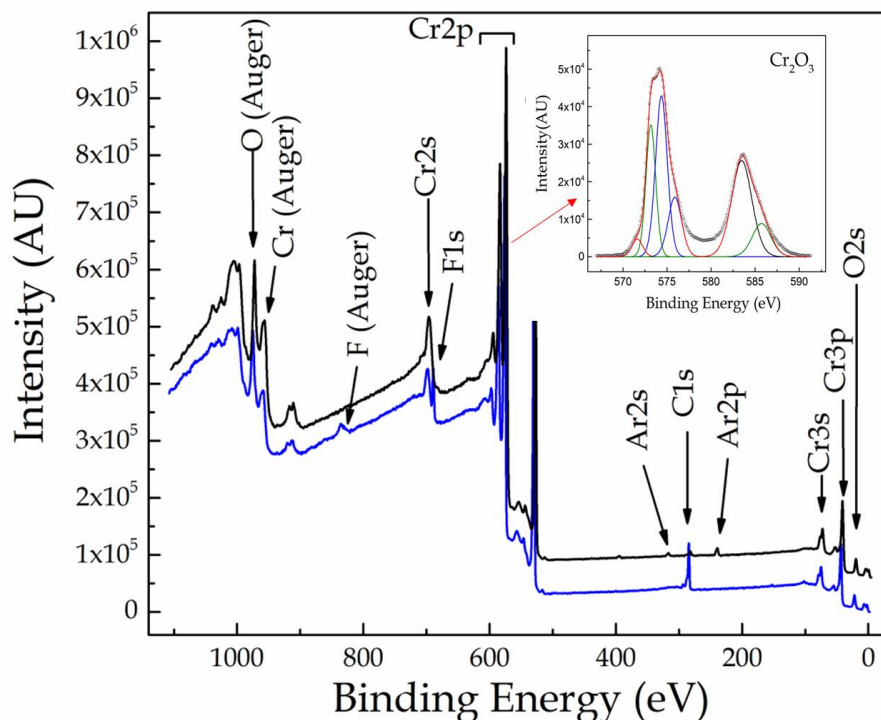


Figure IV.5 : Spectre XPS de l'échantillon d'oxyde de chrome. La courbe bleue correspond au spectre brut et la courbe noire correspond au spectre obtenu après décapage ionique du film avec un faisceau d' Ar^+ sur une surface de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ pendant une minute avec une tension d'accélération de 2 kV afin de s'affranchir des contaminations de la surface. L'insert montre la décomposition du pic correspondant au Cr 2p.

Comme attendu, le spectre XPS met en évidence la présence de l'ion Cr (III) caractéristique de la signature de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . La décomposition des pics Cr2p met en évidence la présence de plusieurs pics élémentaires à 575,8 ; 576,7 ; 577,5 ; 578,4 et 579 eV, qui sont en accord avec la littérature [5]. Ces pics traduisent un phénomène particulier spécifique aux oxydes des métaux de transition que l'on appelle « multiplet splitting ». La présence d'électrons non appariés dans le niveau de valence donne accès à plusieurs états finaux suite à un couplage entre les électrons de valence non appariés et l'électron de cœur issu de la photoémission [5], [6], [7]. Ce phénomène a été décrit dans le paragraphe III.5 du deuxième chapitre.

I.4.2. Estimation du taux de dopage

Lorsque la nature des deux oxydes déposés à partir de cibles de vanadium et chrome est déterminée, connaissant la durée du dépôt et le taux de répétition du laser pour réaliser les films, le taux de dopage atomique peut être estimé.

Le taux de dépôt correspondant à l'épaisseur déposée par tir laser est calculé à partir des épaisseurs de chaque dépôt (VO_2 et Cr_2O_3) déterminées par ellipsométrie (et par profilométrie), et du nombre de tirs laser total sur chaque cible, selon l'équation IV.1.

$$\text{Epaisseur déposée par tir (ou taux de dépôt)} = \frac{\text{épaisseur du film}}{\text{nombre total de tirs}} \quad (\text{Equation IV.1})$$

Où le nombre total de tirs effectués sur chaque cible (V et Cr) pendant la durée de dépôt est déterminé par l'équation suivante :

$$\text{Nombre de tirs} = \text{durée du dépôt (en s)} \times \text{Taux de répétition du laser (10 Hz)} \quad (\text{Equation IV.2})$$

Sachant que le volume déposé par tir laser est :

$$\text{Volume déposé par tir} = \text{surface du substrat (ici } 10\text{mm}^2) \times \text{épaisseur déposée par tir} \quad (\text{Equation IV.3})$$

La masse déposée par tir sera déterminée à partir des densités de VO_2 et de Cr_2O_3 trouvées dans la littérature respectivement égales à 4,666 et 5,227, selon :

$$\text{Masse déposée par tir} = \text{volume déposé par tir} \times \text{densité de l'oxyde} \quad (\text{Equation IV.4})$$

Afin de déterminer le nombre d'atomes de vanadium et de chrome déposés par tir, il est nécessaire auparavant de calculer le nombre de « motifs » de VO_2 et de Cr_2O_3 déposés par tir. Il sera ensuite multiplié par le nombre d'atomes de V (ie 1) et Cr (ie 2) dans un motif de VO_2 et Cr_2O_3 respectivement (en supposant les oxydes comme purs et parfaitement stœchiométriques).

Ce nombre de motifs est déterminé par les relations suivantes :

$$\text{Nombre de motifs de } \text{VO}_2 = \frac{\text{masse déposée par tir}}{\text{masse d'un motif de } \text{VO}_2} \quad (\text{Equation IV.5})$$

$$\text{Nombre de motifs de Cr}_2\text{O}_3 = \frac{\text{masse déposée par tir}}{\text{masse d'un motif de Cr}_2\text{O}_3} \quad (\text{Equation IV.6})$$

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

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

$$n_{\text{V}} = 1 \times \text{nombre de motifs de VO}_2 \quad (\text{Equation IV.7})$$

$$n_{\text{Cr}} = 2 \times \text{nombre de motifs de Cr}_2\text{O}_3 \quad (\text{Equation IV.8})$$

Et connaissant le nombre de tirs sur chaque cible pour faire une boucle lors du dépôt de VO_2 dopé au chrome (m tirs sur la cible de V et n tirs sur la cible de Cr), les pourcentages de V et de Cr dans le film sont calculés à l'aide des relations (IV.9) et (IV.10).

$$\% \text{ V} = \frac{n_{\text{V}} \times m \text{ tirs}}{(n_{\text{V}} \times m \text{ tirs}) + (n_{\text{Cr}} \times n \text{ tirs})} \quad (\text{Equation IV.9})$$

$$\% \text{ Cr} = \frac{n_{\text{Cr}} \times n \text{ tirs}}{(n_{\text{V}} \times m \text{ tirs}) + (n_{\text{Cr}} \times n \text{ tirs})} \quad (\text{Equation IV.10})$$

Des mesures par XPS sur deux de nos échantillons (figure IV.6) ont été effectuées afin de comparer les taux de dopage issus du calcul et de la mesure.

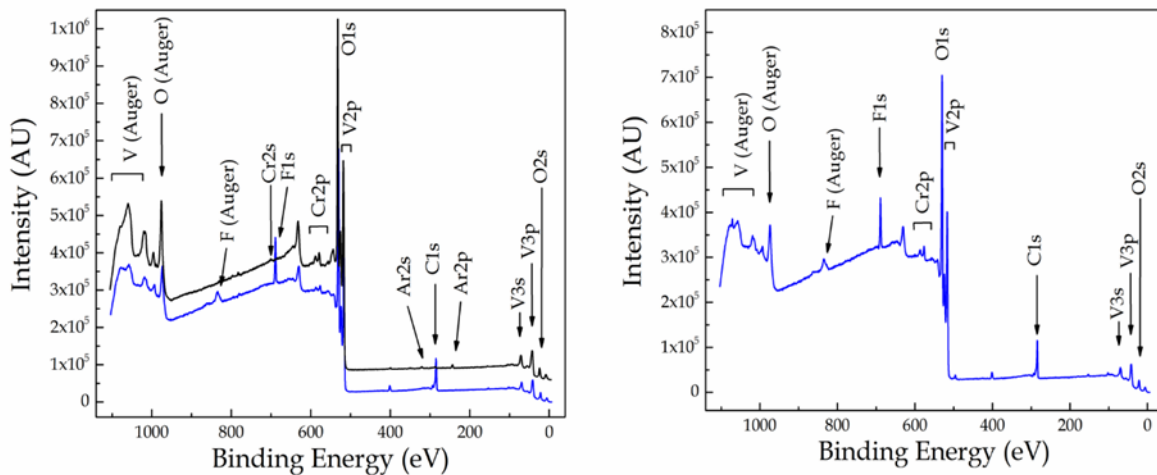


Figure IV.6 : Spectres XPS des échantillons (a) $V_{0,96}Cr_{0,04}O_2$ avant (courbe bleue) et après décapage de la surface de l'échantillon (courbe noire), et (b) $V_{0,93}Cr_{0,07}O_2$ avant décapage.

Les dopages des deux échantillons déterminés par le calcul et par analyse XPS sont comparés sur le tableau suivant.

ECHANTILLON	% Cr déterminé par le calcul	% Cr déterminé par XPS
1	$4,0 \pm 0,2\%$	$2,4 \pm 0,9\%$
2	$7,0 \pm 0,5\%$	$4 \pm 2\%$

Tableau IV.2 : Pourcentage de chrome déterminé par le calcul et l'analyse par XPS

Les pourcentages de chrome en surface pour les deux films déduits de la mesure sont un peu plus faibles que ceux calculés. Bien que ces mesures possèdent une incertitude importante, elles nous permettent de vérifier que l'évaluation à partir des taux de dépôt n'est pas irréaliste. Dans la suite de ce manuscrit, et afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux, toutes les compositions des films seront données en considérant les pourcentages déterminés par le calcul.

II. Caractérisations morphologiques des couches de VO_2 dopé au chrome

Cette deuxième partie de chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés morphologiques des couches de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$. Tout d'abord une comparaison de l'aspect visuel et par microscopie optique sera détaillée, ensuite nous aborderons les propriétés des films, en termes de rugosité et de tailles de grains, déterminées par microscopie à force atomique.

II.1. Caractérisations morphologiques

Observés à l'œil nu, tous les films, d'épaisseur identiques, sont de couleur brune de plus en plus foncée lorsque la quantité de chrome augmente dans le film comme le montre la figure IV.7.

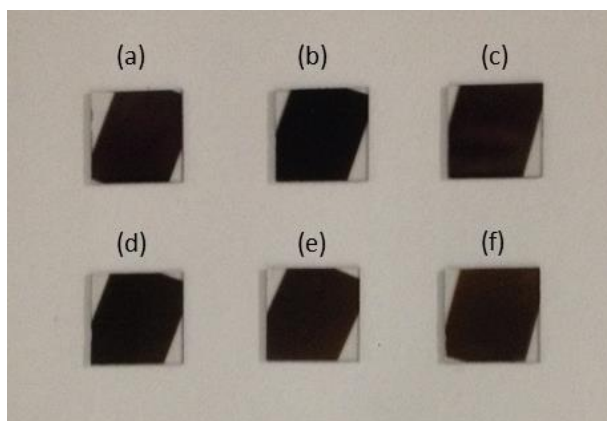


Figure IV.7 : Photographies des échantillons de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ avec $x = 0\%$, 1% , 4% , 7% , 11% et 17% de Cr d'une épaisseur de 110 nm

Nous pouvons donc nous attendre à une transmission optique à température ambiante plus faible pour les dépôts de VO_2 dopé au chrome, ce que l'on verra dans la partie des mesures de transmission optique.

Observés au microscope optique, tous les films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ présentent un état de surface relativement homogène sur toute la surface de l'échantillon d'une taille de 1 cm^2 .

II.2. Mesures par microscopie à force atomique

Des analyses par microscopie à force atomique (AFM) des films montrent des surfaces granulaires avec de faibles rugosités (figure IV.8).

La taille de grains semble être de plus en plus grande lorsque la concentration en chrome augmente.

Il apparait que pour les échantillons purs ou avec de faibles pourcentages de chrome inférieurs à 4 %, il y a des grains de différentes tailles, essentiellement un mélange de grains de petite (100-150 nm) et grande tailles (200-250 nm). En revanche, les films dopés à des quantités de chrome plus élevées, présentent des grains plus homogènes, de forme allongée et de plus grande taille allant de 200 à 250 nm. A titre d'exemple, la figure IV.9 montre une comparaison d'un profil en z de couches de 110 nm d'épaisseur de VO₂ non dopé et de VO₂ dopé à 17 % de chrome.

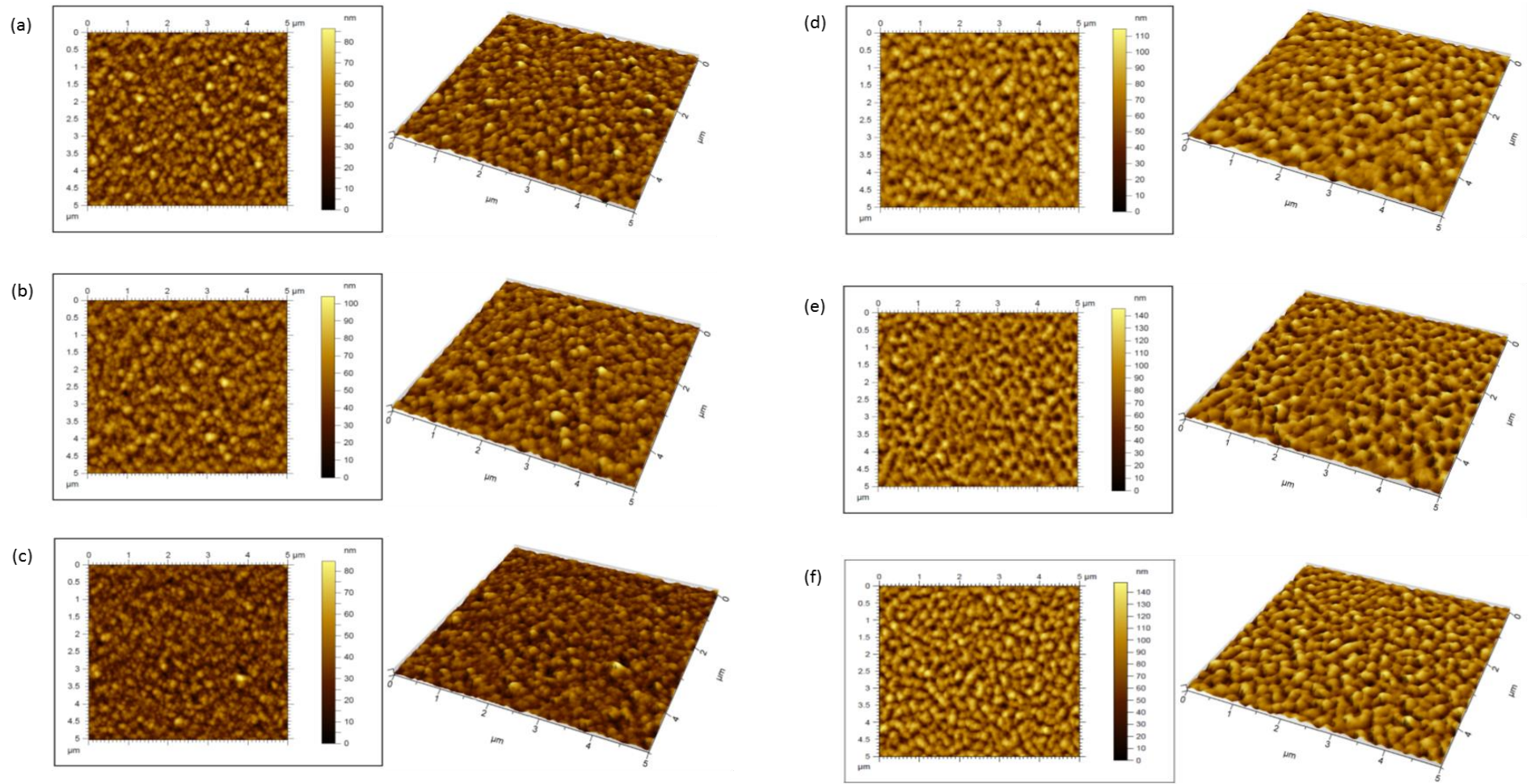


Figure IV.8 : Images AFM réalisées sur les échantillons de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ avec des pourcentages de dopage x de (a) 0 %, (b) 1 %, (c) 4 %, (d) 7 %, (e) 11 % et (f) 17 % de chrome.

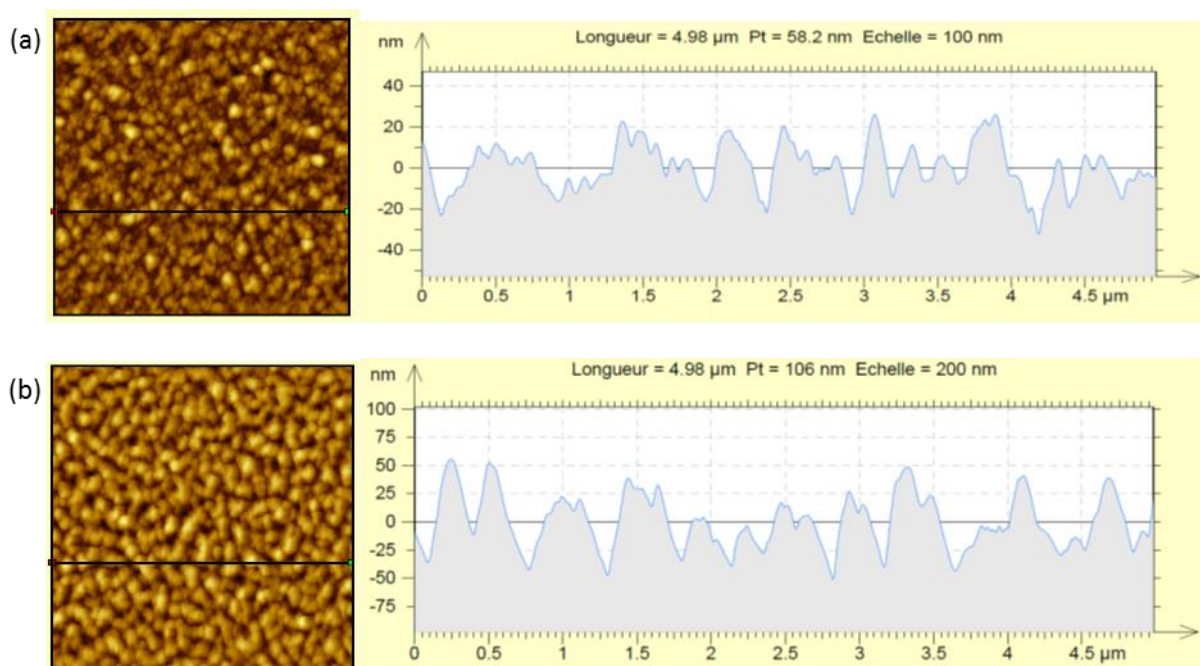


Figure IV.9 : Images AFM d'une taille de 5 x 5 μm^2 et profils en z des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ avec (a) 0% et (b) 17% de chrome d'épaisseur de 110 nm.

Il est donc clair que les deux profils en z ne sont pas similaires. En effet, l'échantillon dopé à 17% de chrome présente un profil plus régulier que celui du film de VO_2 pur. Cela est dû, comme nous l'avons évoqué précédemment à la différence de la morphologie des deux échantillons. De plus, les grains de l'échantillon dopé à 17% décrivent des « reliefs » plus importants que pour le film non dopé (environ 50 nm pour le film dopé et 20 à 25 nm pour le film non dopé).

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette croissance de grains différente dans les deux cas. D'une part, du fait du procédé de dopage par ablation laser multicibles, il est nécessaire de faire tourner le porte-cible afin de placer la cible sous le faisceau laser, le délai (environ 5 secondes) pendant lequel le substrat n'est plus soumis au panache plasma peut favoriser des phénomènes de migration des espèces, de coalescence et de croissance des grains. Ceci engendre, de plus, une durée totale de dépôt de plus en plus importante en fonction du taux de dopage. Par exemple, la durée de dépôt pour l'échantillon de VO_2 pur est beaucoup plus courte, de l'ordre de 12 minutes, que pour l'échantillon dopé à 17% ($V_{0.83}Cr_{0.17}O_2$) où elle est de 120 minutes. D'autre part, il ne faut pas négliger l'effet lié à la présence de chrome dans le film qui pourrait modifier son mode de croissance (par modification des énergies superficielles et interfaciales).

En outre, la rugosité de surface est modifiée de façon importante lorsque le pourcentage de chrome dans le film varie, comme le montre la figure IV.10 présentant la rugosité moyenne de surface de 10 à 22 nm en fonction de la quantité de chrome, dans la gamme 0-17% de chrome dans le film pour une surface analysée de $5 \mu\text{m}^2$.

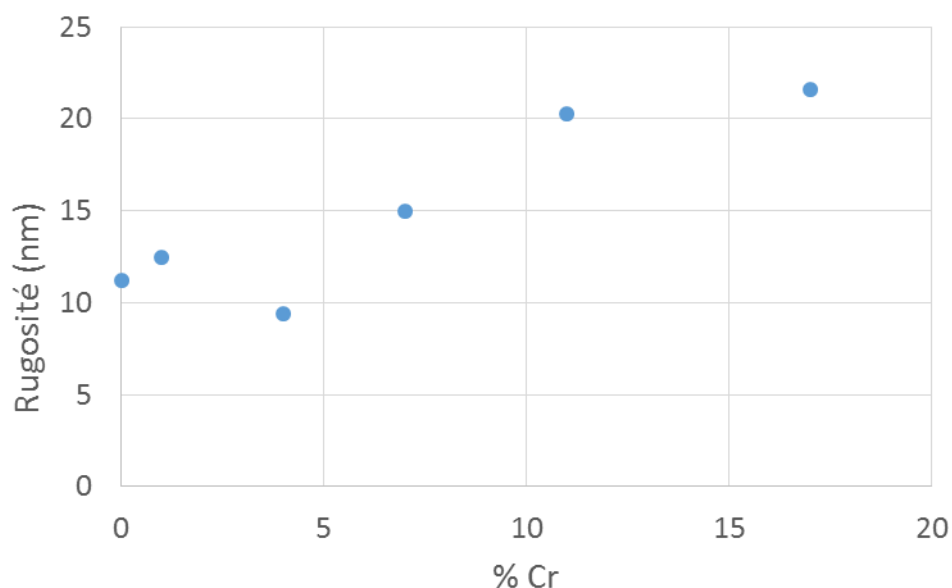


Figure IV.10 : Rugosité moyenne des surfaces des échantillons de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ de $5 \mu\text{m}^2$ en fonction de la quantité de chrome dans le film.

III. Caractérisations structurales par diffraction de rayons X

L'étude structurale par diffraction de rayons X en configuration θ - 2θ , concerne l'évolution des propriétés des films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ déposés sur des substrats de saphir c en fonction de la teneur en chrome dans le film. Pour tous les échantillons, la température de dépôt est identique, fixée à 700°C , la pression d' O_2 est de $2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar et l'épaisseur est de 110 nm comme nous l'avons précisé dans le Tableau IV.1.

III.1. Diffractogramme du film de VO₂ non dopé

Le diagramme de diffraction de rayons X de VO₂ non dopé est reporté sur la figure IV.11.

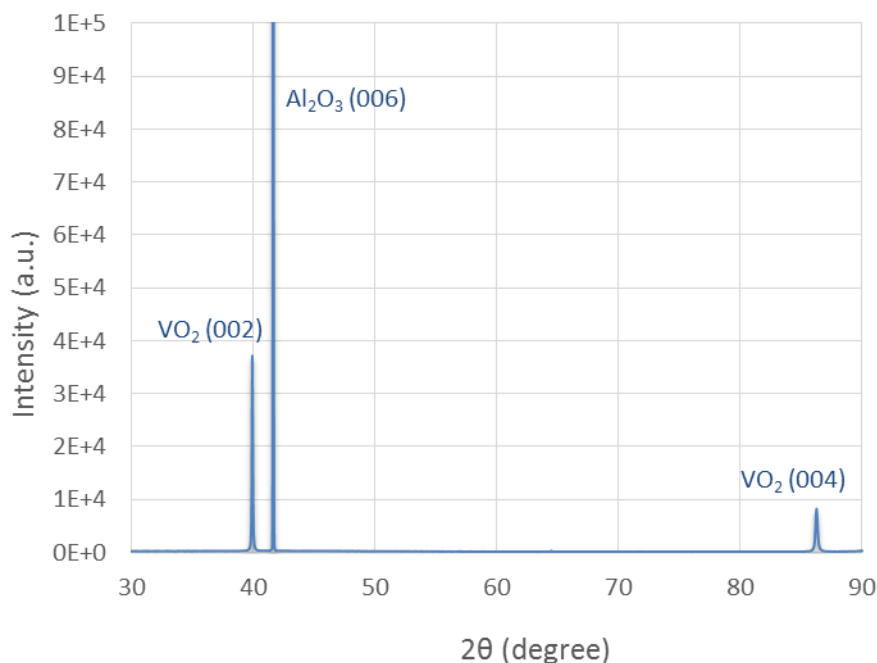


Figure IV.11 : Diagramme de diffraction de rayons X du film de VO₂ non dopé.

Ce diagramme de diffraction de rayons X met en évidence la présence d'un film de VO₂ mono-orienté suivant la famille des plans (002) dont la raie caractéristique est située à 39,99°. Le pic de diffraction (002) de VO₂ est accompagné uniquement du pic (004) à 86,3° et du pic de diffraction du substrat d'Al₂O₃ (006), attestant la bonne qualité cristalline du film.

Il est important de noter que la position du pic est légèrement différente de celle de la position « théorique » située à 39,76° (fiche JCPDS numéro 00-044-0252). Cette différence est engendrée par le désaccord de maille que l'on peut calculer à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{film}}}{a_{\text{Substrat}}} \times 100 \quad (\text{Equation IV.11})$$

Avec a_{substrat} est le paramètre de maille du substrat et a_{film} est le paramètre de maille du film.

Le désaccord de maille entre le substrat de saphir et le film de VO₂ est égale à -4,9 % avec $a_{\text{substrat}} = 4.7587 \text{ \AA}$ et $a_{\text{film}} = 4.5263 \text{ \AA}$.

III.2. Diffractogrammes des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$

Les échantillons de VO_2 dopé au chrome présentent des signatures proches de celle de l'échantillon de VO_2 non dopé. On retrouve en effet, pour chaque dopage, deux pics aux environs de $39,7$ à 40° (002) et de $85,7$ à $86,3^\circ$ (004). La position des pics de diffraction est différente en fonction de la teneur en chrome dans les films. Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de la position du pic de diffraction (002) des films en fonction du pourcentage de chrome des différents échantillons que nous superposons sur la figure IV.12. Tous les spectres ont été recalés en utilisant le pic de diffraction du substrat comme référence et le pic de VO_2 (002) normalisé à 1.

Les diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ mettent en évidence la présence d'une signature de VO_2 dont le pic caractéristique est de plus en plus décalé vers les petits angles par rapport à la position de diffraction du VO_2 non dopé comme le montre la figure IV.13 représentant la position du pic de diffraction en fonction du pourcentage de chrome dans le film.

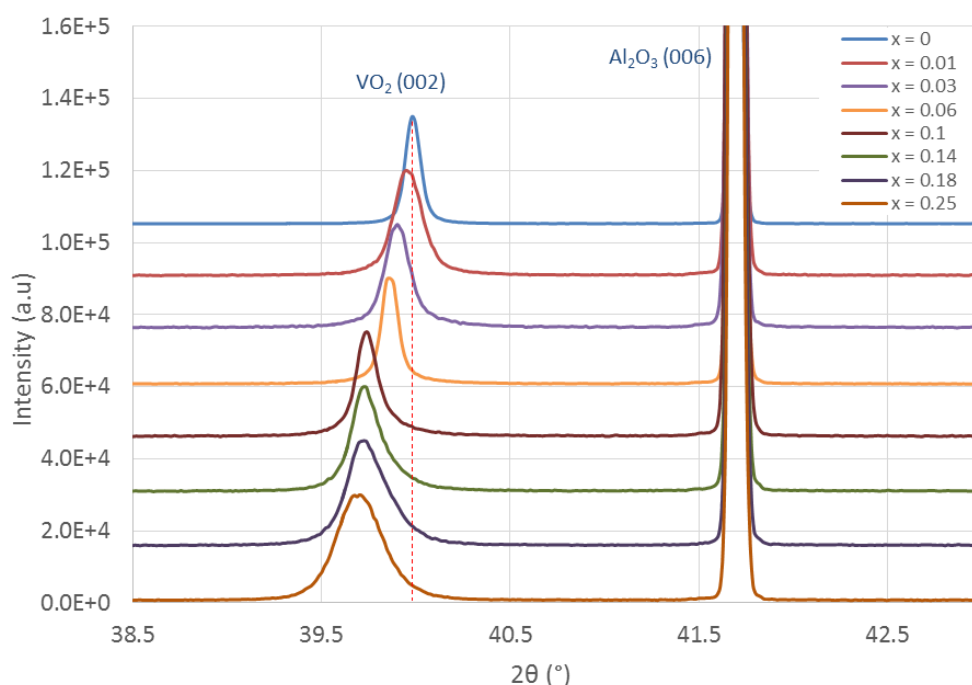


Figure IV.12 : Diagrammes de diffraction de rayons X de VO_2 dopé au chrome avec différents pourcentages de Cr.

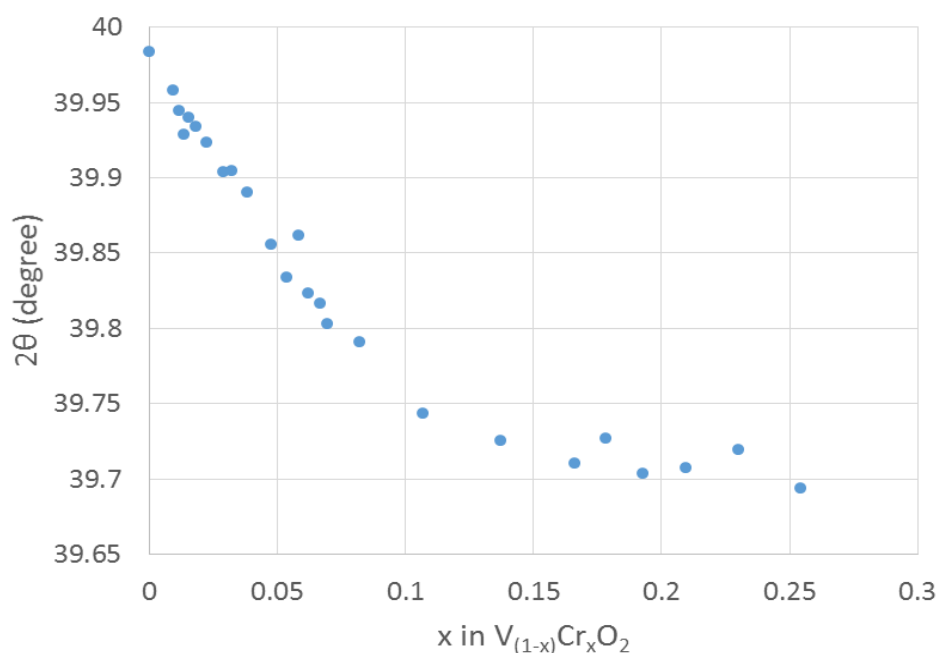


Figure IV.13 : Evolution de la position du pic de diffraction des rayons X en fonction du pourcentage de chrome dans le film.

Ce décalage [8] peut être dû à la modification des contraintes dans le matériau [9], [10] et donc la modification des paramètres de maille ou encore à l'apparition de nouvelles phases de VO_2 sous l'effet du dopage au chrome (phase M2, M3 et M4) [11] [12]. Cette dernière possibilité n'est pas directement vérifiable par cette technique d'analyse du fait de la variation de la position du pic de diffraction de rayons X due aux contraintes présentes dans le film. En revanche, une analyse par spectroscopie Raman présentée en paragraphe IV de ce chapitre permettra de déterminer la nature des phases présentes dans les films.

Il est important de noter qu'aucune signature autre que celle de VO_2 n'apparaît pour les échantillons dopés jusqu'à environ 21 % de chrome. A partir de ce pourcentage de chrome dans le film, un pic de DRX à $2\theta = 36,35^\circ$ commence à apparaître comme le montre la figure IV.14 pour l'échantillon $V_{0,75}Cr_{0,25}O_2$.

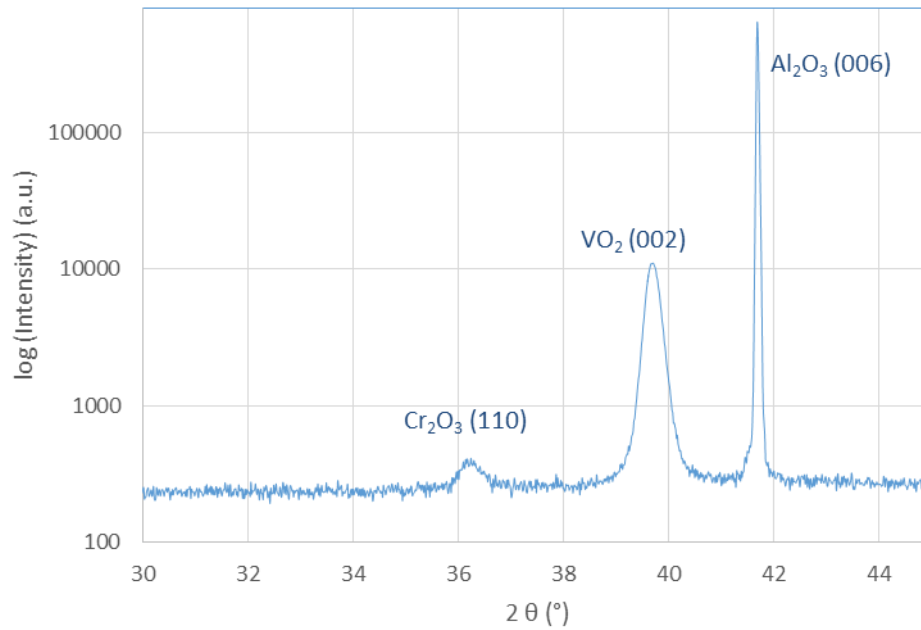


Figure IV.14 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon $V_{0,75}Cr_{0,25}O_2$

Ce pic de diffraction est attribué à l'oxyde de chrome Cr_2O_3 orienté (110). L'intensité de ce pic augmente avec la quantité de chrome. La quantité de chrome est alors suffisamment importante pour qu'il commence à se former une phase cristallisée séparée dans le film.

III.3. Evolution du paramètre de maille des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$

Afin de suivre l'évolution des contraintes dans le film, nous avons calculé le paramètre de maille c en fonction du dopage au chrome à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (\text{Equation IV.12})$$

Le paramètre c a été calculé en utilisant l'angle β égal à $122,602^\circ$ issu de la fiche JCPDS numéro 00-044-0252. Son évolution est reportée en fonction du taux de dopage au chrome sur la figure IV.15.

Il n'est pas possible de suivre l'évolution des paramètres a et b de la maille de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ du fait de l'absence d'orientations (hkl) avec h et k non nuls.

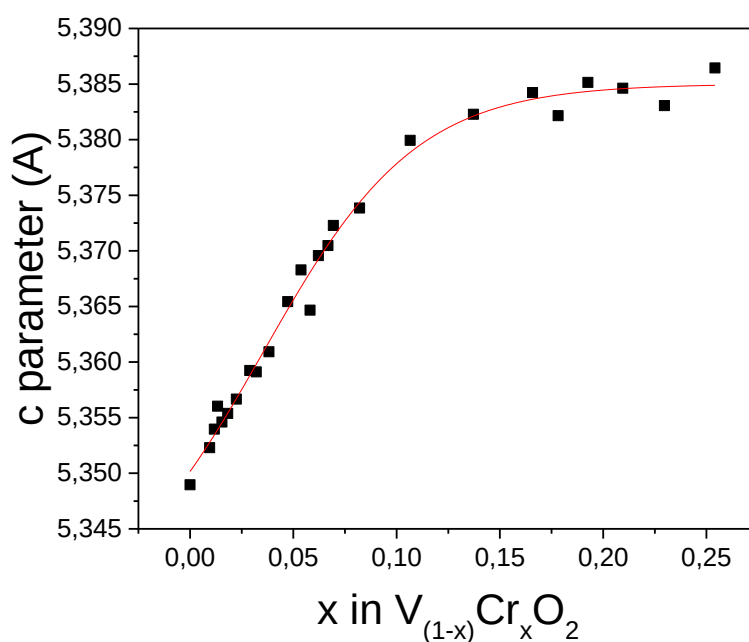


Figure IV.15 : Evolution du paramètre de maille c en fonction du dopage au chrome.

La valeur du paramètre c pour l'échantillon de VO_2 non dopé est de 5,35 Å, plus faible que la valeur de c du matériau massif (5,3825 Å). Le film est soumis à des contraintes qui sont modifiées par le dopage au chrome. Le paramètre c augmente en effet jusqu'à environ 5,38 Å, valeur atteinte pour l'échantillon dopé à 13 %. Au-delà de ce dopage, c reste quasiment constant, proche de sa valeur dans le matériau massif. Cette évolution montre que le dopage modifie les contraintes dans les films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$.

III.4. Diffraction des rayons X en température – Evolution des phases au cours de la transition

Des mesures de DRX en température ont été effectuées en allant de la température ambiante jusqu'à 100°C voire 200°C dans certains cas afin de mettre en évidence la transition structurale de la phase monoclinique (M) à la phase quadratique (R). La figure suivante IV.17 montre l'évolution du diagramme de diffraction de rayons X du film de VO_2 non dopé en fonction de la température de la mesure.

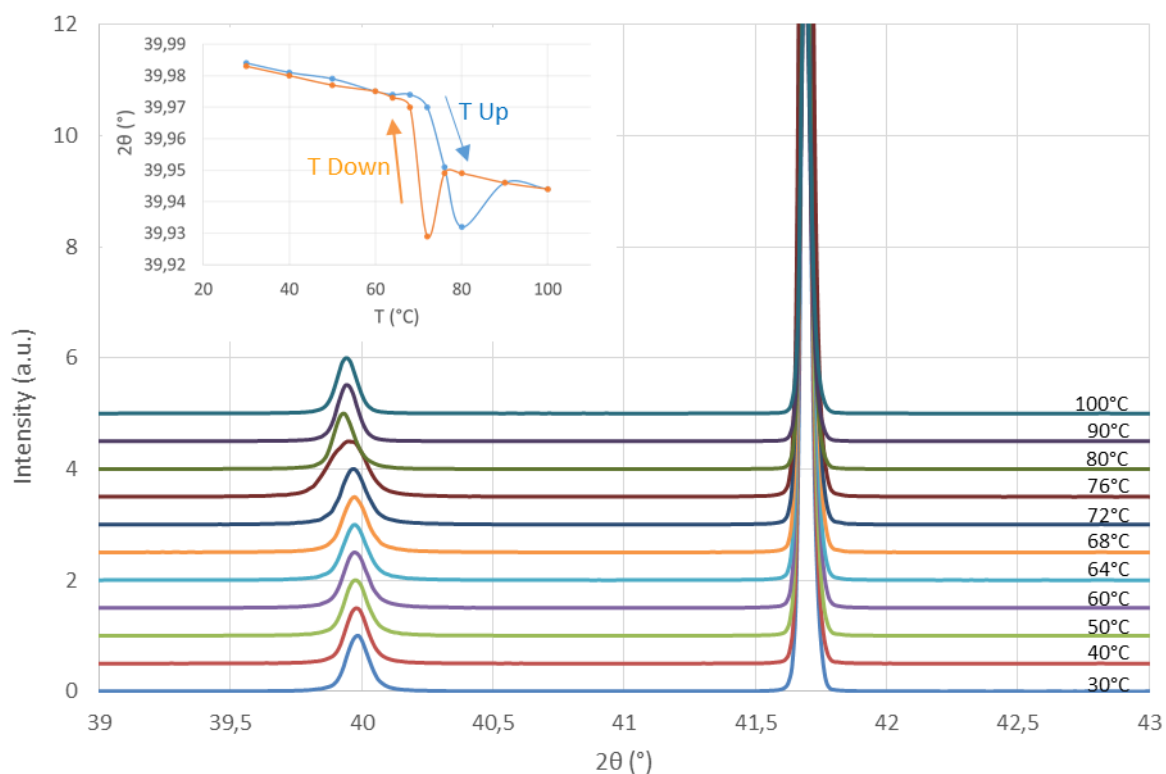


Figure IV.16 : Diagrammes de diffraction de rayons X du film de VO₂ non dopé mesurés à différentes températures. L'insert représente la position du pic de diffraction caractéristique du film en fonction de la température de la mesure en montée (courbe bleue) et en descente (courbe orange).

Comme précédemment, tous les diagrammes de diffraction ont été normalisés et recalés par rapport au pic de diffraction du substrat.

La position du pic de VO₂ (002) varie avec la température marquant la transition structurale du film. En effet, à 30°C le pic est situé à $2\theta = 39,99^\circ$ (phase M1) tandis qu'à 100°C, il est à $39,94^\circ$ (phase R). Sakai et coll. [13], [14] ont effectué des mesures par DRX sur des films de VO₂ déposés par pulvérisation magnétron sur substrats de verre et de silicium, montrant également la variation de la position du pic de diffraction du film en fonction de la température jusqu'à transition complète à l'état métallique.

Étant donné que le pic théorique de diffraction de la phase métallique de VO₂ pur se trouve à $39,54^\circ$ (fiche JCPDS numéro 04-008-7668) pour le matériau massif, nous pouvons dire que, comme dans le cas à basse température, le film est aussi contraint à haute température avec un désaccord de maille d'une valeur de - 4.29 % (cette valeur est donnée en considérant le

paramètre de maille a de VO_2 à haute température égal à 4.5546 Å comme indiqué dans la fiche JCPDS référencée précédemment).

Le pic de diffraction de VO_2 correspondant à la mesure à 76°C est plus large que les autres pics. Il apparaît, sur l'insert de la figure IV.16, qu'à 80°C lors de la montée en température (courbe bleue) et à 72°C lors de la descente en température (courbe orange), la position du pic décroît puis augmente légèrement pour des températures plus élevées. L'hypothèse donnée pour expliquer ces phénomènes est qu'avant la transition du film vers la phase R, une (ou plusieurs autres) phase isolante apparaît sous l'effet des contraintes dans le film associées à l'effet de la température. En effet, de nombreux auteurs [15] [8], [16], [17], [18]... ont montré que suivant les contraintes induites dans le matériau, ce dernier peut se présenter sous différentes phases isolantes (M1, M2 et M3).

En procédant de la même manière que pour le film de VO_2 pur, nous avons tracé l'évolution de la position des pics de diffraction des autres échantillons en fonction de la température au cours de la transition isolant-métal sur la figure IV.17.

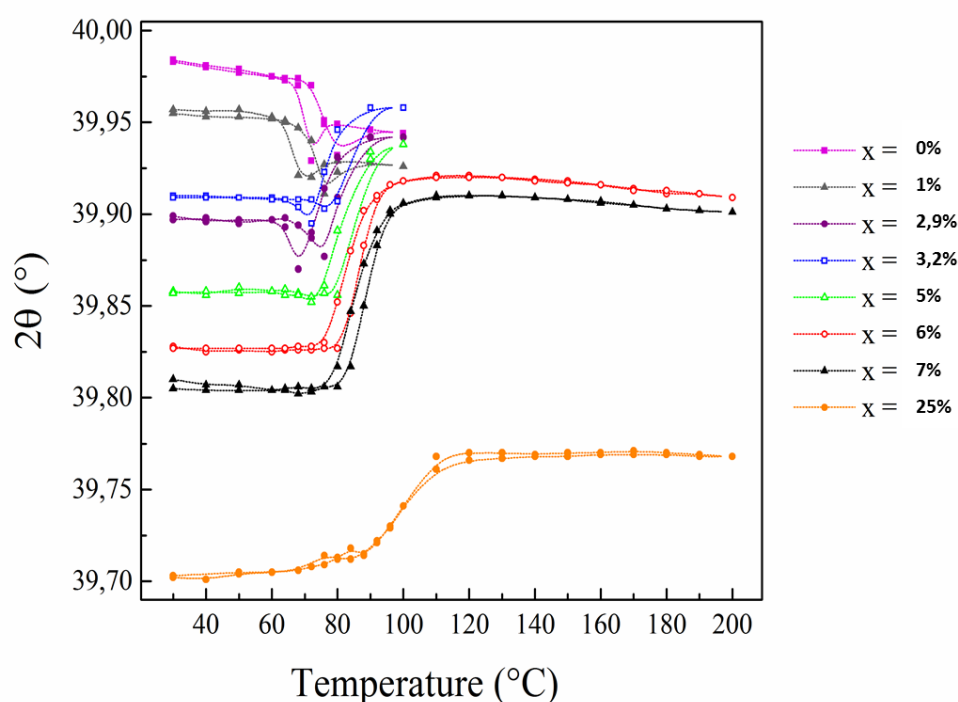


Figure IV.17 : Evolution au cours de la transition MIT de la position du pic de diffraction (002) des films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ en fonction du taux de dopage.

A basse température (de 30 à 60°C), la position du pic est déplacée vers les petits angles lorsque le taux de dopage au chrome augmente (voir figure IV.13).

Les quatre premiers échantillons les moins dopés, à savoir les échantillons dopés à 0%, 1%, 2,9% et 3,2% en chrome ont un comportement particulier. En effet, la position du pic de diffraction présente un minimum à une température donnée (80°C pour le film non dopé, 76°C pour les films à 1%, 2,9% et 3,2% ; températures issues de la mesure en montée en température). Comme pour le film non dopé, cela peut être expliqué par la transition d'une phase isolante à une autre avant de passer à la phase métallique, ce qui sera montré à partir des analyses par spectroscopie Raman en fonction de la température (paragraphe IV).

Dans le but de déterminer les différentes phases présentes dans le film de VO₂ en fonction de la température, nous avons effectué une décomposition du pic de diffraction des rayons X de la mesure à 76°C (mesure en montée en température) à l'aide du logiciel Peakoc. Nous avons utilisé une fonction gaussienne en fixant comme positions de référence celle du pic de l'échantillon à température ambiante pour la phase M1 et celle du pic à 100°C pour la phase R, qui valent 39,99° et 39,94° respectivement. Le résultat est donné sur la figure IV.18.

Les courbes bleues représentent les deux composantes (composante de la phase M1 et de la phase R) et la courbe rouge représente la somme des deux composantes indiquant le résultat du fit, en regard des points de la courbe expérimentale.

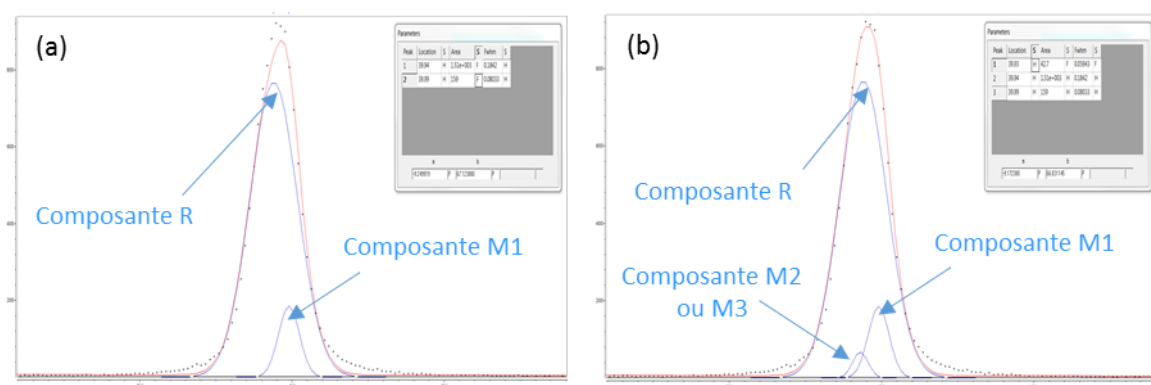


Figure IV.18 : Fit par une fonction Gaussienne de la raie (002) du film de VO₂ à 76°C avec (a) seulement une composante (M1) pour la phase isolante et une composante pour la phase métallique et (b) deux composantes (M1 et M2 ou M3) pour la phase isolante et une composante pour la phase métallique.

Au vu des résultats, la simulation avec seulement une composante pour la phase isolante et une composante pour la phase métallique n'est pas suffisante pour simuler correctement le pic de diffraction du film de VO₂ à 76°C. Une autre composante doit être introduite dans la simulation afin d'en améliorer la qualité. La décomposition avec trois fonctions faisant intervenir cette « nouvelle » phase est présentée dans la figure IV.18 (b) et montre le bon accord entre résultats expérimentaux et simulation.

Afin de déterminer l'évolution des phases présentes dans le film au cours de la transition, une décomposition des pics de diffraction a été effectuée à toutes les températures. La proportion des phases présentes dans le film de VO₂ en fonction de la température est donc donnée sur la figure IV.19.

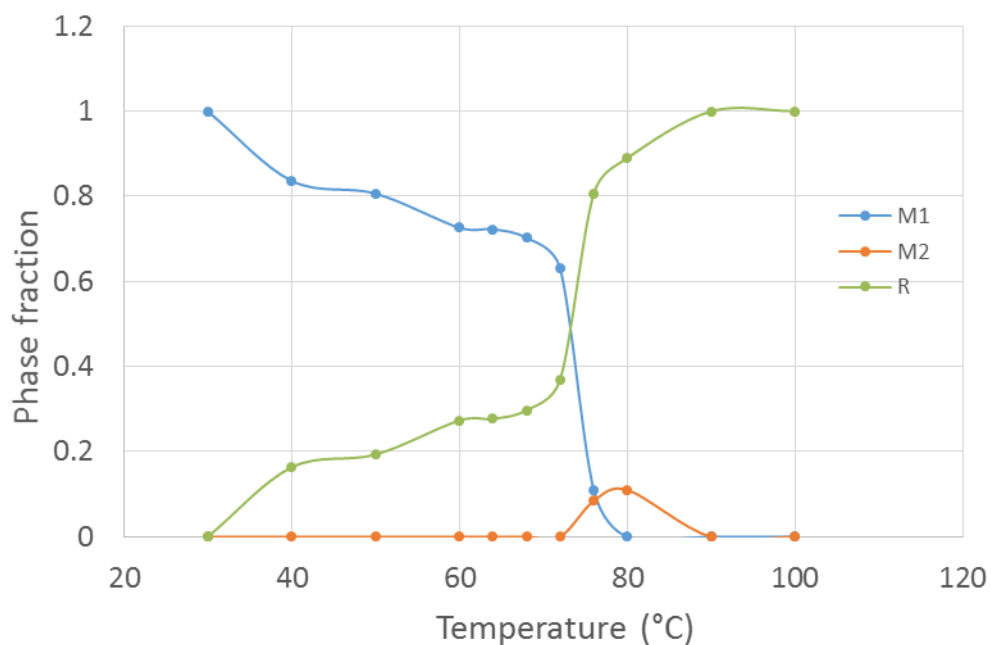


Figure IV.19 : Co-existence de phases à différentes températures pour l'échantillon VO₂ non dopé (mesure au cours de la montée en température).

L'échantillon passe donc progressivement de l'état isolant à l'état métallique définis par M1 et R respectivement. Cependant, une nouvelle phase (M2 ou M3) apparaît avant la transition complète vers la phase métallique. L'apparition de cette phase intermédiaire est due à la présence de contraintes dans le film comme suggéré par Pouget et coll. [15] et Sakai et coll. [13].

A partir des diagrammes de diffraction de rayons X, ont été estimées les températures de transition structurale des différents films (T_{SPT} pour Structural Phase Transition en anglais). Ces températures, données dans le tableau IV.3, ont été déterminées par la méthode de la dérivée première calculée sur la courbe de la mesure en montée en température.

Qté de Cr (%)	0	1	2,9	3,2	5	6	7	25
$T_{\text{SPT}} (^{\circ}\text{C}) \pm 2^{\circ}\text{C}$	75	76	75	78	85	87	89	101

Tableau IV.3 : Températures de transition structurale des films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

La température de transition structurale des films est quasiment constante pour des faibles dopages au chrome, puis elle augmente pour des dopages supérieurs à 3,2% pour atteindre 101°C pour le film dopé à 25% de chrome.

IV. Caractérisations par spectroscopie Raman des films de VO_2 dopé au chrome

IV.1. Analyses par spectroscopie Raman à température ambiante

Afin de tenter d'identifier plus précisément les différentes phases présentes dans les films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$, les échantillons ont été analysés par spectroscopie Raman. Les résultats de ces mesures sont donnés sur la figure IV.20. La résolution du spectre est de 6 cm^{-1} .

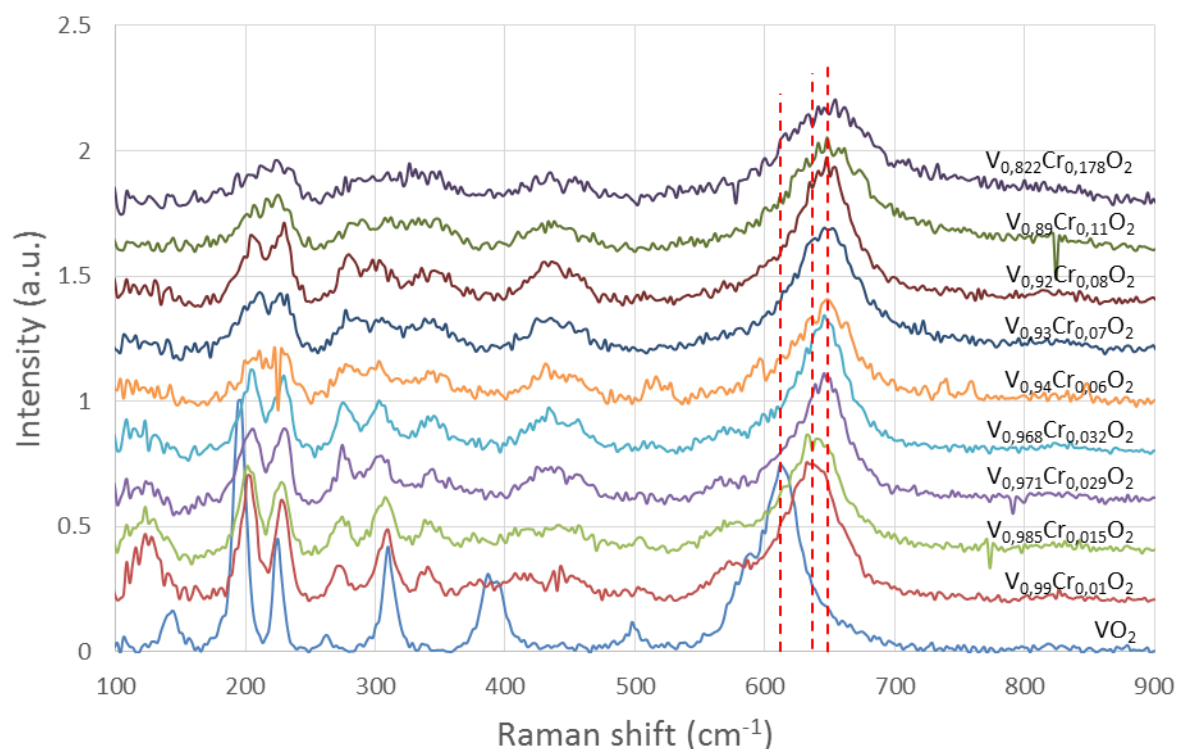


Figure IV.20 : Spectres Raman à température ambiante d'échantillons $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ de 110 nm d'épaisseur réalisés dans les mêmes conditions de dépôt (température : 700°C, pression d' O_2 : $2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Cette figure montre une signature qui varie en fonction de la quantité de chrome dans le film. Cependant certains échantillons possèdent des signatures Raman identiques, par exemple les échantillons $V_{0,99}Cr_{0,01}O_2$ et $V_{0,985}Cr_{0,015}O_2$, ont une signature différente des échantillons $V_{0,971}Cr_{0,029}O_2$ et $V_{0,968}Cr_{0,032}O_2$, différente du reste des échantillons, qui semblent avoir la même signature. Ainsi, pour plus de clarté, nous avons choisi d'effectuer une sélection des signatures différentes présentées sur la figure IV.21.

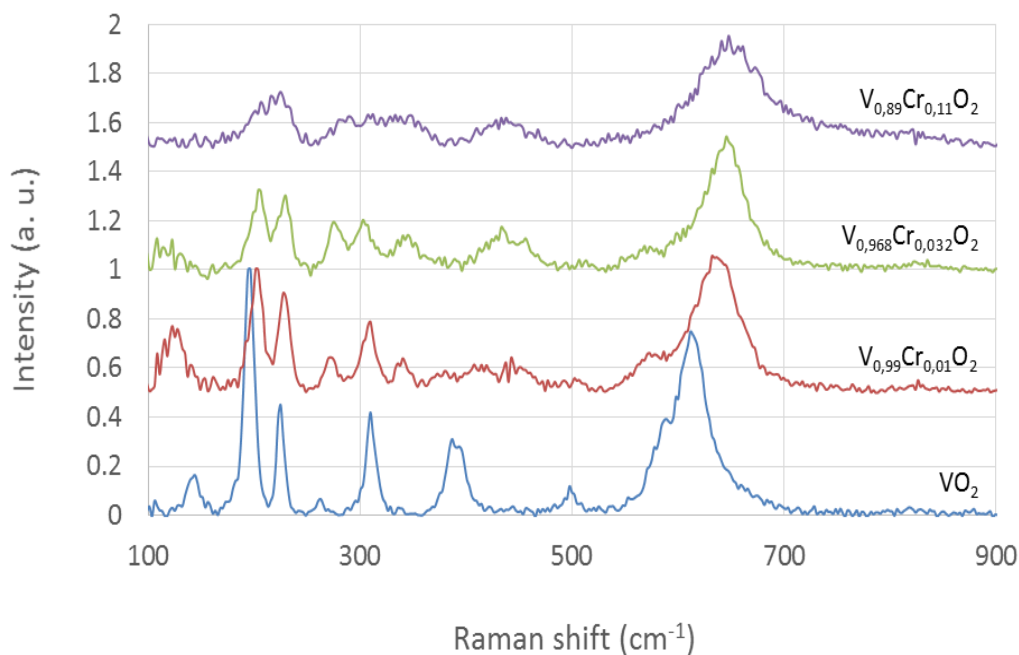


Figure IV.21 : Spectres Raman des échantillons de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ où $x = 0 ; 0,01 ; 0,032$ et $0,11$.

Ces quatre spectres sont caractéristiques des différentes signatures observées pour la totalité des échantillons.

Afin d'identifier la nature de la (ou des) phase(s) correspondante(s) à chaque film, nous avons effectué une décomposition du signal à l'aide de fonctions lorentziennes comme le montre, par exemple, la figure IV.22 pour le VO_2 non dopé.

Cet échantillon présente des pics à 195 et 225 cm^{-1} correspondant respectivement aux bandes ω_{V1} et ω_{V2} de la phase M1. Les pics situés à $261, 309, 389, 498, 584$ et 613 cm^{-1} correspondent quant à eux à la bande ω_0 [19].

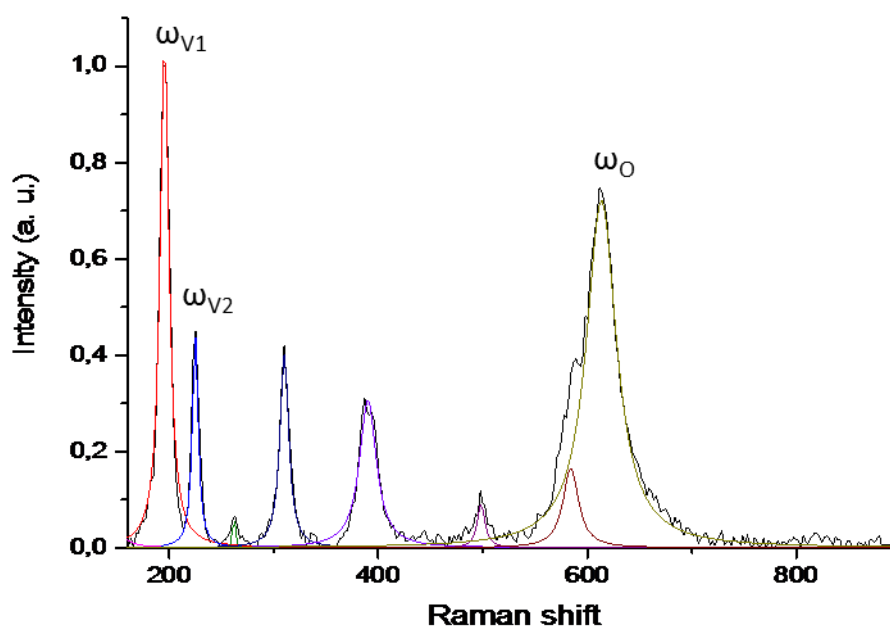


Figure IV.22 : Spectre Raman de l'échantillon de VO₂ non dopé avec un ajustement lorentzien de toutes les bandes Raman.

De la même manière que pour l'échantillon de VO₂ non dopé, des ajustements lorentziens des bandes ω_{V1} , ω_{V2} et ω_O caractéristiques de la transition structurale de VO₂ pour les échantillons dopés ont été effectués.

Les échantillons dopés par 1% et 1.5% de chrome montrent une signature différente de M1. En effet, cette signature est marquée par un décalage des bandes situées à 195 et 225 cm⁻¹ correspondant aux bandes ω_{V1} et ω_{V2} respectivement vers 202 et 228 cm⁻¹, et le dédoublement de celle située à 613 cm⁻¹ correspondant à la bande ω_O pour donner un pic à 572 cm⁻¹ et un autre à 636 cm⁻¹. D'après la littérature, en se référant aux travaux de J. M. Atkin [20], ces échantillons montrent une signature M3.

La signature des échantillons dopés de 6% à 25% de chrome (représentés par le spectre violet sur la figure IV.21) est différente des deux signatures M1 et M3 précédemment identifiées. Elle est caractérisée par un décalage de la bande ω_O vers 646 cm⁻¹. Cette signature peut être associée à la phase M2 [20], [21].

Enfin, les échantillons dopés à 2,9% et 3,2% de chrome (courbe verte) sont caractérisés par le déplacement de la bande ω_O à 645 cm⁻¹ accompagnée du pic à 572 cm⁻¹. Cette signature correspond à un mélange des deux phases M2 et M3.

Le tableau suivant montre la position des bandes Raman ω_{V1} , ω_{V2} et ω_0 des différents échantillons de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ ainsi que leurs signatures à température ambiante.

	ω_{V1}	ω_{V2}	ω_0	Signature
VO₂	195	225	613	M1
V_{0,99}Cr_{0,01}O₂	202	229	573 et 636	M3
V_{0,985}Cr_{0,015}O₂	202	227	572 et 638	M3
V_{0,971}Cr_{0,029}O₂	206	230	572 et 644	M3 + M2
V_{0,968}Cr_{0,032}O₂	204	230	574 et 645	M3 + M2
V_{0,94}Cr_{0,06}O₂	206	228	646	M2
V_{0,93}Cr_{0,07}O₂	206	227	645	M2
V_{0,92}Cr_{0,08}O₂	204	230	648	M2
V_{0,89}Cr_{0,11}O₂	205	225	650	M2
V_{0,82}Cr_{0,18}O₂	204	225	654	M2
V_{0,75}Cr_{0,25}O₂	204	225	648	M2

Tableau IV.4 : Positions des bandes Raman ω_{V1} , ω_{V2} et ω_0 et signatures des échantillons $V_{(1-x)}Cr_xO_2$,

La bande ω_{V1} se déplace de 195 cm^{-1} pour le VO₂ non dopé à une valeur moyenne de 204 cm^{-1} pour le reste des échantillons. En revanche la bande ω_{V2} reste quasiment invariante pour tous les échantillons. Ces deux bandes ne sont donc pas très sensibles au dopage et au changement de phases (M1, M2 et M3). Enfin, la bande ω_0 à 613 cm^{-1} (caractéristique de la phase M1 pour le VO₂ non dopé) se dédouble donnant un pic à 572 cm^{-1} et un autre dont la position varie de 636 cm^{-1} à 645 cm^{-1} pour les échantillons allant de 1 % à 3,2 % de chrome. Enfin, pour les échantillons ayant un pourcentage de chrome supérieur à 6 %, la position du pic se situe entre 645 et 654 cm^{-1} correspondant à la phase M2.

Dans la littérature [19], les pics caractéristiques de la phase M3 se situent à 572 cm^{-1} et 634 cm^{-1} et celui de la phase M2 se situe à 650 cm^{-1} . Etant donnée la résolution spectrale du dispositif de mesure égale à 6 cm^{-1} , nous pouvons affirmer avoir, pour l'échantillon VO₂ non dopé la seule phase M1, puis une transition claire de la phase M1 à la phase M3 pour les échantillons V_{0,99}Cr_{0,01}O₂ et V_{0,985}Cr_{0,015}O₂, un mélange de deux phases M3 et M2 pour les échantillons V_{0,971}Cr_{0,029}O₂ et V_{0,968}Cr_{0,032}O₂ et enfin une transition vers la phase M2 pour les échantillons à partir de V_{0,94}Cr_{0,06}O₂ et jusqu'à V_{0,75}Cr_{0,25}O₂.

En comparant nos résultats avec le diagramme de phase proposé par Marezio [11] et complété par Villeneuve et coll [12] (figure IV.23), dans le cas de matériaux massifs, il n'apparaît pas la phase M4 dans notre cas, à savoir celui de films minces déposés par PLD dans nos conditions expérimentales sur substrat de saphir c. La phase M2 est présente pour tous les échantillons à partir d'un pourcentage de 2,9 % et jusqu'à 25 % de chrome. Ceci peut peut-être s'expliquer par les contraintes présentes dans le film différentes de celles dans le matériau massif.

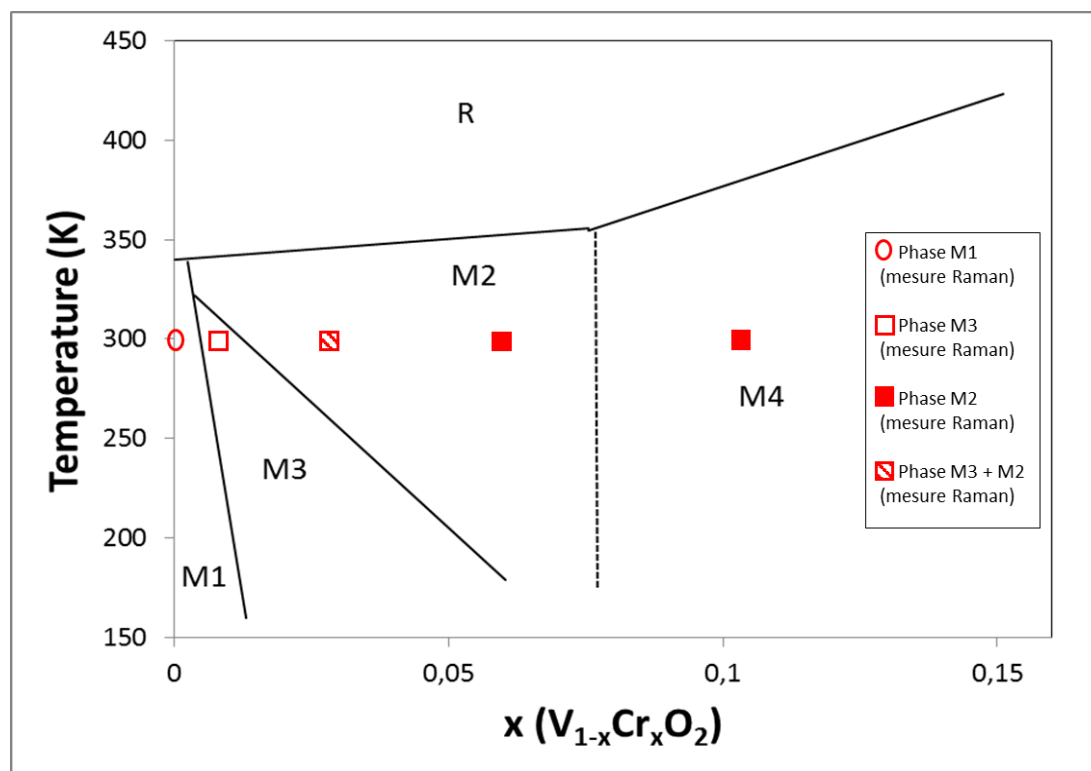


Figure IV.23 : Diagramme de phase de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ du matériau massif [12].

IV.2. Spectroscopie Raman : Mesures en température

Des mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées à différentes températures, allant de $-130^{\circ}C$ à $88^{\circ}C$. L'objectif est de suivre l'évolution de la structure des films en fonction de la température et donc vérifier si la transition structurale d'une phase isolante à une autre a bien lieu comme décrite dans le diagramme de phase de la figure IV.23 pour le matériau massif.

Cette mesure en température a été réalisée sur trois échantillons ; $V_{0,99}Cr_{0,01}O_2$, $V_{0,94}Cr_{0,06}O_2$ et $V_{0,89}Cr_{0,11}O_2$ de phase M3, M2 et M2 respectivement à température ambiante.

La figure IV.24 montre les spectres Raman des différentes mesures en fonction de la température.

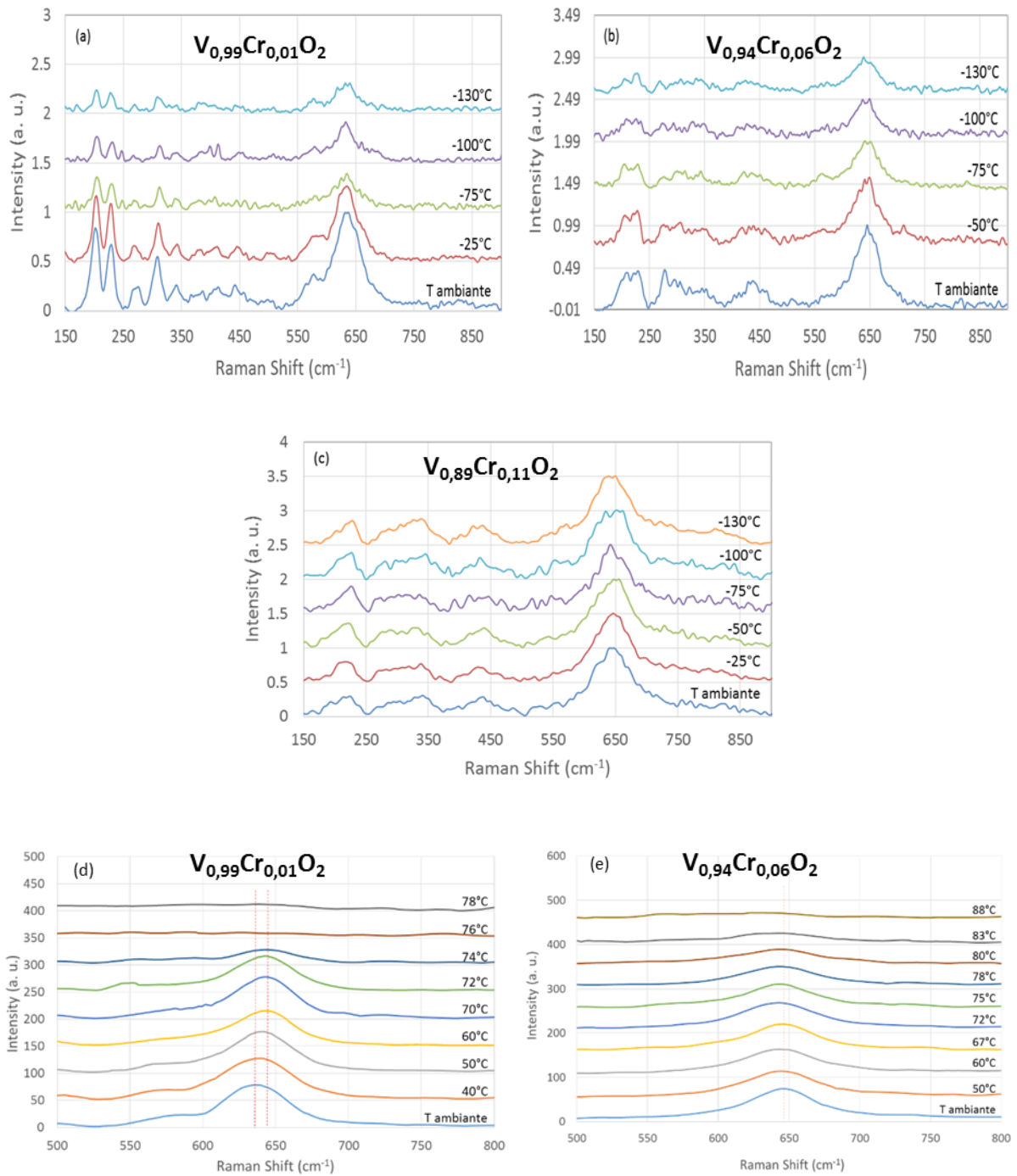


Figure IV.24 : Spectres Raman des échantillons (a) $V_{0.99}Cr_{0.01}O_2$ (b) $V_{0.94}Cr_{0.06}O_2$ et (c) $V_{0.89}Cr_{0.11}O_2$ à basses températures ($T < T_{amb}$) et des échantillons (d) $V_{0.99}Cr_{0.01}O_2$ et (e) $V_{0.94}Cr_{0.06}O_2$ à haute température ($T > T_{amb}$).

Afin de s'affranchir de la modification de la structure électronique du matériau liée à la variation de température au cours des mesures, il est nécessaire d'appliquer un facteur correctif à tous les spectres. Ces derniers ont donc été corrigés en respectant la relation de Bose-Einstein suivante :

$$I_{corr}^{Stokes} = I_{exp} \times \frac{\left(1 - e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}\right)}{(\nu_0 - \nu)^4} \quad (\text{Equation IV.13})$$

Avec : I_{corr}^{Stokes} est l'intensité corrigée, I_{exp} est l'intensité expérimentale, $\left(1 - e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}\right)$ est la composante Bose-Einstein et $(\nu_0 - \nu)^4$ est la composante du coefficient de diffusion.

Le tableau IV.5 suivant illustre les positions des bandes Raman ω_{V1} , ω_{V2} et ω_0 à différentes températures pour les différents échantillons.

La signature de l'échantillon $V_{0,99}Cr_{0,01}O_2$ est donc M3 de -130°C jusqu'à 40°C, puis M3 + M2 dans la gamme de température de 50 à 72°C, température au-delà de laquelle l'échantillon devient métallique (phase R).

L'échantillon $V_{0,94}Cr_{0,06}O_2$, quant à lui, passe d'un mélange de phases M3 + M2 dans la gamme de températures de -130 à -75°C à une phase M2 au-delà de cette température, et ce jusqu'à 78°C, puis il devient métallique (R).

Enfin l'échantillon $V_{0,89}Cr_{0,11}O_2$, a une signature M2 + M3 dans la gamme de température de -130°C à -100°C, puis il devient M2 au-delà de cette température.

Ces analyses par spectroscopie Raman valident donc l'hypothèse de changement d'un état isolant à un autre état isolant avant la transition à l'état métallique (R). Ceci est le cas pour les échantillons de phase M3 et M2 + M3 qui passent à une phase M3 + M2 et M2 respectivement avant leur transition vers la phase R.

Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature [22]. En effet, le passage de la phase M2 à la phase R se fait sans passer par une phase intermédiaire, en revanche, la phase M1 devient M2 avant de transiter en phase R.

	$V_{0,99}Cr_{0,01}O_2$ (M_3 à T ambiante)			signature	$V_{0,94}Cr_{0,06}O_2$ (M_2 à T ambiante)			signature	$V_{0,89}Cr_{0,11}O_2$ (M_2 à T ambiante)			signature
	ω_{V1}	ω_{V2}	ω_O		ω_{V1}	ω_{V2}	ω_O		ω_{V1}	ω_{V2}	ω_O	
	(cm ⁻¹)											
88°C	-	-	-	R	-	-	-	R	-	-	-	
78°C	-	-	-		206	228	645	M2	-	-	-	
76°C	-	-	-		206	228	645		-	-	-	
74°C	-	-	-		206	228	645		-	-	-	
72°C	202	228	574 et 643	M2 + M3	206	228	645		-	-	-	
70°C	202	228	574 et 643		206	228	645		-	-	-	
60°C	202	228	574 et 643		206	228	645		-	-	-	
50°C	202	228	574 et 643		206	228	645		-	-	-	
40°C	202	228	574 et 636	M3	-	-	-		-	-	-	
T° amb	202	228	573 et 636		206	228	645		205	225	650	M2
-25°C	201	229	577 et 638		-	-	-		201	229	646	
-50°C	-	-	-		208	232	644		201	229	654	
-75°C	203	232	575 et 638		208	232	563 et 644	M2 + M3	206	231	649	M2 + M3
-100°C	203	232	577 et 634		206	229	564 et 642		201	231	570 et 645	
-130°C	203	230	575 et 635		208	232	561 et 662		206	232	565 et 643	

Tableau IV.5 : Positions des bandes Raman ω_{V1} , ω_{V2} et ω_O des échantillons $V_{0,99}Cr_{0,01}O_2$, $V_{0,94}Cr_{0,06}O_2$ et $V_{0,89}Cr_{0,11}O_2$ à différentes températures.

V. Caractérisations électriques (mesure de la résistivité électrique)

Dans cette partie, nous allons exposer les résultats des mesures de la résistivité électrique effectuées sur les dépôts de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$.

Comme évoqué précédemment, le VO_2 présente une transition de l'état isolant vers l'état métallique avec une variation importante de sa résistivité aux environs de sa température de transition. La résistivité en fonction de la température des différents échantillons a été mesurée à l'aide d'un montage 4 pointes en ligne décrit paragraphe III.7.1 du chapitre 2. Les échantillons sont placés sur un module Peltier permettant de les chauffer de la température ambiante à 100°C puis les refroidir ensuite jusqu'à 20°C.

Les mesures de résistivité des échantillons sont reportées sur les figures IV.25 (a) pour des échantillons dopés au chrome à 1,3% et 2,8%, (b) à 3,2%, 4,7%, 5,8% et 8% et (c) à 10 %, 17% et 25%. A titre de comparaison, sur chaque graphique est rappelée la courbe caractéristique de l'échantillon de VO_2 pur.

Tous les films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ présentent une transition isolant-métal avec des dynamiques de transition de moins en moins importantes en augmentant le dopage. Le tableau IV.6 illustre les valeurs des températures de transition en montée (T_{MIT} Up) et en descente en température (T_{MIT} Down) ainsi que la résistivité à l'état isolant (ρ_M) et métallique (ρ_R), la dynamique de transition (ρ_M/ρ_R) et la largeur d'hystérésis (ΔT) des différents échantillons de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$.

La température de transition pour chaque échantillon est extraite des courbes précédentes, à partir de la méthode de la dérivée première. La position en température du maximum de la dérivée première ($d(\log\rho/dT)$) correspond à la température de transition. Deux valeurs peuvent être déterminées l'une pour la mesure en montée en température, l'autre pour celle en descente en température. Les résultats présentés ci-après correspondant à la valeur issue de la montée en température sont notées T_{MIT} Up et ceux issus de la descente en température T_{MIT} Down.

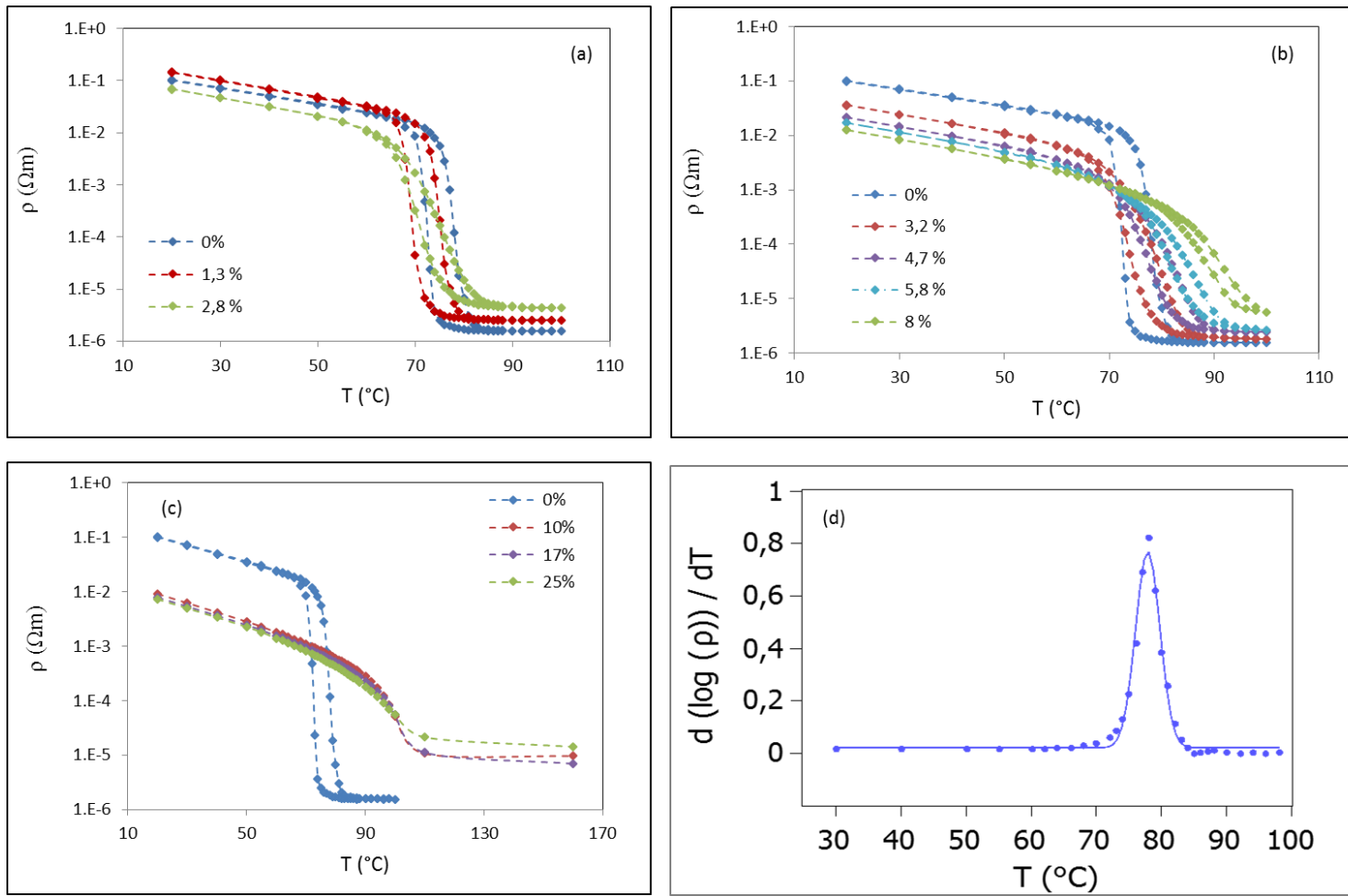


Figure IV.25 : (a), (b) et (c) Mesures de résistivité des échantillons de VO_2 pur et dopé au chrome de 1,3 à 25% et (d) exemple de détermination de la température de transition par la méthode de dérivée première (cas de VO_2 pur)

Remarque : L'échantillon de VO_2 non dopé présente un saut de résistivité à environ 78°C (température déterminée par la méthode de la dérivée première de la résistivité pour la mesure en montée de la température (figure IV.25 (d))). Cette température est plus élevée que celle de la transition isolant-métal de VO_2 massif à 68°C et obtenue dans la plupart des cas pour des couches minces [23], [24], [25]... même celles issues des travaux antérieurs ([1], [2], [3], [4]) ou de travaux récents (M. Gaudin, thèse en cours, résultats non publiés) de notre équipe. Ceci est surprenant. Afin d'apporter des éléments d'explication, les mesures ont été refaites plusieurs fois et dans différentes conditions (et par plusieurs expérimentateurs !), donnant toujours les mêmes résultats. La seule explication possible aujourd'hui peut-être venir du fait que les couches sont faites avec deux lasers différents (TUI ThinFilmStar 100 pour ce travail et Lambda Physik 210i pour les autres) dont la structure modale, la distribution spatiale en énergie, la qualité de faisceau ... sont différentes induisant un processus de croissance des couches différents et /ou des contraintes différentes dans les films.

% Cr	0	0 (deux cibles : 26-1 tir)	1	1,5	2,9	3,2	4	5	6	8	11	17	19	25
T_{MIT} Up (°C)	78	74	76	75	75	79	80	82	85	91	101	100	103	102
T_{MIT} Down (°C)	72	68	70	70	70	74	75	77	81	87	-	-	-	-
ΔT (°C)	6	6	6	5	5	5	5	5	4	4	-	-	-	-
ρ_M (à 20°C) (Ω.m)	1.10 ⁻¹	7.10 ⁻²	1,5.10 ⁻¹	1,4.10 ⁻¹	6,7.10 ⁻²	3,6.10 ⁻²	2,8.10 ⁻²	2,2.10 ⁻²	1,7.10 ⁻²	1,2.10 ⁻²	9.10 ⁻³	7,9.10 ⁻³	7,6.10 ⁻³	7,6.10 ⁻³
ρ_R (Ω.m)	1,6.10 ⁻⁶ (à 100°C)	2.10 ⁻⁶ (à 100°C)	5,6.10 ⁻⁶ (à 100°C)	2,9.10 ⁻⁶ (à 100°C)	4,4.10 ⁻⁶ (à 100°C)	1,8.10 ⁻⁶ (à 100°C)	2,3.10 ⁻⁶ (à 100°C)	2,4.10 ⁻⁶ (à 100°C)	2,7.10 ⁻⁶ (à 100°C)	5,6.10 ⁻⁶ (à 100°C)	9,6.10 ⁻⁶ (à 160°C)	1,1.10 ⁻⁵ (à 160°C)	1,1.10 ⁻⁵ (à 160°C)	1,4.10 ⁻⁵ (à 160°C)
ρ_M/ρ_R	6,5.10 ⁴	3,5.10 ⁴	2,7.10 ⁴	4,7.10 ⁴	1,6.10 ⁴	2.10 ⁴	1,2.10 ⁴	8,9.10 ³	6,3.10 ³	2,2.10 ³	9,5.10 ²	7,1.10 ²	6,9.10 ²	5.10 ²

Tableau IV.6 : Valeurs de la température de transition, des résistivités et de la dynamique de transition des films de V_(1-x)Cr_xO₂.

Il apparait que la température de transition commence par diminuer dès l'ajout en faibles quantités de chrome et jusqu'à 2,9%, dopage au-delà duquel la température de transition commence à croître pour atteindre 102°C à 25% de chrome dans le film.

La valeur de l'hystérésis est de 6°C pour le film de VO₂ non dopé et celui dopé à 1%. Elle diminue très légèrement à 5°C pour les films dopés de 1,5 à 5% de chrome, et enfin il est de 4°C pour les films dopés de 6 à 8% de chrome.

La résistivité à l'état isolant est de $1.10^{-1} \Omega.m$ pour le film de VO₂ pur, ainsi que pour le film dopé à 1% de chrome, puis elle diminue pour atteindre $7,6.10^{-3} \Omega.m$ pour les films fortement dopés à partir de 19% de chrome. En revanche la résistivité à l'état métallique est quasiment invariable (de l'ordre de $10^{-6} \Omega.m$) pour les films dopés jusqu'à 8%. Au-delà, elle devient plus élevée de l'ordre de $10^{-5} \Omega.m$. Ainsi, la dynamique de transition est de plus en plus faible. Elle passe de plus de 4 ordres de grandeur pour le film de VO₂ pur à seulement 2,5 ordres de grandeur pour les films dopés au-delà de 8% de chrome.

Ces valeurs sont comparables à la littérature. En effet, par exemple, Y. Zhao et coll [23] ont montré, en effectuant une étude sur des dépôts de VO₂ d'une épaisseur de 120 nm, que les films ont une résistivité à l'état isolant et métallique de l'ordre de 10^{-1} et $10^{-6} \Omega.m$ respectivement et une largeur d'hystérésis de 6°C. D'autres études [26], [27], [28], [29]... sont également en accord avec nos résultats.

La figure IV.26 trace l'évolution de la température de transition T_{MIT} des mesures de la figure IV.25.

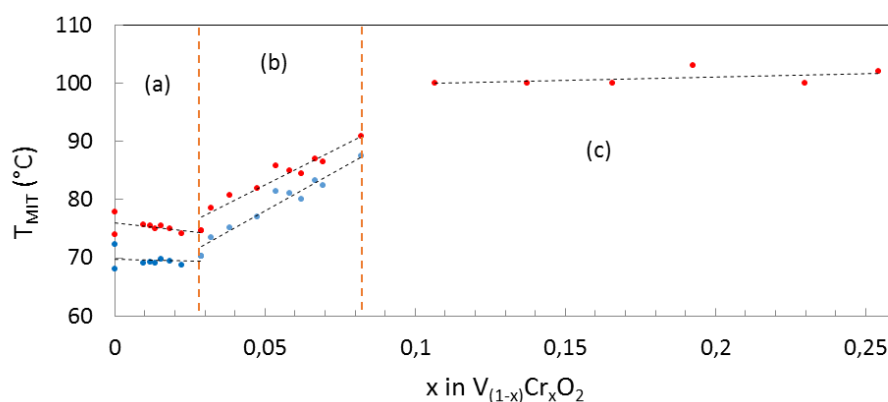


Figure IV.26 : Températures de transition des films de V_(1-x)Cr_xO₂ en fonction du pourcentage de chrome.

On distingue 3 régions notées (a), (b) et (c). Dans le cas des films dopés à des faibles quantités de chrome (figure IV.25 (a) et région (a) de la courbe de la figure IV.26), la température de transition diminue légèrement linéairement (avec une pente de $-1,15^{\circ}\text{C}/\%\text{Cr}$). Cette diminution de la température de transition est inattendue. En effet, le dopage au chrome a, d'après la littérature [29], [17]... pour effet d'augmenter la température de transition.

Dans le cas de dépôts de films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ par PLD, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe I.3 de ce chapitre, le procédé a un rôle important sur le comportement des couches du fait de l'utilisation de deux cibles. Ceci pourrait expliquer ce comportement consistant en la diminution de la température de transition des films déposés avec de faibles quantités de chrome.

La deuxième partie de la courbe de la figure IV.26 (région (b)) correspond aux films dopés de 3,2 à 8% en chrome (figure IV.25 (b)). La température de transition des films dans cette gamme de dopage augmente avec le dopage avec une pente de $2,61^{\circ}\text{C}/\%\text{Cr}$ pour atteindre une température de transition de 91°C à 8% de chrome dans le film. De plus, la dynamique de transition diminue en augmentant le dopage comme le montrent les figures IV 25, IV.26 (b) et le tableau IV.6.

Enfin, la transition des échantillons dopés à plus de 10% (figure IV.25 (c) et région (c) de la figure IV.26) s'effectue à une température quasi-identique (aux environs de 100°C) avec une très faible dynamique de l'ordre de 10^2 et en absence d'hystérésis.

VI. Caractérisations optiques

Afin de déterminer les propriétés optiques des échantillons, des mesures en transmission et réflexion dans les domaines des UV-visible et l'IR ont été réalisées.

VI.1. Mesures en transmission

Les films minces de dioxyde de vanadium sont 'théoriquement' transparents à basse température (état semi-conducteur) et deviennent réfléchissants et absorbants au-dessus de la température de transition (état métallique), ceci sur une plage spectrale importante dans le domaine infrarouge essentiellement. Afin de déterminer le comportement des échantillons purs et dopés, nous avons réalisé, pour différentes températures, de l'ambiante à 100°C, des mesures de transmission optique des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'ultra-violet (UV) à l'infrarouge (IR) (gamme 200-3300nm).

La courbe de transmission du film de VO_2 non dopé est représentée sur la figure IV.27.

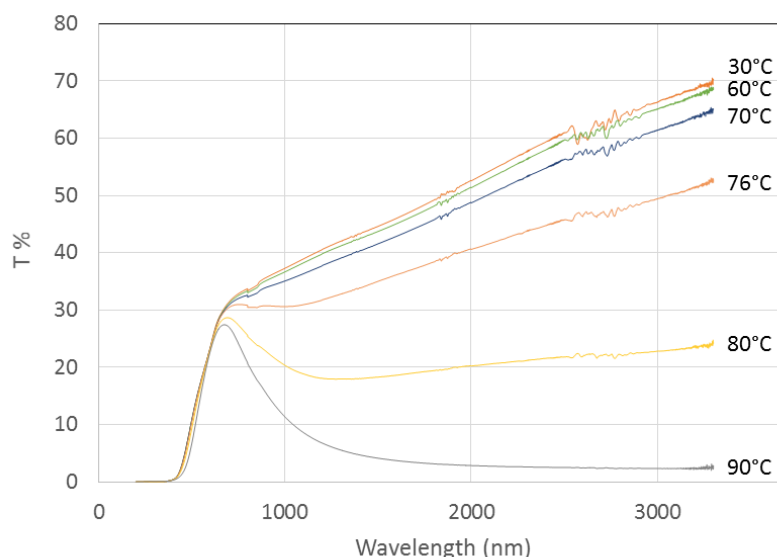


Figure IV.27 : Mesure de transmission optique de l'échantillon de VO_2 non dopé en fonction de la longueur d'onde à différentes températures.

La transmission du film dans la plage de longueur d'onde 200-700 nm n'est quasiment pas affectée par la modification de la température. En revanche, dans le domaine infrarouge le comportement du film évolue drastiquement avec la température.

En effet, à basse température, le film de VO_2 , d'environ 110 nm d'épaisseur, transmet plus de 60% du signal incident à des longueurs d'onde comprises entre 2500 et 3300 nm correspondant au domaine IR moyen. Quand la température augmente, la transmission du film diminue (l'absorption augmente) du fait de l'augmentation progressive du nombre de porteurs libres. Lorsque la transition isolant-métal s'amorce, aux environs de la température de transition, le matériau devient métallique. « L'effondrement » du gap, provoque ainsi un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction, l'échantillon réfléchit la quasi-totalité du signal (seulement 2 % du signal est transmis). Les valeurs de transmission dans les deux états varient en fonction de l'épaisseur du film et sont comparables à celles de la littérature [30] [31].

L'évolution de la transmission optique à une longueur d'onde fixée en fonction de la température du film est donnée sur la figure IV.28, et ce, pour deux longueurs d'onde (1,5 et 3 μm).

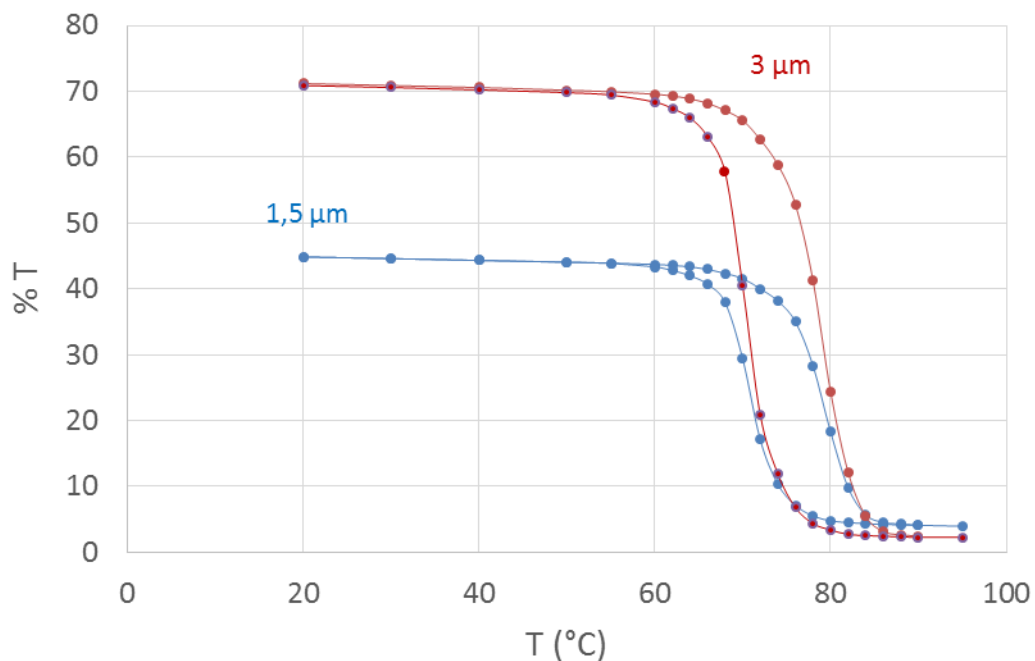


Figure IV.28 : Transmission optique de l'échantillon de VO_2 non dopé en fonction de la température à 1,5 et 3 μm .

Ces résultats montrent que la valeur de la transmission à basse température dépend de la longueur d'onde. Plus la longueur d'onde est grande, dans la gamme explorée, plus la transmission dans l'état semi-conducteur est importante. Elle est, pour l'échantillon concerné, de 69% environ à 3 μm et à 45% à 1,5 μm . En revanche, la transmission à haute température semble ne pas dépendre de la longueur d'onde. La transition est plus spectaculaire à 3 μm avec une amplitude (souvent également appelée contraste) de variation de la transmission entre haute température et basse température ΔA , définie comme la différence de transmission entre l'état semi-conducteur (à 20°C) et l'état métallique (à 90 °C) égale à 71,2 à 3 μm contre 40,7 à 1,5 μm .

L'évolution de la transmission optique des échantillons $V_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ pour différentes valeurs de x a été mesurée à 3 μm en fonction de la température comme le montre la figure IV.29.

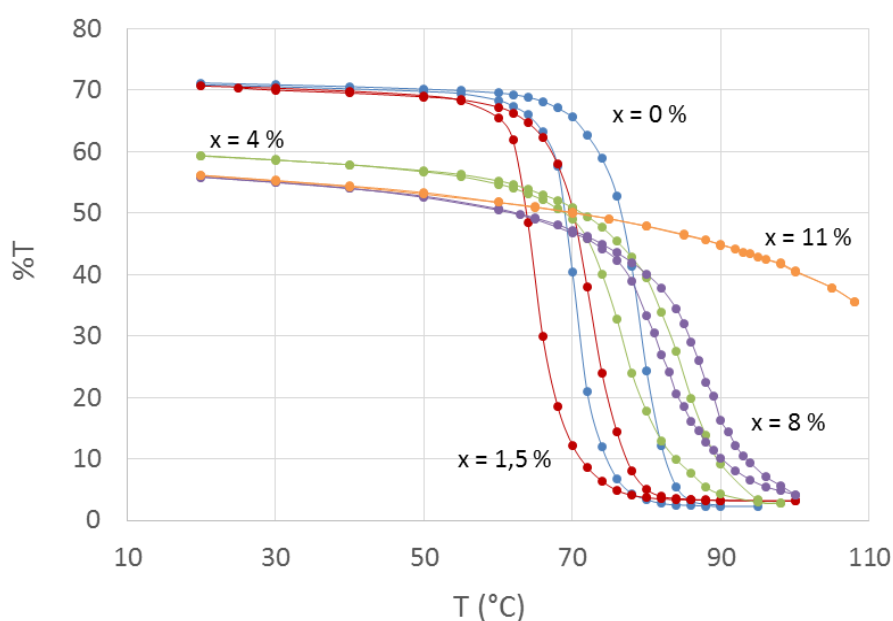


Figure IV.29 : Mesure de la transmission optique à 3 μm des échantillons $V_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ en fonction de la température.

La température et la dynamique de transition varient en fonction du pourcentage de chrome dans le film (tableau IV.7). En effet, pour un dopage avec une faible quantité de chrome (1%), la dynamique de transition est quasiment identique à celle du VO_2 non dopé, en revanche la température de transition (73°C) est inférieure à celle du VO_2 non dopé (78°C). Ce résultat est en accord avec celui estimé à partir de la mesure de résistivité électrique. Pour les échantillons dopés avec des quantités de chrome plus importantes (de 4 à 8 %), la température de

transition augmente avec le dopage dans le film, mais le contraste de la transition est de plus en plus faible. Cette variation du contraste est due à la modification de la transmission optique à basse température qui diminue lorsque le taux de dopage augmente, alors qu'elle reste quasiment inchangée à haute température. De façon prévisible, l'ajout d'impuretés 'métalliques' dans les films par dopage au chrome affecte principalement leur état semi-conducteur en les rendant moins transparents à basse température.

Enfin, pour les échantillons dopés à des quantités de chrome plus élevées (ici >11%), nous ne pouvons conclure sur la transition dans la gamme de température de la mesure explorée (entre 20 et 100°C). En effet, pour l'échantillon dopé à 11%, la transition semble s'amorcer mais n'est pas complète à 100°C.

X	%T (A 20°C)	%T (A 90°C)	CONTRASTE (ΔA) (%)	T _{MITUP} (°C)	T _{MIT DOWN} (°C)	ΔT (°C)
0	71,2	2,3	68,9	79	71	8
1,5	70,4	3,2	67,2	73	65	8
4	59,4	2,8	56,6	84	77	7
7	55,9	4,2	51,7	87	82	5
11	56	44,9	-	-	-	-

Tableau IV.7 : Valeurs de la transmission optique et de la température de transition de quelques échantillons de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ déterminées par la mesure de transmission UV-visible.

Ce tableau montre que la transmission à température ambiante (20°C) diminue avec le dopage ; elle passe de 71,2% pour le VO_2 pur à 56% pour le film dopé à 11% de chrome. En revanche, la transmission à 90°C est quasiment constante pour des dopages inférieurs à 7%. Ainsi, le contraste est donc de plus en plus faible quand le dopage augmente, il passe d'environ 69% pour le film de VO_2 pur à environ 52% pour le film dopé à 7% de chrome. Le film dopé à 11% quant à lui, présente une transition incomplète dans la gamme de températures explorée, cependant, sa transmission est d'environ 45% à 90°C.

Enfin, comme dans le cas de la mesure de la résistivité en 4 pointes, la largeur d'hystérésis déterminée ici est de plus en plus faible ; elle passe de 8°C pour le film de VO_2 non dopé et dopé à 1,5% de chrome à 5°C pour le film dopé à 7% de chrome.

VI.2. Caractérisations en réflexion des films dopés au chrome : Ellipsométrie spectroscopique

La mesure en transmission ne permet pas de différencier la part de réflexion et d'absorption du rayonnement traversant le film. Pour aller plus loin dans la description des propriétés optiques des films, nous avons effectué des mesures en réflexion.

Pour ceci, nous avons utilisé l'ellipsométrie spectroscopique dans le domaine 200 - 1400 nm (de l'UV au proche IR) qui nous a permis d'accéder à l'indice de réfraction complexe des films ainsi qu'à leur épaisseur.

Dans le but de déterminer les propriétés optiques (coefficient d'extinction k et indice de réfraction n) des échantillons et de déterminer leurs épaisseurs avec précision, nous avons réalisé des mesures par ellipsométrie avec un angle d'incidence du faisceau lumineux de 60° dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 200 et 1240 nm.

La méthode de détermination des paramètres a été décrite dans le troisième chapitre de ce manuscrit (paragraphe III.8). Rappelons simplement ici que les films ont été modélisés avec deux couches superposées sur le substrat (figure III.17 du chapitre 3), la première, sur le substrat, est une couche de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$, la deuxième au-dessus simule la rugosité par un mélange de 50% de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ et 50% de vide.

A titre d'exemple, une comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus et le modèle proposé utilisé à température ambiante est donnée sur la figure IV.30 dans le cas d'une couche de VO_2 pur.

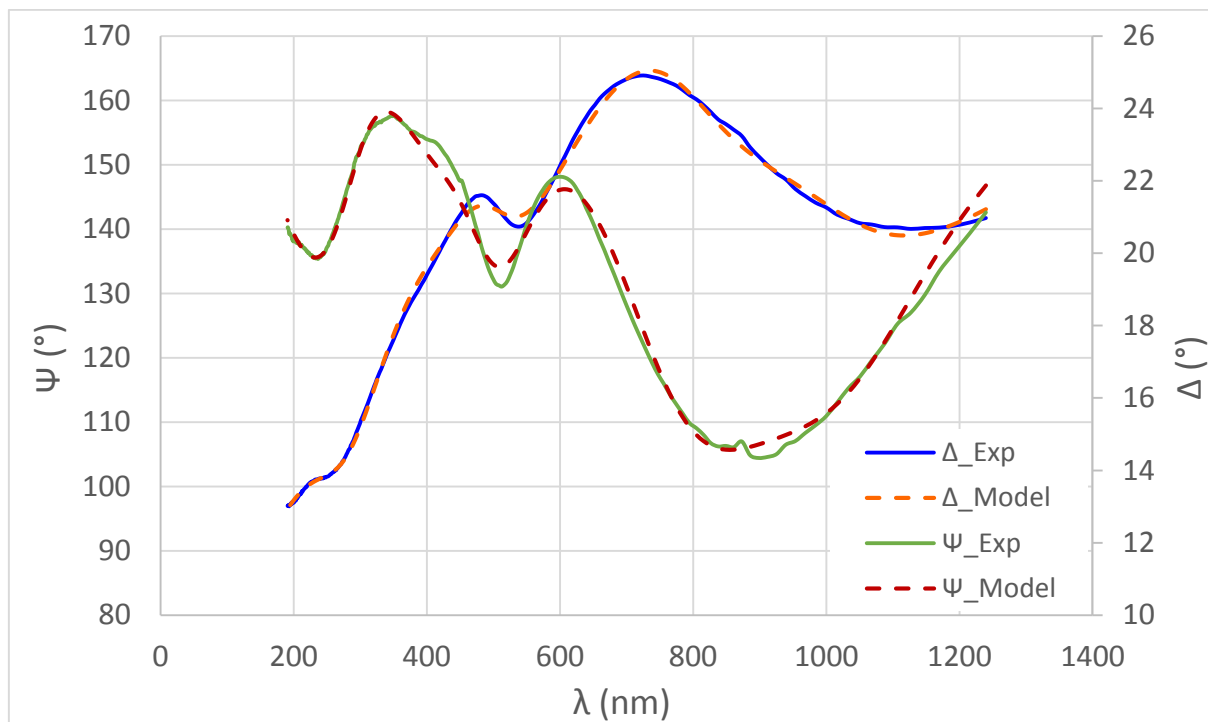


Figure IV.30 : Spectres $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ ellipsométriques théoriques et expérimentaux du film de VO_2 pur (à température ambiante).

Cette modélisation nous a permis d'estimer, avec précision, l'épaisseur de la couche de VO_2 , à savoir égale à 110 nm (issu de la simulation de la couche inférieure), avec une rugosité de surface de l'ordre de 15% (couche supérieure). De la même manière, l'épaisseur des films $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ a été déterminée. Dans tous les cas, elle est d'environ 110 nm avec un pourcentage de rugosité fluctuant entre 9% et 17%. Ces valeurs confirment les valeurs attendues de l'épaisseur, estimées à partir des taux de dépôt et de dopage, elles valident également les mesures effectuées par profilométrie.

L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction optique (k) pour le film de VO_2 non dopé, obtenus à partir des courbes précédentes, sont donnés sur la figure IV.31 à différentes températures et en fonction de la longueur d'onde.

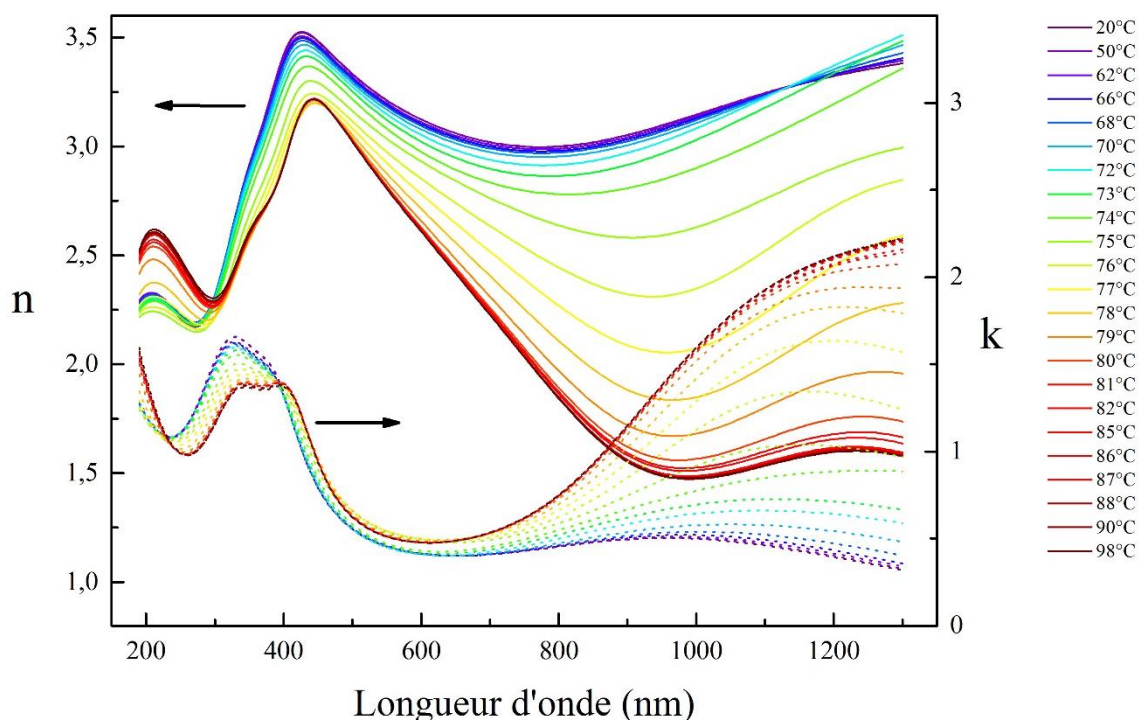


Figure IV.31 : Variation de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction optique k en fonction de la longueur d'onde pour le film de VO_2 pur en fonction de la température.

Lorsque le film de VO_2 est à l'état isolant (à 20°C), l'indice de réfraction est assez élevé ; il varie de 2,2 à 3,4 dans la gamme de longueurs d'onde étudiée. Les résultats de cette mesure sont en accord avec la littérature [32]. L'indice n diminue avec la température, et inversement, le coefficient d'extinction k augmente dans le domaine visible et IR et cela d'autant plus que la longueur d'onde est importante. Cette variation marque le passage de l'état isolant à l'état métallique du film de VO_2 .

La figure IV.32 montre l'évolution de l'indice n et du coefficient k en fonction de la température pour le film de VO_2 non dopé à une longueur d'onde d'environ 1200 nm.

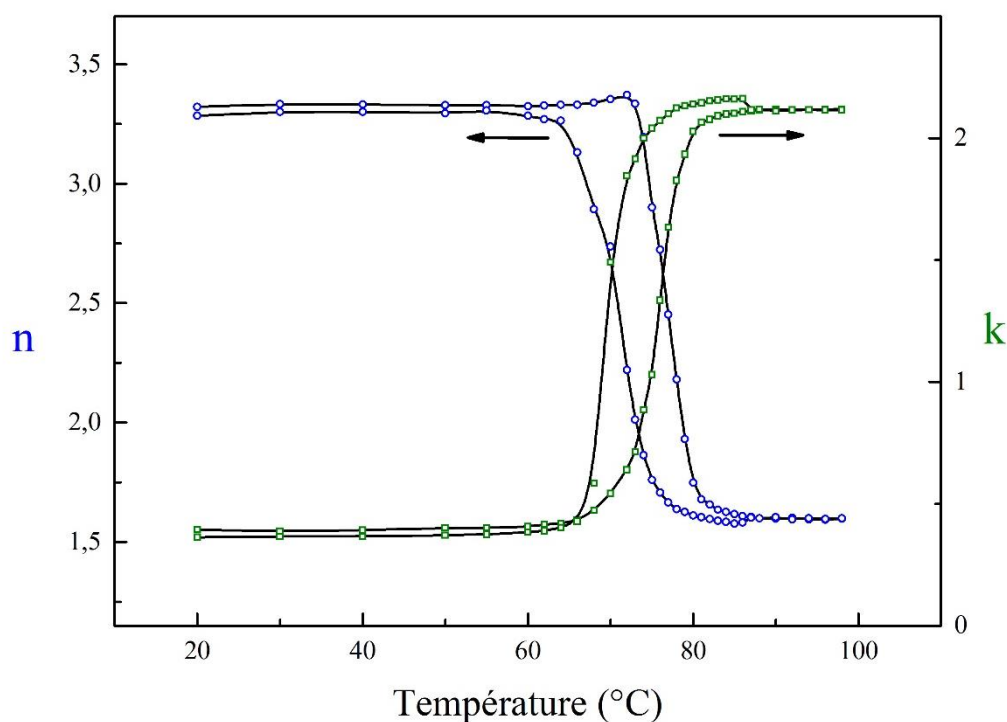


Figure IV.32 : Evolutions de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction optique en fonction de la température à 1200 nm.

De la même manière que par les mesures de résistivité par la méthode des 4 pointes en ligne et la mesure de transmission optique, la température de transition, marquant le passage de VO_2 de l'état isolant à l'état métallique, est déterminée. Elle est estimée à 78°C à partir de la mesure en montée de température. Cette température est en accord avec celles déterminées précédemment.

L'augmentation du coefficient d'extinction k et la diminution de l'indice n en fonction de la température montre que le film devient de plus en plus absorbant.

La figure IV.33 montre l'évolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction optique des couches de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ à température ambiante en fonction de la longueur d'onde pour différents taux de dopage.

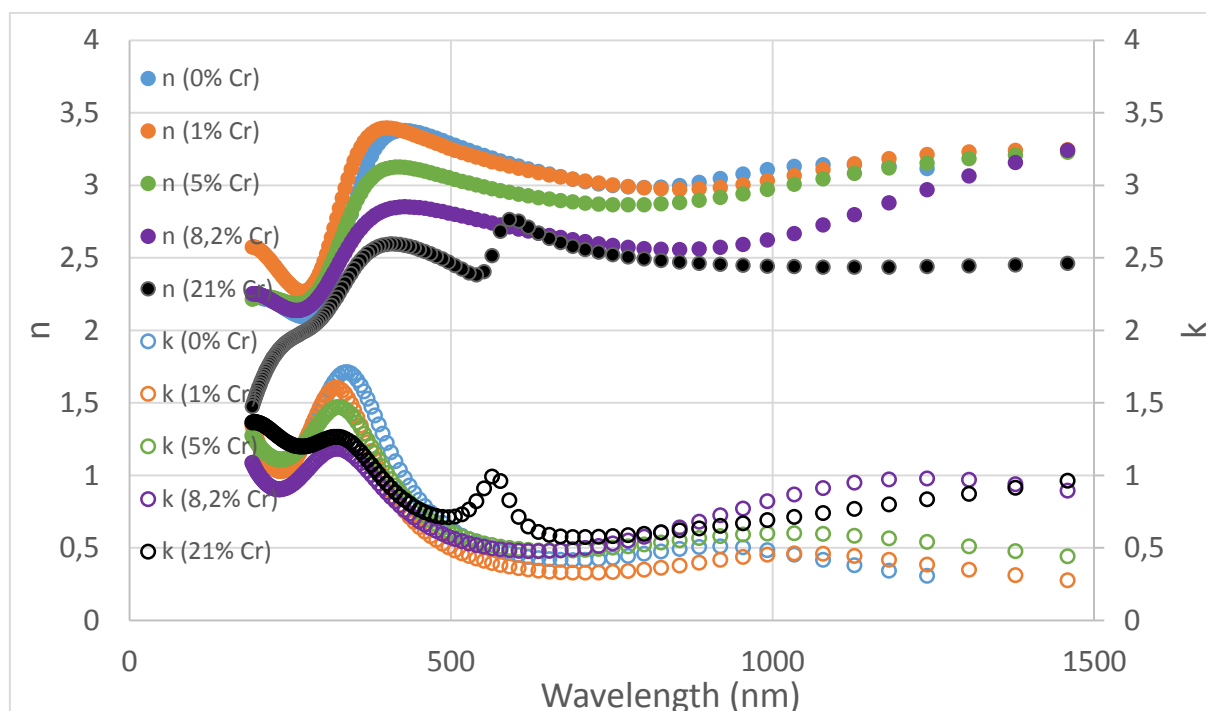


Figure IV.33 : Evolution spectrale de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction optique des échantillons $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ à température ambiante.

Cette figure montre que l'indice de réfraction n diminue et le coefficient d'extinction optique k augmente avec le taux de dopage (dans le domaine du proche IR). Cette variation traduit le fait que plus le matériau est dopé, plus il est absorbant dans ce domaine de longueur d'onde.

L'échantillon dopé à 21 % de chrome représente un pic d'absorption à une longueur d'onde d'environ 560 nm. Ce pic pourrait peut-être être dû à la présence d'une phase d'oxyde de chrome dans le film comme celle qui a été détectée par diffraction de rayons X (figure IV.14). Cette hypothèse a été vérifiée par une mesure par ellipsométrie de l'indice n et du coefficient k de l'échantillon Cr_2O_3 , qui montre un pic d'absorption vers 400 nm. La différence entre les deux positions peut être due à l'environnement différent de l'oxyde de chrome.

L'évolution de l'indice n et du coefficient k en fonction du taux de dopage au chrome mesurée en montée et descente en température est donnée sur la figure IV.34 pour une longueur d'onde de 1200 nm.

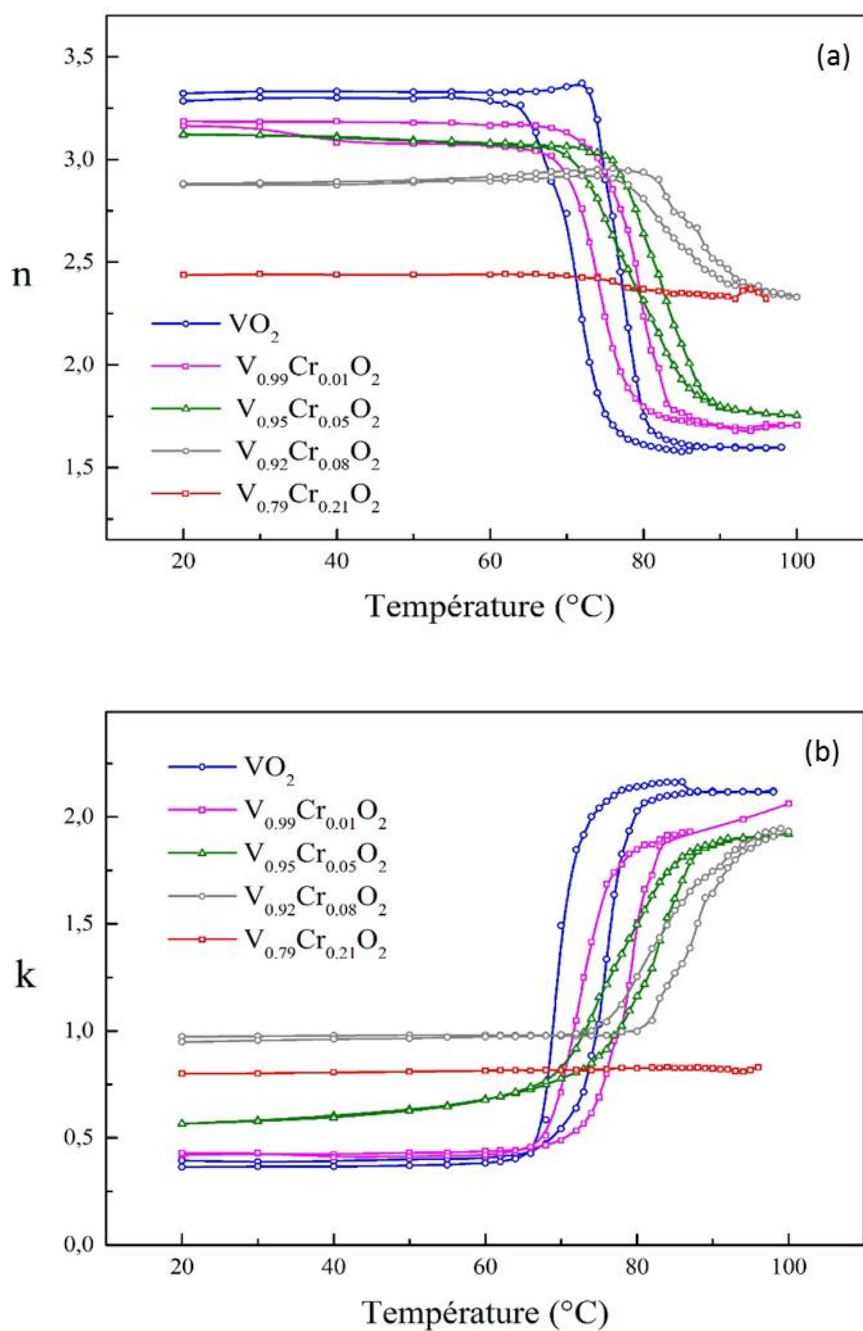


Figure IV.34 : Evolution de (a) l'indice n et (b) du coefficient k des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ en fonction de la température (longueur fixée à 1200 nm).

Le tableau IV.8 récapitule les résultats issus des mesures précédentes en ellipsométrie spectroscopique.

Echantillon	VO_2	$\text{V}_{(0,99)}\text{Cr}_{(0,01)}\text{O}_2$	$\text{V}_{(0,95)}\text{Cr}_{(0,05)}\text{O}_2$	$\text{V}_{(0,92)}\text{Cr}_{(0,08)}\text{O}_2$	$\text{V}_{(0,79)}\text{Cr}_{(0,21)}\text{O}_2$
T_{MIT} (n et k) (°C)	78	79	82	88	-
ΔT (n et k) (°C)	6	5	5	3	-

Tableau IV.8 : Températures et largeurs de transition des échantillons $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ déterminées par ellipsométrie (à la longueur d'onde de 1200nm).

La température de transition mesurée ici est un peu moins précise que celles issues des autres caractérisations du fait du pas de mesure choisi ici de 2°C, contre 1°C pour la mesure en 4 points par exemple. Ces résultats montrent que la température de transition se situe entre 78 et 88°C pour des dopages de 0 à 8% de chrome. Du fait des incertitudes sur les différentes mesures, ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminées à partir des autres méthodes de caractérisation.

Comme précédemment, la largeur d'hystérésis, quant à elle, est de plus en plus faible en augmentant le dopage. Le film dopé à 21% de chrome ne transite pas dans la gamme de température explorée.

VII. Bilan-Conclusion

Dans cette partie, nous allons faire un bilan de tous les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisations. Ensuite, une comparaison entre nos résultats concernant les films minces et la littérature concernant le $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ massif sera donnée sur le diagramme de phase de VO_2 dopé au chrome.

Tout d'abord, les analyses par AFM de la morphologie des échantillons ont montré que tous les échantillons ont une morphologie granulaire avec des grains de tailles différentes en fonction de la quantité de chrome dans le film. Les films avec une faible quantité de chrome (inférieure à 7%) présentent une surface granulaire avec des grains de différentes tailles allant de 100 à 250 nm, tandis que pour les films avec un dopage plus important, la taille des grains est plus grande (de l'ordre de 250 nm) avec une forme allongée. Ceci est à attribuer au fait que la durée totale de dépôt, plus précisément, le temps de chauffage, sont fortement augmentés quand le dopage augmente, de par le procédé utilisé. Les analyses par diffraction de rayons X ont montré que les films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ sont fortement cristallisés avec une orientation unique. Avec le dopage, le pic de diffraction de la couche est de plus en plus décalé vers les petits angles. Le paramètre c de la maille croît, marquant ainsi l'évolution des contraintes dans le film avec le dopage. Par les caractérisations effectuées, il n'a pas été possible de suivre les contraintes dans le plan du film, notamment du fait de l'absence d'orientations (hkl) avec h et k non nuls. Sont présentées dans le tableau IV.9 les valeurs de la température de transition de l'état isolant à l'état métallique des différents échantillons, déterminées par la méthode de la dérivée première appliquée aux différents résultats de caractérisations en montée en température.

Le tableau IV.9 montre que les températures de transition des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ obtenues à partir des caractérisations structurales, électriques et optiques sont similaires. Une différence est à noter pour des mesures par ellipsométrie, à attribuer a priori à l'incertitude de mesure.

%Cr	0	1	1,5	2,9	3,2	4	5	6	7	8	11	25
DRX	75	76	-	75	78	-	85	87	89	-	-	101
4 pointes	78	76	75	75	79	81	82	85	87	91	101	102
%T	79	-	73	-	-	84	-	-	88	-	-	-
Ellipsométrie	78	79	-	-	-	-	82	-	-	88	-	-

Tableau IV.9 : Bilan des températures de transition des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ déterminées par les différentes méthodes d'analyse utilisées.

Nous nous sommes intéressés au positionnement, dans le diagramme de phase de VO_2 dopé au chrome, de nos résultats issus des différentes mesures effectuées. Le diagramme de phase de VO_2 massif dopé au chrome représenté sur la figure IV.35 (a) a été proposé par Marezio [11] et complété par Villeneuve [12]. M1, M2, M3 et M4 représentent les différentes phases isolantes présentes à basse température pour le VO_2 dopé au chrome, tandis que R représente la phase métallique.

Les résultats de mesure de température de transition obtenus par la mesure de résistivité (méthode 4 pointes), ainsi que l'identification des phases en fonction de la température à partir des mesures par spectroscopie Raman y sont reportés (figure IV.35 (b)).

Il est à noter que les températures de transition des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ représentées par des losanges (pour la mesure de résistivité 4 pointes en montée en température) et des triangles (pour la mesure de résistivité 4 pointes en descente en température) sur la figure IV.35 (b) se placent remarquablement bien sur ce diagramme.

Les phases identifiées par spectroscopie Raman sont représentées, en fonction de la température, par un cercle pour M1, par un carré vide pour M3, par un carré plein pour M2 et par un carré hachuré pour le mélange M3+M2. Les résultats sont reportés pour les échantillons pur et dopés à 1%, 6% et 11%.

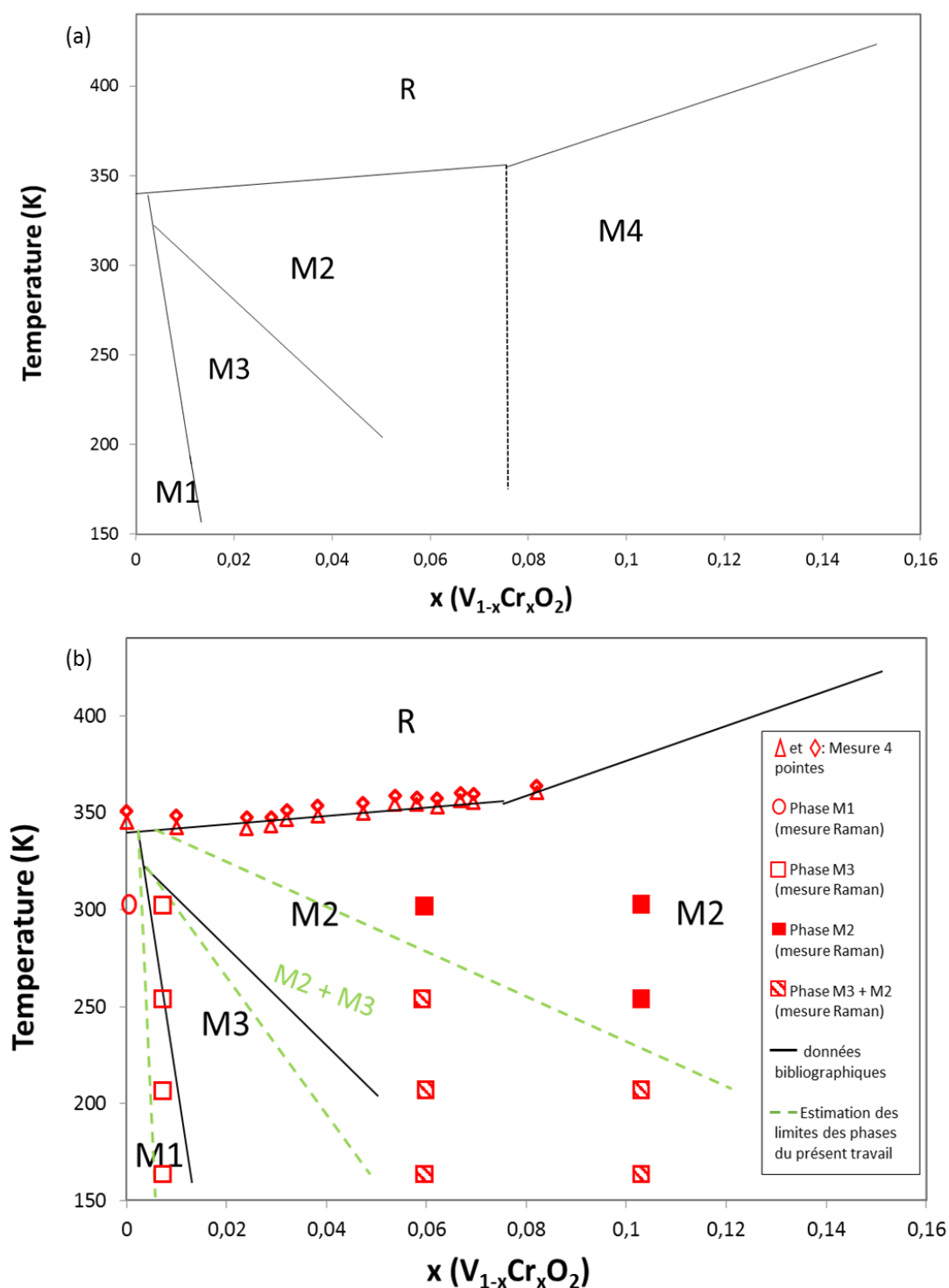


Figure IV.35 : (a) Diagramme de phase de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ effectué sur un matériau massif d'après [12], et (b) contenant nos résultats sur les films minces par PLD.

Seul l'échantillon de VO_2 non dopé présente une signature M1. L'échantillon dopé à 1% de chrome passe d'une phase M3 à des faibles températures (de -130 à 40°C) à un mélange de phases M3 + M2 de 50 à 72°C avant de devenir métallique. L'échantillon dopé à 6% de chrome

présente un mélange de phases M2 + M3 à des températures allant de -130 à -75°C, il évolue en M2 entre -50 et 78°C avant de devenir métallique. Enfin l'échantillon dopé à 11% qui contient un mélange de phases M2 + M3 à de très basses températures allant de -130 à -100°C, passe à une phase M2 avant de transiter finalement à la phase métallique (R).

Ces résultats nous ont permis d'estimer les limites de la présence des différentes phases dans le cas des couches minces de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ déposées par PLD sur substrat saphir. Elles sont données en pointillés verts sur la figure IV.35 (b). On note un décalage de ces zones par rapport à celles données pour le matériau massif, repérées par les traits pleins noirs. La zone de présence de M1 est beaucoup plus étroite dans le cas des films minces. N'est pas mentionné de mélange M2 + M3 pour le massif, ce qui se traduit par la présence de M2 dans une zone beaucoup plus grande pour le matériau massif que pour les couches minces. De plus nous n'avons pas identifié de phases autres que M1, M2 et M3 pour nos échantillons, alors qu'apparaît une phase M4, d'après Villeneuve [12], pour les matériaux avec des dopages supérieurs à 8%. Il est à noter que seuls ces auteurs semblent avoir identifié cette phase. Cependant la plupart des autres travaux [11], [19], [20] ne concerne qu'une gamme moins importante de dopage, jusqu'à environ 3% où seules les phases M2 et M3 sont détectées ou encore l'application des contraintes pour faire apparaître ces phases. Dans notre cas, pour les taux de dopage élevés (supérieurs à 8%), la phase mise en évidence par spectroscopie Raman est encore la phase M2. Bien entendu, ces résultats différents pourraient trouver une explication dans les contraintes induites par le substrat ainsi que par le procédé de dépôt pour le film.

Une analyse des résultats des mesures de résistivité représentés sur la figure IV.26 et du diagramme de phases établi pour les films minces de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ par PLD indique que les échantillons de phase M3 ainsi qu'une partie de ceux présentant un mélange de phases M3 + M2 (M3 majoritaire) possèdent une température de transition plus faible et diminuant quand x augmente ainsi qu'un hystérésis large d'environ 6°C. Lorsque le mélange de phases M2 + M3 devient majoritaire en M2, les températures de transition deviennent de plus en plus importantes tandis que la largeur de l'hystérésis est de plus en plus faible. Enfin, la phase M2 est caractérisée par la température de transition la plus importante, qui augmente très légèrement avec le dopage, ainsi que l'absence d'hystérésis.

VIII. Réalisation de commutateurs électriques à deux terminaux à base de VO_2 dopé au chrome

Cette dernière partie est consacrée à l'intégration de films $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dans des dispositifs simples à deux terminaux, avec pour objectif d'étudier leurs propriétés électriques.

Comme nous l'avons vu précédemment, la transition isolant-métal des couches minces de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ peut être activée thermiquement. Toutefois elle peut l'être électriquement en appliquant une tension ou en injectant un courant dans le matériau.

Envisager l'utilisation du VO_2 dans des composants pour l'électronique nécessite de s'intéresser au système d'activation de la transition. L'activation électrique des couches de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ est une approche très attractive de par son implémentation plus simple que celle d'une activation thermique. De plus, cette activation électrique est plus rapide qu'une activation thermique.

Afin d'actionner électriquement la transition isolant-métal des échantillons de VO_2 dopé au chrome, nous avons fabriqué des composants de type « deux terminaux » (2T). Le dispositif est un commutateur simple constitué de deux électrodes de chrome déposées sur la couche de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ à travers un masque placé à sa surface. Les électrodes d'une épaisseur d'environ 100 nm ont été déposées sous vide par PLD à partir d'une cible de chrome. La taille du motif de VO_2 (espace entre les électrodes de chrome) est d'environ 120 μm .

Le dispositif fabriqué est placé dans un circuit électrique simple comprenant une résistance R et une source de courant-tension afin d'effectuer une mesure I-V. La figure IV.36 illustre la configuration des dispositifs 2T fabriqués et du circuit utilisé pour effectuer la mesure.

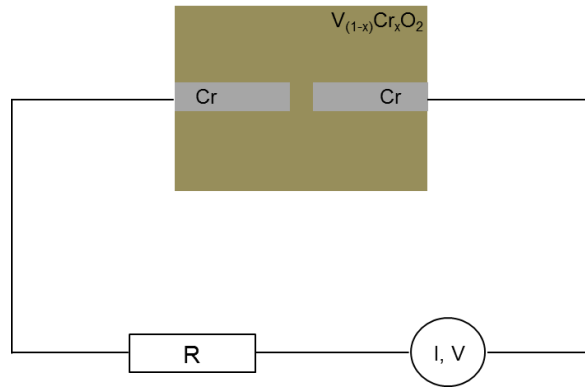


Figure IV.36 : Schéma de la configuration des dispositifs à deux terminaux et du circuit de la mesure I-V.

Deux cas de figure sont possibles :

- Pour une faible tension, le film est à l'état isolant, le commutateur est donc à l'état bloqué et très peu de courant circule dans le dispositif.
- Au-delà de la tension seuil d'activation du motif de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$, sa résistance devient très faible, le commutateur devient passant et le courant circule entre les deux électrodes.

Les mesures I-V ont été effectuées au laboratoire XLIM à Limoges avec M. Aurelian Crunteanu.

Une tension est appliquée aux bornes des électrodes, tandis que le courant circulant dans le circuit est mesuré à l'aide d'une source KEITHLEY 2612A.

VIII.1. Effet de la température du dispositif sur la caractéristique I-V

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la température du dispositif sur les caractéristiques de sa transition. Le dispositif est donc maintenu à une température donnée (à l'aide d'un module Peltier) pendant toute la durée de la mesure de sa caractéristique I-V. La figure IV.37 illustre les caractéristiques (I-V) enregistrées pour différentes températures fixées dans le cas d'un dispositif 2T constitué d'un motif de VO_2 non dopé.

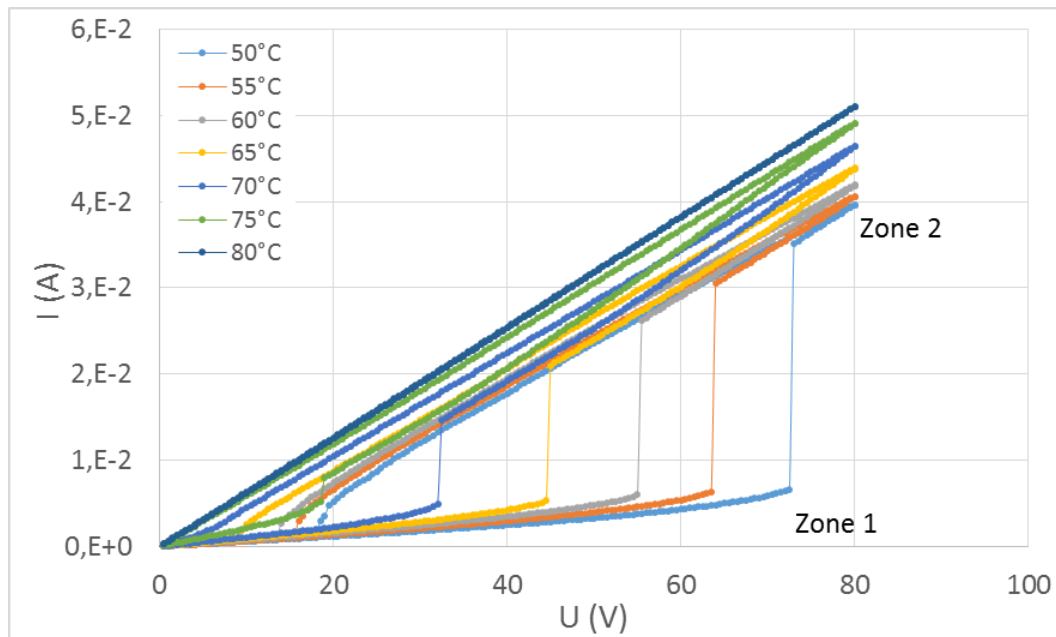


Figure IV.37 : Caractéristiques I-V d'un commutateur à deux terminaux à base de VO_2 à différentes températures imposées (50, 55, 60, 65, 70, 75 et 80°C) (résistance en série $R = 1 \text{ k}\Omega$).

Le dispositif à base de VO_2 présente une transition brutale de l'état isolant à l'état métallique marquée par le saut du courant à une tension seuil. Une large hystérésis de la caractéristique I-V peut être attribuée au chauffage par effet Joule dû au courant très élevé traversant le film [1].

D'après la figure IV.37, on peut noter que plus la température imposée est élevée, plus la tension seuil d'activation de la transition isolant-métal du motif de VO_2 est faible. Le maintien en température du dispositif permet en effet de fournir une énergie thermique, qui sert à 'amorcer' la transition, entraînant une diminution de l'énergie électrique nécessaire pour atteindre l'activation du motif de VO_2 .

La transition isolant-métal se manifeste, lors de la mesure des caractéristiques I-V, par l'apparition d'un chemin de conduction entre les électrodes, dès lors que la tension avoisine la tension seuil d'activation de la transition. Ce chemin de conduction est de plus en plus large en fonction de la tension appliquée. La figure IV.38 montre des photos prises lors de l'actionnement électrique de la transition isolant-métal du dispositif à deux terminaux fabriqués sur le film de $V_{0,95}Cr_{0,05}O_2$.

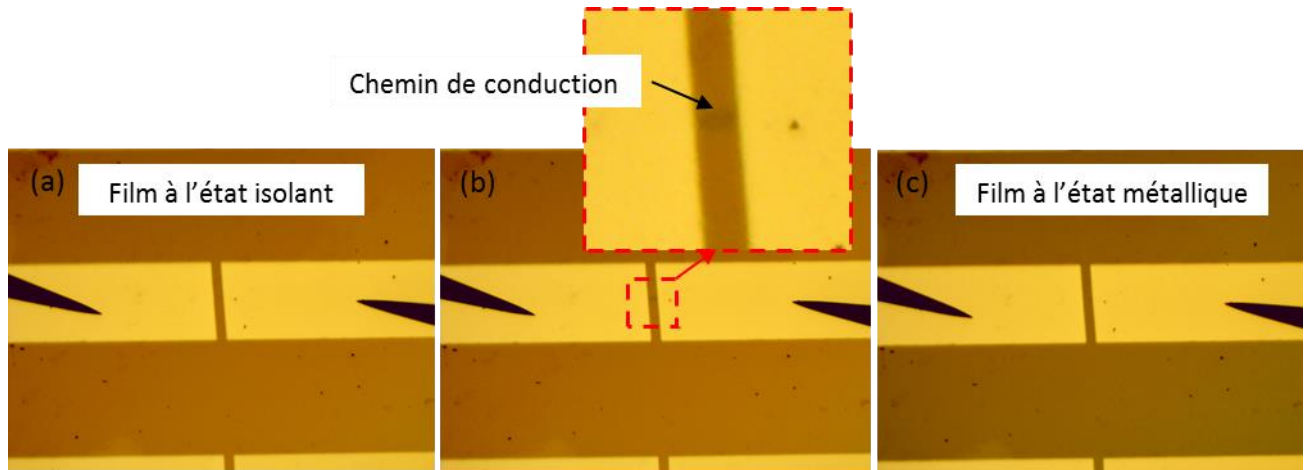


Figure IV.38 : Photographies par microscope optique du dispositif de $V_{0,95}Cr_{0,05}O_2$ (a) à température ambiante sans application de tension, (b) maintenu à 35°C soumis à une tension U de 65 V $> U_{\text{seuil}}$ et (c) maintenu à 90°C sous tension U de 70 V $> U_{\text{seuil}}$.

Des courbes précédentes peuvent être extraites les valeurs de la résistivité du motif de VO_2 en fonction de la température imposée (figure IV.39). Pour ceci, la résistance totale R_{tot} du circuit a été déterminée à l'aide de la pente de la première partie de la courbe I-V (avant la transition à l'état métallique, zone1 sur la figure IV.37). Puisque $R_{\text{tot}} = R + R_{VO_2}$ avec $R = 1 \text{ k}\Omega$, nous pouvons déterminer la résistance R_{VO_2} à partir de laquelle est déduite la résistivité ρ_{VO_2} du motif de VO_2 selon :

$$\rho_{VO_2} = R_{VO_2} \times \frac{S}{L} \quad (\text{Equation IV.14})$$

Où S est la section du film donnée par la relation $(e \times l)$ avec e l'épaisseur du film, l la largeur des électrodes et L est le gap (distance entre les électrodes). $R_{VO_2} = R_{\text{tot}} - R$.

La résistivité du dispositif diminue donc de $1,4 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot m$ lorsque le dispositif est maintenu à 50°C pour atteindre $2,1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$ lorsque la température du dispositif est de 75°C.

En comparant ces valeurs de la résistivité du motif avec celles issues de la mesure de la résistivité 4 pointes, respectivement $3,6 \cdot 10^{-2}$ à 50°C et $5,6 \cdot 10^{-3}$ à 75°C, nous pouvons remarquer que les résistivités avant et après la transition isolant-métal de VO_2 obtenues par les deux méthodes de mesure sont du même ordre de grandeur.

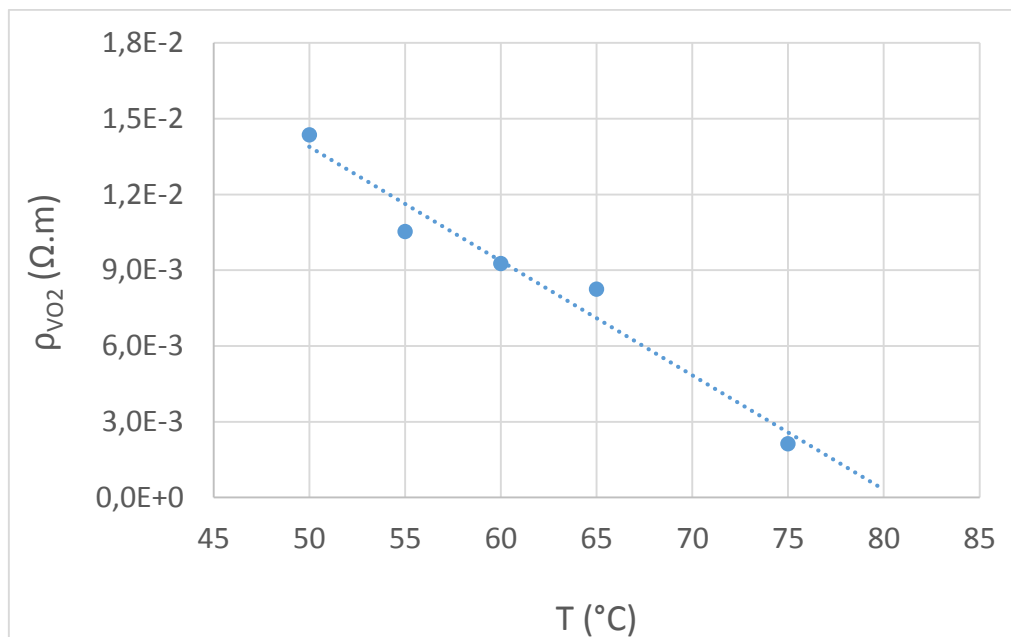


Figure IV.39 : Evolution de la résistivité ρ_{VO_2} du motif de VO_2 en fonction de la température à faible tension (inférieure à la tension seuil d'activation).

VIII.2. Influence de la résistance série sur la caractéristique I-V

L'effet de la résistance série sur les caractéristiques de la transition isolant-métal du dispositif à 2T à base de $V_{0,95}Cr_{0,05}O_2$ a été étudié. Deux valeurs de résistances ont été choisies : 500 Ω et 1 k Ω .

La résistance série plus élevée induit une augmentation de la tension seuil d'activation de la transition de 70 V pour le circuit intégrant une résistance de 500 Ω à 76 V pour le circuit intégrant une résistance de 1 k Ω . De plus, la résistance du circuit à l'état métallique est fonction de la valeur de la résistance utilisée. En effet on note une résistance de 526 Ω pour le circuit avec $R = 500 \Omega$ tandis que dans le circuit intégrant une résistance de 1 k Ω elle est plus importante d'une valeur de 1111 Ω .

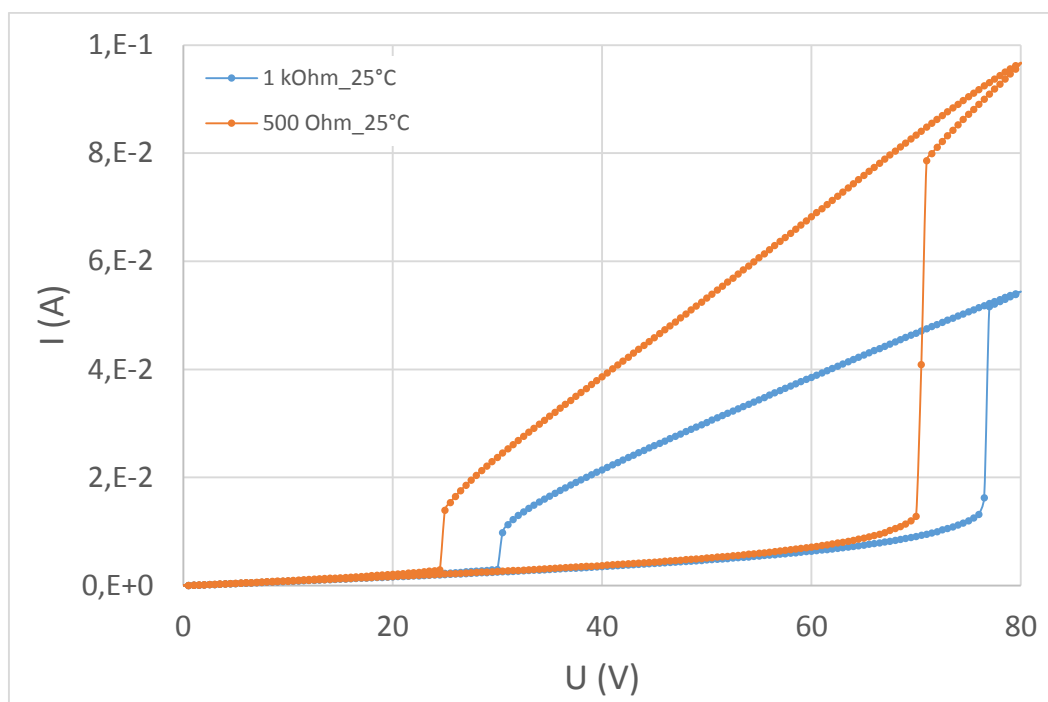


Figure IV.40 : Caractéristiques I-V à 25°C d'un commutateur à deux terminaux intégrant un motif de $V_{0,95}Cr_{0,05}O_2$ mesurées en présence de résistances série de 500 Ω et 1 k Ω .

A l'aide de l'équation IV.14, il est possible de calculer la résistivité du dispositif de VO_2 à l'état métallique. En effet, le film du circuit intégrant une résistance de 500 Ω a une résistivité de $2,4 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$ contre $1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot m$ pour le film du circuit intégrant une résistance de 1 k Ω . La résistivité de ce film déterminée par la mesure de résistivité 4 pointes est de $2,4 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$. la comparaison de cette valeur de résistivité avec celles de la mesure I-V confirme donc le rôle « protecteur » de la résistance dans le circuit.

VIII.3. Influence du dopage au chrome sur la caractéristique I-V

La figure IV.41 montre les caractéristiques (I, V) des dispositifs à deux terminaux intégrant un motif de VO_2 pur et un motif dopé à 7% de chrome, de la même taille maintenus à 60°C. La température imposée pour la mesure a été choisie de sorte de minimiser la tension nécessaire pour activer le circuit et surtout pour l'échantillon le plus dopé (à 7%).

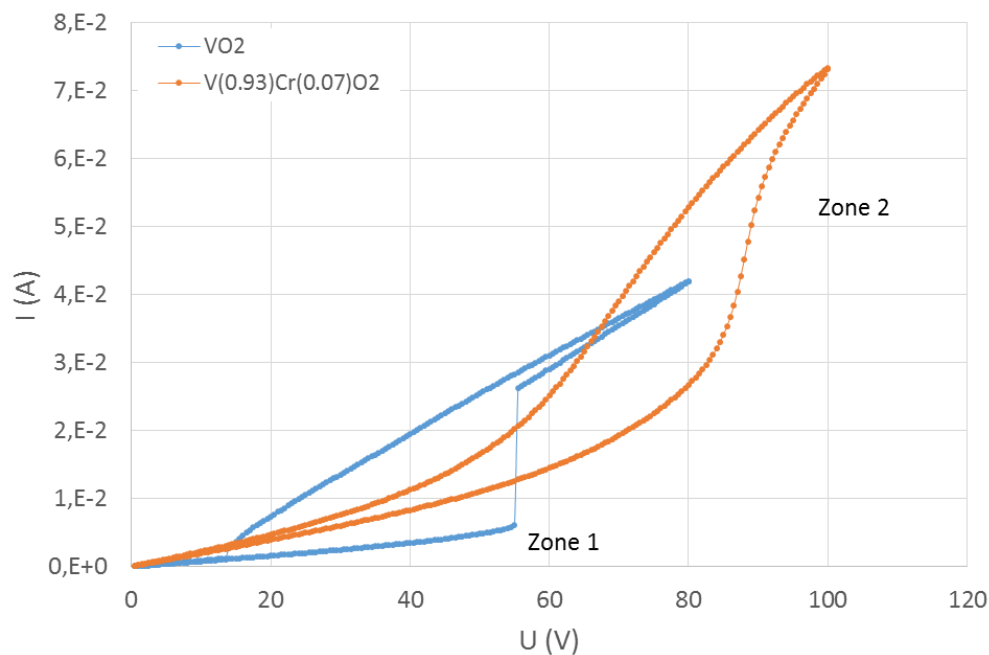


Figure IV.42 : Caractéristiques I-V des commutateurs à deux terminaux intégrant des dispositifs de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ avec 0%, et 7% de Cr maintenus à 60°C.

Cette figure montre que le dispositif à base de VO_2 a une transition abrupte d'un état isolant à métallique marquée par un saut brutal du courant à une valeur seuil de la tension (U_{seuil}) de 55 V. En revanche, le dispositif à base du film dopé à 7% de chrome présente une transition lente de l'état isolant à l'état métallique avec une tension seuil plus élevée (88V).

Le dopage au chrome affecte donc les propriétés de transition en termes de résistances à l'état isolant et métallique (R_{OFF} et R_{ON} respectivement calculés par le rapport de V/I), et tension seuil d'activation. Les résistances R_{OFF} et R_{ON} sont déterminées à l'aide des pentes des courbes avant (zone 1) et après la transition (zone 2) et reportées dans le tableau IV.10 en fonction du dopage.

% Cr	R_{OFF} (CIRCUIT) (Ω)	$R_{\text{off}}(VO_2)$ (Ω)	$\rho_{\text{OFF}}(VO_2)$ ($\Omega.m$)	ρ (A 60°C) EN 4 POINTES ($\Omega.m$)	R_{ON} (CIRCUIT) (Ω)	U_{SEUIL} (V)
0	$1,11.10^4$	$1,01.10^4$	$9,27.10^{-3}$	$2,45.10^{-2}$	$2,12.10^3$	55
7	5.10^3	4.10^3	$3,67.10^{-3}$	$2,7.10^{-3}$	$1,37.10^3$	88

Tableau IV.10 : Résistances à l'état ON et OFF et tension seuil d'activation des dispositifs à 2T à base des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$.

La résistance des motifs à l'état isolant est de l'ordre de 10^4 pour le dispositif à base de VO_2 pur et de l'ordre de 10^3 pour le dispositif dopé à 7% de chrome. De ces valeurs, nous déduisons la résistivité du motif qui est égale à $9,27 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ pour le VO_2 non dopé et $3,67 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ pour le film dopé à 7% de chrome. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par la mesure 4 pointes.

Comme précédemment évoqué à propos des mesures de la résistivité électrique des films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$, avec l'augmentation du dopage au chrome, on observe une « détérioration » des propriétés électriques (résistivité) de l'état isolant.

La tension seuil d'activation, elle aussi, varie en fonction du dopage. En effet, elle passe de 55 V pour le dispositif à base de VO_2 pur à 88 V pour l'échantillon à base du film dopé à 7%. Cette augmentation est accompagnée d'une diminution de la dynamique de la transition.

Ces résultats sont en accord avec les mesures 4 pointes qui montrent que le film dopé à 7% en chrome présente une transition isolant-métal à 87°C contre 78°C pour le film de VO_2 pur. Le film dopé nécessite plus d'énergie pour transiter, ce qui se traduit par une valeur plus élevée de la tension seuil d'activation ou par une température plus élevée (dans le cas de la mesure en 4 pointes).

Conclusion du chapitre 4

Dans ce dernier chapitre, nous avons réalisé une étude des propriétés des films minces de VO_2 dopé au chrome après une brève présentation des conditions de dépôt par ablation laser ainsi que du calcul du pourcentage de chrome dans les films.

Les analyses morphologiques par AFM montrent que tous les dépôts sont granuleux avec des grains de taille de plus en plus grande en augmentant le pourcentage du dopage. Cette variation de la taille des grains est due à la durée de dépôt qui est de plus en plus longue.

Tous les films présentent une bonne qualité cristalline comme nous l'avons montré à l'aide de l'analyse par DRX. Le dopage au chrome a pour effet de déplacer le pic de diffraction caractéristique du film vers les petits angles, ce qui peut être expliqué par la modification des contraintes ou encore par l'apparition de nouvelles phases à température ambiante sous l'effet du dopage au chrome, chose que nous avons vérifiée par spectroscopie Raman. En effet des phases appelées M2 et M3 apparaissent en fonction du dopage au chrome. A température ambiante, nous avons noté la présence de la phase M3 pour des quantités de chrome dans le film allant de 1% à 1,5%, puis un mélange des deux phases M2 et M3 caractérise les films dopés de 2,9% à 3,2% et enfin nous avons une phase M2 pour tous les autres échantillons dopés jusqu'à 25% de chrome.

A l'aide de la mesure par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman, nous avons pu montrer que la transition de la phase isolante à la phase métallique se fait en passant par une nouvelle phase isolante intermédiaire.

Des mesures par spectroscopie Raman ont montré que seul le film de VO_2 non dopé a une signature M1. Le film dopé à 1% de chrome présente une signature M3 à des basses températures (de -130 à 40°C), cette phase passe à un mélange de phases M2 + M3 avant de passer à l'état métallique. Enfin les films dopés à 6% et 11% présentent, quant à eux, un mélange de phases à basses températures, puis ils passent à une phase M2 avant de devenir métalliques. Nous avons également noté l'absence de la phase M4 pour nos films de $\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ déposés par PLD.

Les films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ ont une résistivité qui varie en fonction de la température. Un saut de résistivité à $78^\circ C$ pour le film de VO_2 non dopé marque la transition d'un état isolant à un état métallique du film. Cette transition s'effectue à des températures plus élevées pour les films dopés à des grandes quantités de chrome. En revanche, pour les films dopés à de petites quantités de chrome, la transition s'effectue à des températures plus faibles et cela est dû au procédé de dépôt par PLD.

Les propriétés optiques des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ ont été déterminées par des mesures en transmission et en réflexion à différentes longueurs d'onde. En effet, les films sont transparents à basse température et deviennent opaques à haute température.

Toutes les mesures effectuées ont montré que les températures de transition des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ s'effectuent quasiment aux mêmes températures quelle que soit la technique de mesure utilisée à l'exception de la mesure de réflexion par ellipsométrie.

Enfin nous avons réalisé des dispositifs simples à deux terminaux à base des films de VO_2 dopé au chrome dont la mesure de la caractéristique I-V a montré une modification de la valeur du courant et de la tension seuil d'activation du motif.

Bibliographie du chapitre 4

- [1] F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Catherinot, A. Crunteanu, P. Blondy, « rf-microwave switches based on reversible semiconductor-metal transition of VO₂ thin films synthesized by pulsed-laser deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 22, p. 223505, nov. 2007.
- [2] M. C. GEORGESCU, thèse de doctorat, « Elaboration de matériaux innovants appliqués à la conception de dispositifs hyperfréquences », Université de Limoges (2010).
- [3] J. GIVERNAUD, thèse de doctorat, « Etude, conception et fabrication de dispositifs micro-ondes à base de matériaux intelligents type VO₂ », Université de Limoges (2010), N° d'ordre : 10-2010
- [4] J. Leroy, thèse de doctorat, « Caractéristiques électriques non-linéaires de la transition isolant-métal du dioxyde de vanadium (VO₂) ; application à la conception de métamatériaux accordables dans le domaine térahertz », Université de Limoges (2013), N° d'ordre : 42-2013
- [5] S. P. Kowalczyk, L. Ley, F. R. McFeely, D. A. Shirley, « Multiplet splitting of the manganese 2p and 3p levels in MnF single crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 11, n° 4, p. 1721-1727, fabr. 1975.
- [6] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, « Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 7, p. 2717-2730, jan. 2011.
- [7] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, « Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 3, p. 887-898, nov. 2010.
- [8] K. G. West, J. Lu, L. He, D. Kirkwood, W. Chen, T. P. Adl, M. S. Osofsky, S. B. Qadri, R. Hull, S. A. Wolf, « Ferromagnetism in Rutile Structure Cr Doped VO₂ Thin Films Prepared by Reactive-Bias Target Ion Beam Deposition », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 21, n° 2, p. 87-92, fabr. 2008.

- [9] L. F. J. Piper, A. DeMasi, S. W. Cho, A. R. H. Preston, J. Laverock, K. E. Smith, K. G. West, J. W. Lu, S. A. Wolf, « Soft x-ray spectroscopic study of the ferromagnetic insulator $\text{V}_{0.82}\text{Cr}_{0.18}\text{O}_2$ », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 23, p. 235103, dec. 2010.
- [10] C. Chen, Y. Zhao, X. Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan, « Influence of defects on structural and electrical properties of VO_2 thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 2, p. 023707, jul. 2011.
- [11] M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, P. D. Dernier, « Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 5, n° 7, p. 2541-2551, apr. 1972.
- [12] G. Villeneuve, M. Drillon, P. Hagenmuller, « Contribution a l'étude structurale des phases $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ », *Mater. Res. Bull.*, vol. 8, n° 9, p. 1111-1121, sept. 1973.
- [13] T. Watanabe, K. Okimura, T. Hajiri, S. Kimura, J. Sakai, « Phase selective growth and characterization of vanadium dioxide films on silicon substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 16, p. 163503, apr. 2013.
- [14] K. Okimura, T. Watanabe, J. Sakai, « Stress-induced VO_2 films with M2 monoclinic phase stable at room temperature grown by inductively coupled plasma-assisted reactive sputtering », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 7, p. 073514, apr. 2012.
- [15] J. P. Pouget, H. Launois, J. P. D'Haenens, P. Merenda, T. M. Rice, « Electron Localization Induced by Uniaxial Stress in Pure VO_2 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 35, n° 13, p. 873-875, sept. 1975.
- [16] T. D. Manning, I. P. Parkin, C. Blackman, U. Qureshi, « APCVD of thermochromic vanadium dioxide thin films—solid solutions $\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Mo, Nb) or composites VO_2 : SnO_2 », *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n° 42, p. 4560-4566, oct. 2005.
- [17] E. Strelcov, A. Tselev, I. Ivanov, J. D. Budai, J. Zhang, J. Z. Tischler, I. Kravchenko, S. V. Kalinin, A. Kolmakov, « Doping-Based Stabilization of the M2 Phase in Free-Standing VO_2 Nanostructures at Room Temperature », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 12, p. 6198-6205, dec. 2012.
- [18] J. M. Reyes, J. R. Marko, M. Sayer, « Hysteresis effects in the semiconductor-metal transition of Cr-doped VO_2 », *Solid State Commun.*, vol. 13, n° 12, p. 1953-1957, dec. 1973.

- [19] C. Marini, E. Arcangeletti, D. Di Castro, L. Baldassare, A. Perucchi, S. Lupi, L. Malavasi, L. Boeri, E. Pomjakushina, K. Conder, P. Postorino, « Optical properties of $V_{1-x}Cr_xO_2$ compounds under high pressure », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 23, p. 235111, jun 2008.
- [20] J. M. Atkin, S. Berweger, E. K. Chavez, M. B. Raschke, J. Cao, W. Fan, J. Wu, « Strain and temperature dependence of the insulating phases of VO_2 near the metal-insulator transition », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 2, p. 020101, jan. 2012.
- [21] K. Okimura, N. H. Azhan, T. Hajiri, S. Kimura, M. Zaghrioui, J. Sakai, « Temperature-dependent Raman and ultraviolet photoelectron spectroscopy studies on phase transition behavior of VO_2 films with M1 and M2 phases », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 15, p. 153501, apr. 2014.
- [22] A. Tselev, I. A. Luk'yanchuk, I. N. Ivanov, J. D. Budai, J. Z. Tischler, E. Strelcov, A. Kolmakov, S. V. Kalinin, « Symmetry Relationship and Strain-Induced Transitions between Insulating M1 and M2 and Metallic R phases of Vanadium Dioxide », *Nano Lett.*, vol. 10, n° 11, p. 4409-4416, nov. 2010.
- [23] Y. Zhao, J. H. Lee, Y. Zhu, M. Nazari, C. Chen, H. Wang, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan, « Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO_2 thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 5, p. 053533, mars 2012.
- [24] D. Ruzmetov, G. Gopalakrishnan, C. Ko, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, « Three-terminal field effect devices utilizing thin film vanadium oxide as the channel layer », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 11, p. 114516, jun 2010.
- [25] J. Nag R. F. Haglund Jr, « Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, n° 26, p. 264016, 2008.
- [26] Q. Shi, W. Huang, J. Wu, Y. Zhang, Y. Xu, Y. Zhang, S. Qiao, J. Yan, « Terahertz transmission characteristics across the phase transition in VO_2 films deposited on Si, sapphire, and SiO_2 substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 3, p. 033523, aug 2012.
- [27] D. H. Kim, H. S. Kwok, « Pulsed laser deposition of VO_2 thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, n° 25, p. 3188–3190, 1994.
- [28] T.-H. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R. J. Narayan, J. Narayan, « Semiconductor-metal transition characteristics of VO_2 thin films grown on c- and r-sapphire substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 5, p. 053514–053514, 2010.

- [29] B. L. Brown, M. Lee, P. G. Clem, C. D. Nordquist, T. S. Jordan, S. L. Wolfley, D. Leonhardt, C. Edney, J. A. Custer, « Electrical and optical characterization of the metal-insulator transition temperature in Cr-doped VO₂ thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 17, p. 173704, mai 2013.
- [30] A. Gentle, A. Maarooft, G. Smith, « Temperature dependence of optical and transport properties in VO₂ with high temperature anomalies », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 8, n° 3-4, p. 229-232, mai 2008.
- [31] J. Lappalainen, S. Heinilehto, H. Jantunen, V. Lantto, « Electrical and optical properties of metal-insulator-transition VO₂ thin films », *J. Electroceramics*, vol. 22, n° 1-3, p. 73–77, 2009.
- [32] J. K. Kana, J. M. Ndjaka, G. Vignaud, A. Gibaud, M. Maaza, « Thermally tunable optical constants of vanadium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry », *Opt. Commun.*, vol. 284, n° 3, p. 807–812, 2011.

Conclusion générale

Ce travail de thèse concerne l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces de dioxyde de vanadium dopé au chrome ($V_{(1-x)}Cr_xO_2$). L'approche choisie concerne les caractérisations structurales, et physiques des films avec différents pourcentages de chrome et leur intégration dans des dispositifs simples à deux terminaux afin de les activer électriquement. L'analyse structurale a nécessité l'utilisation de la diffraction de rayons X et la spectroscopie Raman. Les propriétés physiques ont été étudiées à l'aide des mesures électriques et optiques. Enfin les caractéristiques de dispositifs 2T ont été déterminées à l'aide de la mesure I-V.

Tout d'abord nous avons commencé par une étude bibliographique de la transition isolant-métal dans le cas du dioxyde de vanadium ainsi que les propriétés de sa transition structurale, électrique et optique et à la possibilité de les modifier par le dopage. Puis nous avons décrit quelques types d'isolants et les mécanismes de transition isolant-métal les caractérisant. Nous avons également évoqué la controverse concernant la nature du mécanisme de transition impliqué dans le VO_2 . Enfin, nous avons présenté quelques domaines d'application de VO_2 notamment ceux initiés dans le contexte limougeaud (SPCTS/XLIM).

Les films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ (x variant entre 0 et 0,25) d'une épaisseur de 110 nm ont été préparés en utilisant le procédé de dépôt par ablation par laser impulsif (PLD) à partir de deux cibles ; une cible de vanadium et une cible de chrome. Le substrat utilisé au cours de cette étude est un substrat de saphir c, la température du dépôt est de 700°C et la pression d'oxygène lors du dépôt est de $2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Une étude structurale par diffraction de rayons X a montré que les films sont de bonne qualité cristalline avec notamment une relation d'épithaxie entre le film et le substrat traduite par l'apparition d'une seule famille de plans de diffraction dans le film. La seule différence entre le film non dopé et les films de VO_2 dopés au chrome est la position du pic de diffraction de la couche qui est de plus en plus déplacé vers les petits angles de diffraction. Seuls les films dopés avec de très grandes quantités de chrome (à partir de 21% de chrome) diffèrent des autres films par la présence, hormis celle du pic de diffraction de VO_2 , d'un pic de diffraction de Cr_2O_3 montrant que la quantité de chrome est suffisamment importante pour former un oxyde cristallisé.

Des mesures de diffraction de rayons X en température montrent que la transition des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ d'un état isolant à un état métallique s'accompagne d'une transition structurale traduite par la variation de la position du pic de diffraction du film en fonction de la température. Cette transition met en évidence, pour les films dopés à de faibles quantités de chrome (de 1 à 2,9%), un

phénomène étrange qui se traduit par le déplacement du pic de diffraction du film vers une valeur minimale avant de passer à l'état métallique.

Nous avons aussi effectué des analyses des films par spectroscopie Raman en fonction de la température. Les films $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ se présentent sous différentes structures à basse température nommées M1, M3, M2 + M3 et M2 suivant la quantité de chrome dans le film. La transition des films de l'état isolant à l'état métallique s'effectue successivement en passant d'une phase isolante à une autre, puis de cette phase isolante à la phase métallique (R).

Les caractéristiques électriques, étudiées à l'aide de la mesure de la résistivité en fonction de la température par la méthode des 4 pointes en ligne, montrent que les films $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ passent d'un état isolant à un état métallique avec une variation de la température et la dynamique de transition en fonction du dopage. Le dopage au chrome a ainsi augmenté la température de transition des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ (de 78 pour le VO_2 pur à 102°C pour le film dopé à 25% de chrome), mais malheureusement diminué la dynamique correspondant au rapport des résistivités à l'état isolant et métallique d'environ cinq à deux ordres de grandeur.

De la même manière que pour les propriétés électriques, la transition optique des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$, déterminée par des mesures de transmission et de réflexion, a été modifiée par le dopage. En effet la température ainsi que la dynamique de transition sont fonction de la quantité de chrome dans le film.

L'ensemble de ces résultats nous a conduits à la définition du diagramme de phase pour les dépôts de dioxyde de vanadium dopé au chrome réalisés par ablation laser. La présence de différentes phases de VO_2 a été mise en évidence en fonction du dopage et la température. Les zones de présence des différentes phases sont pour certaines différentes de celles établies pour le matériau massif. Par exemple, un mélange des deux phases M2 et M3 est possible dans le cas des films minces et n'a pas été détecté pour le matériau massif. De même, nous avons noté l'absence de la phase M4 dans le cas des films déposés par PLD sur substrat saphir c.

Des dispositifs simples à deux terminaux ont été fabriqués en déposant, par PLD, des électrodes de chrome sur les films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ à travers un masque. La mesure I-V de ces dispositifs a montré que le dopage modifie les propriétés de transition de VO_2 de l'état isolant à l'état métallique.

Concernant les perspectives, de nombreuses voies pourraient être explorées. Tout d'abord en lien direct avec le travail présenté, des études complémentaires des films de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ sont à mettre en œuvre, par exemple une étude fine de la croissance dans le plan du film afin d'apporter des

éléments de réponse aux questions concernant les contraintes et leur influence sur les propriétés du matériau déposé à différentes échelles. De même, côté application, si le concept d'intégration des films dans des composants simples a été montré, il est maintenant possible d'envisager des dispositifs plus complexes comme c'est le cas pour les films de VO_2 non dopés.

A moyen terme, un travail important pourrait être consacré aux processus d'activation de la transition des couches de VO_2 pur et dopé par d'autres moyens que l'activation thermique ou électrique. Nous pouvons par exemple citer l'activation optique ou l'activation fluide.

D'autres perspectives concernent directement le 'dopage'. Le procédé de dépôt par ablation laser multicibles a montré ici son potentiel de par sa flexibilité. Cependant diverses questions sur sa part dans la modification des propriétés restent en suspens.

D'autres types de dopage pourraient être envisagés, bien sûr du dopage atomique comme par exemple par molybdène qui a pour effet de diminuer la température de transition de VO_2 contrairement au chrome ou par une combinaison plus complexe afin de coupler différentes propriétés.

Enfin, afin d'explorer d'autres voies, un dopage par des nanoparticules pourrait être envisagé et comparé à notre étude. Les agrégats de chrome pourraient être réalisés grâce au générateur d'agrégats en cours de développement au laboratoire SPCTS (thèse M. Gaudin). Il permet de générer des agrégats d'une taille de quelques nm. Couplé à une enceinte PLD conventionnelle, il offre en particulier la possibilité de noyer des agrégats de taille contrôlée dans une matrice i.e. d'élaborer des matériaux nanocomposites aux propriétés particulières.

ANNEXE

I. Etude bibliographique de V_2O_3

Le sesquioxyde de vanadium est (V_2O_3) est un matériau à transition de phase présentant une transition isolant-métal de 7 ordres de grandeur à 160 K. Il s'agit de l'oxyde de vanadium ayant la transition la plus spectaculaire. Il est considéré comme étant le prototype des systèmes électroniques fortement corrélés. Il est donc particulièrement intéressant d'étudier ce matériau. Relativement peu d'études de mise en forme de couches sont reportées dans la bibliographie et notamment par PLD. Nous nous sommes proposé en parallèle du cœur du travail de thèse de réaliser quelques échantillons dont les résultats sont présentés dans cette annexe.

1. Caractéristiques de V_2O_3 pur et dopé

Depuis sa découverte, le sesquioxyde de vanadium (V_2O_3) suscite l'intérêt des chercheurs du fait de ses propriétés de transition intéressantes [1], [2]. Ce matériau subit une transition de phase de premier ordre, il passe d'un état paramagnétique métallique (PM) à température ambiante, à une phase antiferromagnétique isolante (AFI) lorsqu'il est refroidi en dessous de 160 K (T_{MIT}). La variation de la résistivité à travers cette transition isolant-métal (MIT) peut être de plus de sept ordres de grandeur et comme dans le cas du dioxyde de vanadium, les propriétés de transition sont sensibles aux excitations extérieures (température, pression, dopage ...) [3], [4].

Dopé au chrome ou soumis à une traction, le sesquioxyde de vanadium présente une deuxième transition de phase et passe d'un état paramagnétique métallique à paramagnétique isolant (PI) à des températures supérieures à celle de transition de V_2O_3 non dopé. Le dopage au chrome augmente également la température de transition du composé V_2O_3 jusqu'à la stabilisation complète de l'état isolant [2], [4], [5], [6], [7]. En revanche, le dopage au titane ainsi que l'application d'une pression, ou encore la sur-stœchiométrie en oxygène (ou la sous-stœchiométrie de vanadium) entraîne une diminution de la température de transition du composé V_2O_3 jusqu'à suppression de la phase isolante pour $x > 0,05$ dans $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ et $y > 0,01$ pour $V_{2(1-y)}O_3$ [3], [5], [8], [9], [10]. L'impact du dopage et de la pression ou encore de la stœchiométrie est ainsi majeur sur les propriétés de la MIT de V_2O_3 .

McWhan a proposé un diagramme de phase de V_2O_3 montrant l'influence de la température, la pression et le dopage au chrome et au titane sur les propriétés de transition de V_2O_3 (figure A1.1). Trois transitions de phase sont donc reportées à savoir AFI-PM, PM-PI et AFI-PI.

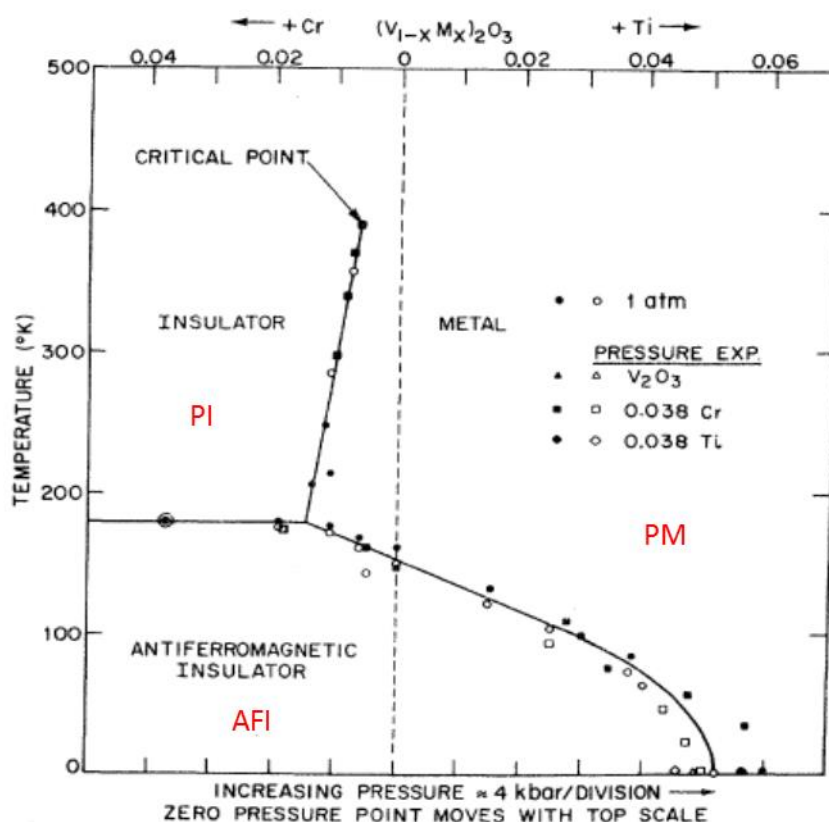


Figure A1.1 : Diagramme de phase de transition isolant-métal de V_2O_3 proposé par McWhan et coll. [11].

2. Structure cristallographique de V_2O_3

À température ambiante, V_2O_3 est métallique avec une structure corindon et il possède une symétrie rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$ (figure A1.2). Dans cette structure, les cations de vanadium occupent $2/3$ des sites octaédriques formés par les anions d'oxygène [12]. Quand la température devient inférieure à la température de transition, V_2O_3 devient isolant avec une déformation de la symétrie, il devient antiferromagnétique isolant avec une symétrie monoclinique (groupe d'espace $I2/a$). la transition de l'état métallique à l'état isolant entraîne une augmentation de la distance entre les plus proches voisins vanadium-vanadium [13].

La substitution des atomes de vanadium par des atomes de chrome dans le V_2O_3 entraîne une transition isolant-métal de Mott à l'ambiante avec conservation de la symétrie du groupe d'espace [12].

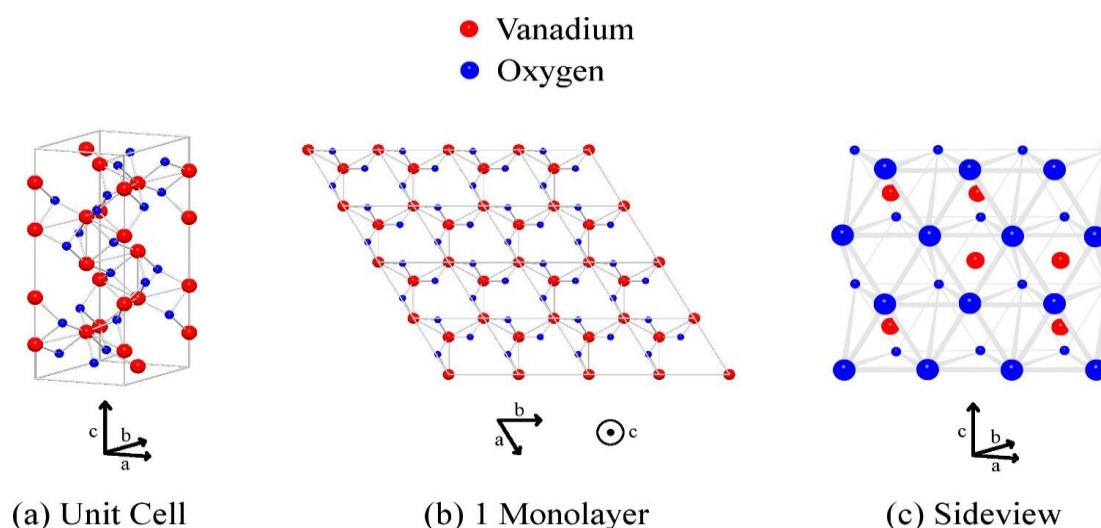


Figure A1.2 : Structure cristallographique de V_2O_3 . (a) La symétrie corindon de la phase à température ambiante de V_2O_3 . (b) une vue de dessus le long de l'axe c présentant une monocouche de vanadium et d'oxygène. (c) une vue de côté simplifiée montrant comment les deux tiers des octaèdres d'oxygène sont occupés par des atomes de vanadium [14].

3. Propriétés électriques et magnétiques de V_2O_3

Comme illustré par la courbe rouge et indiqué par un astérisque sur la figure A1.3, le sesquioxyde de vanadium présente une anomalie dans son comportement électrique à 160 K. Cette anomalie est liée à la transition d'un état paramagnétique métallique (PM) à un état antiferromagnétique isolant (AFI) [15]. La transition isolant-métal dans V_2O_3 est de plus de sept ordres de grandeur ce qui fait d'elle la plus spectaculaire dans la famille des oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal. Une transition métal-métal existe vers 500 K [7]. Cette transition a une amplitude, quant à elle, beaucoup moins importante.

Dopé au chrome, V_2O_3 présente une nouvelle transition à des températures supérieures à 160 K qui dépendent de la quantité de chrome présente dans la matrice de V_2O_3 . Une nouvelle phase apparaît appelée paramagnétique isolante (PI). La transition PM-PI présente les caractéristiques de la transition de Mott [16]. Au-delà de 3 % de chrome, la phase PM n'existe plus et une transition directe de la phase AFI vers la phase PI est observée [4].

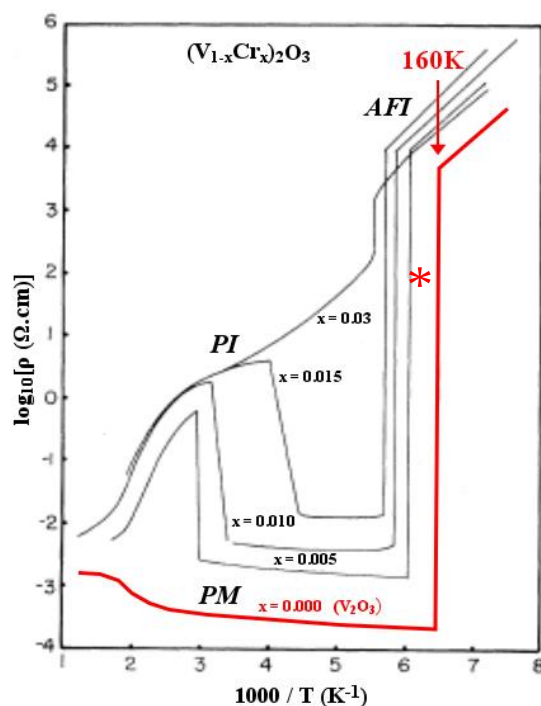


Figure A1.3 : Résistivité de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en fonction de la température [4]

Outre la transition électrique, le sesquioxyde de vanadium présente une transition magnétique à la même température (160 K). Au-dessus de cette température le comportement de la phase PM est paramagnétique classique comme le cas des métaux [17].

En revanche, la phase AFI présente un ordre magnétique à longue distance, elle a été déterminée par R. M. Moon en 1970 [18]. Un moment magnétique de $(1,2 \pm 0,1) \mu_B$ par atome de vanadium est observé [18]. La structure magnétique de V_2O_3 est unique parmi les oxydes de métaux de transition.

Enfin, dans le cas de V_2O_3 dopé au chrome, la phase paramagnétique isolante, contrairement à la phase AFI, ne présente pas d'ordre magnétique [17].

4. Activation de V_2O_3

Les propriétés du sesquioxyde de vanadium peuvent être modifiées de différentes manières sous l'effet d'une variation d'un paramètre physique extérieur. La variation de la température induit une transition de V_2O_3 à 160 K [3]. Outre la température, l'application d'une pression induit une transition de phase du sesquioxyde de vanadium [5]. De plus, les propriétés de V_2O_3 peuvent être modifiées électriquement en appliquant un courant ou une tension [14]. La non stœchiométrie et le dopage du V_2O_3 permettent également de modifier les propriétés de transition de celui-ci [19].

5. V_2O_3 en couche mince

Au cours des deux dernières décennies, un grand nombre de techniques de dépôt ont été utilisées pour préparer des films minces de V_2O_3 comme la technique sol-gel [19], l'épithaxie par jet moléculaire [3], [20] la pulvérisation magnétron réactive [4], l'évaporation thermique réactive [5], le revêtement par pyrolyse [6] et l'ablation par laser impulsif (PLD) [8], [25].

En film mince, plusieurs paramètres de dépôt doivent être maîtrisés afin d'avoir un film de V_2O_3 qui présente une transition isolant-métal.

5.1. Effet du substrat et de la température du dépôt

Le substrat joue un rôle primordial sur les propriétés de transition isolant-métal de V_2O_3 . Le choix du substrat doit donc être fait en fonction des paramètres de maille de ce dernier et ceux de V_2O_3 de telle manière à avoir le minimum de désaccord entre les deux.

Plusieurs types de substrats ont été utilisés pour l'étude des propriétés de V_2O_3 en film mince tel que le saphir c, a et r, $LaTiO_3$...

Une étude de B. S. Allimi et coll. sur des dépôts de V_2O_3 de 215 nm déposés par la technique d'ablation par laser impulsif sur substrats de saphir a et c montre que les films de V_2O_3 sont épithaxiés dans le deux cas mais avec des orientations différentes suivant l'orientation du substrat (orientation parallèle à celle du substrat). En revanche, le film de V_2O_3 déposé sur saphir c est plus lisse que celui déposé sur saphir a, qui présente une transition isolant-métal moins importante que le premier. De plus, le film déposé sur saphir c présente une transition isolant-métal à 180 K alors que celui déposé sur saphir a présente une transition à 186 K. Comparés au matériau massif, les dépôts de l'oxyde de vanadium sur les deux types de substrat ont une MIT à une température plus élevée, et une résistivité à température ambiante plus élevée. Cette différence de comportement est due aux contraintes appliquées sur le film mince par le substrat et au « stress » thermique résultant de la différence des coefficients d'expansion thermiques du film et des substrats. En effet, le volume de V_2O_3 déposé sur saphir a est de 1,26 % plus grand et sur saphir c est de 0,75 % plus petit que celui de V_2O_3 massif [7], [27].

Les contraintes appliquées par le substrat sur le film peuvent se traduire par la suppression de la transition isolant-métal dans les films de V_2O_3 . Cet effet est confirmé par S. Yonezawa et coll. [28] qui montrent l'influence du substrat sur les propriétés de transition des films de sesquioxyde de vanadium déposés par PLD sur substrats Al_2O_3 (0001) et $LaTiO_3$ (0001). En effet, sur substrat Al_2O_3 , la transition

est supprimée, alors que sur substrat LaTiO_3 le film présente une transition isolant-métal à 190 K. Ces comportements sont dus à la modification du paramètre a du film qui est dans un état de compression dans le cas du substrat de saphir et en état d'expansion pour le film déposé sur LaTiO_3 . Ces résultats montrent la forte influence de la nature du substrat sur les propriétés électriques du film.

Cette même étude montre l'effet de la température de dépôt sur les propriétés de transition du sesquioxyde de vanadium. En effet pour des températures de dépôt inférieures à 873 K, seulement une phase métallique existe pour les dépôts sur substrat LaTiO_3 et cette phase est stable à toutes les températures. La transition est donc complètement supprimée pour des dépôts réalisés en dessous de ces températures.

Il est possible de déposer une sous couche d'un matériau présentant un désaccord de maille inférieur à celui du substrat afin de minimiser les contraintes induites par celui-ci [29]. En effet une étude de L. Dillemans et coll. montre qu'une sous couche de Cr_2O_3 a permis de minimiser les contraintes induites par le substrat de saphir sur le film de V_2O_3 et a permis d'avoir une transition isolant-métal de films très fins de V_2O_3 jusqu'à 4 nm d'épaisseur.

5.2. Effet de l'épaisseur du film

Certaines études montrent l'effet de l'épaisseur du film sur les propriétés de transition de V_2O_3 . B. S. Allimi et coll. [30] ont effectué une étude de l'influence de l'épaisseur du film de sesquioxyde de vanadium déposé par PLD sur substrat de LaLiO_3 à partir d'une cible de V_2O_3 . Le résultat de cette étude met en évidence quatre comportements différents suivant l'épaisseur du film. En effet, une transition isolant-isolant est observée pour des couches très fines de l'ordre de 12 nm, une transition isolant-métal existe pour des épaisseurs allant de 24 à 35 nm, les films d'environ 46 nm présentent une transition métal-métal, et enfin un comportement métallique est observé pour des films avec des épaisseurs supérieures à 80 nm.

Q. Luo et coll. ont réalisé des films très minces de V_2O_3 allant de 5 à 20 nm sur substrat de saphir c par procédé d'évaporation réactive. Leur étude montre l'absence de transition isolant-métal et cela est dû aux contraintes induites par le désaccord de maille entre le substrat et le film [23].

C. Grygiel et coll. [31] ont choisi de faire des dépôts couvrant une gamme d'épaisseur plus large allant de 170 à 1100 Å sur substrat de saphir c . Leur étude montre que la rugosité du film augmente avec l'épaisseur et tous les films sont contraints avec une tension de compression suivant le plan (ab) et de traction suivant l'axe c de la maille et les paramètres a et c varient avec l'épaisseur du film. De plus, il

n'existe pas de transition isolant-métal, seule une transition structurale est observée avec un comportement métallique pour tous les films avec toutes les épaisseurs réalisées.

5.3. Effet de la pression du dépôt et de refroidissement

Des dépôts avec différents procédés de refroidissement présentent des comportements différents selon qu'ils soient refroidis sous vide ou sous pression d'oxygène ou d'argon [26]. En effet, P. Limelette et coll. ont réalisé des dépôts de V_2O_3 par PLD sur substrat de saphir c à partir d'une cible de V_2O_5 . Ils montrent donc qu'un refroidissement sous vide conduit au même comportement que V_2O_3 massif (transition à 150 K) mais le paramètre de maille c est inférieur à celui du V_2O_3 massif. En revanche, un refroidissement dans une atmosphère d'argon de 0.02 mbar entraîne la suppression complète de la MIT et le film est métallique même à basse température, et enfin le dépôt refroidi à 0.2 mbar d'argon présente une transition isolant-métal incomplète à 150 K.

La pression lors du dépôt peut aussi modifier les propriétés électriques du sesquioxyde de vanadium. J. Brockman et coll. [20] ont étudié l'effet de ce paramètre en réalisant des dépôts de V_2O_3 de 35 nm sur substrat de saphir c par la technique d'évaporation thermique assistée par plasma d'oxygène à partir d'une cible de vanadium. Cette étude met en évidence l'augmentation de la température de transition d'environ 50 K sous l'effet de la réduction de la quantité d'oxygène lors du dépôt de 3.10^{-7} à $2,6.10^{-8}$ Torr. Ils montrent que la variation de la pression d'oxygène conduit à l'augmentation de la température de transition de façon monotone et donc la résistivité augmente à température ambiante. Tous les films présentent une transition isolant-métal avec une température de transition qui dépend énormément de la quantité d'oxygène lors du dépôt, à l'exception des films déposés à très faible quantité d'oxygène qui sont alors du monoxyde de vanadium VO.

II. Etude des propriétés des couches minces de V_2O_3 déposées par PLD

Cette annexe est dédiée à l'étude des propriétés des films de V_2O_3 déposés par PLD en utilisant deux approches différentes pour la synthèse (comme rencontrée dans la bibliographie) à savoir l'utilisation d'une cible de V_2O_5 et d'une cible de vanadium.

I.4.1. Dépôts à partir d'une cible de V_2O_5

Dans un premier temps, nous avons utilisé une cible de V_2O_5 afin de réaliser des films de V_2O_3 . Pour cela, il a été nécessaire de fabriquer une cible à partir d'une poudre de V_2O_5 .

1. 1. Fabrication d'une cible de V_2O_5

Nous avons fabriqué une cible de V_2O_5 en utilisant une poudre de V_2O_5 pure. Afin d'avoir une cible d'une épaisseur de 3 mm, nous avons utilisé 3,1 g de poudre de V_2O_5 que nous avons pressé à l'aide d'une presse manuelle en appliquant une pression d'une tonne pendant une minute. Nous avons donc obtenu une pastille de V_2O_5 . La température de fusion du V_2O_5 étant de l'ordre de 670°C , nous avons choisi une température de 630°C pour le frittage de la cible. Celle-ci a été placée dans un four tubulaire et maintenue à cette température pendant 3 jours. Nous obtenons ainsi une cible fragile et relativement peu densifiée ; la masse volumique de la cible a été mesurée, elle est de $2,04\text{ g/cm}^3$ à comparer avec les $3,3\text{ g/cm}^3$ attendus. Une photo de la cible après recuit est donnée sur la figure A1.4 montrant sa couleur jaune orangée caractéristique.



Figure A1.4 : Photographie de la cible de V_2O_5 après recuit.

Une fois la pastille fabriquée, nous l'avons analysé par diffraction de rayons X afin de nous assurer de sa composition avant de l'utiliser.

La figure suivante A1.5 montre une analyse par DRX de la poudre ainsi que la pastille de V_2O_5 après recuit.

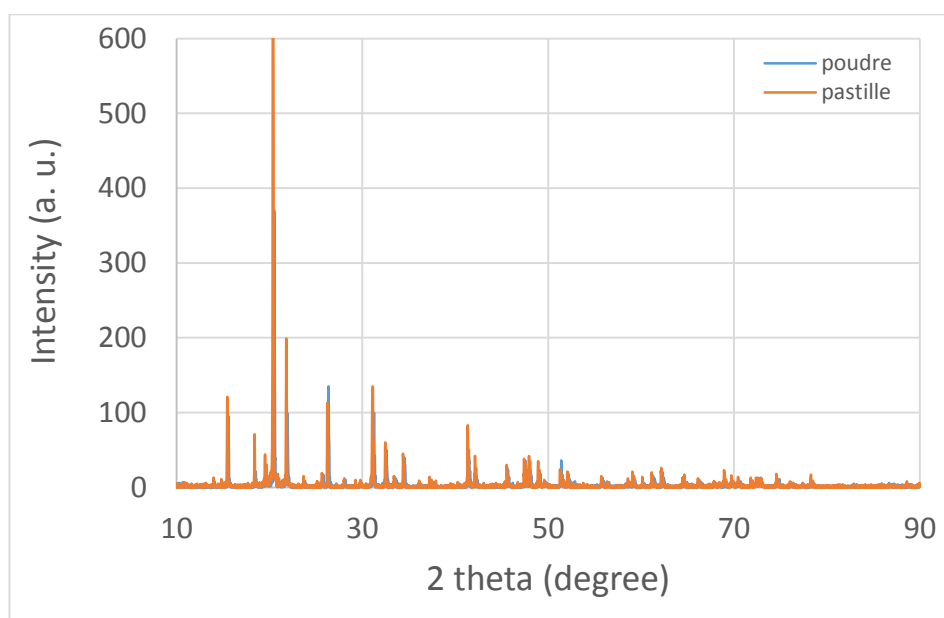


Figure A1.5 : Diagramme de diffraction de la poudre et de la pastille de V_2O_5 après recuit.

Cette figure montre que la composition de la cible de V_2O_5 après recuit est la même que celle de la poudre utilisée. Le frittage n'a donc pas conduit à l'apparition d'autres phases dans la cible.

1. 2. Paramètres de dépôt

Afin de trouver les conditions optimales de dépôt des films de V_2O_3 en utilisant la cible de V_2O_5 , nous avons effectué des dépôts en jouant sur différents paramètres présentés sur le tableau A1.1 en nous appuyant sur les recherches bibliographiques.

Nom de l'échantillon	Température du dépôt	Durée du dépôt	Fluence du laser (J/cm ²)	Pression lors du dépôt
V ₂ O ₃ -3	700°C	30 min	3	2.10 ⁻² mbar d'Ar
V ₂ O ₃ -4	700°C	2 h	3	2.10 ⁻² mbar d'Ar
V ₂ O ₃ -5	700°C	20 min	5	sous vide ~5.10 ⁻⁶ mbar
V ₂ O ₃ -7	700°C	20 min	5	2.10 ⁻² mbar d'Ar
V ₂ O ₃ -8	700°C	1 h	5	2.10 ⁻² mbar d'Ar

Tableau A1.1 : Paramètres de dépôt des différents échantillons réalisés à partir d'une cible de V₂O₅.

Nous allons donc étudier les propriétés structurales et électriques de ces dépôts par des analyses par DRX et 4 pointes.

1. 3. Caractérisations structurales

Dans un premier temps nous avons étudié les propriétés structurales des films par diffraction de rayons X comme le montre la figure A1.6.

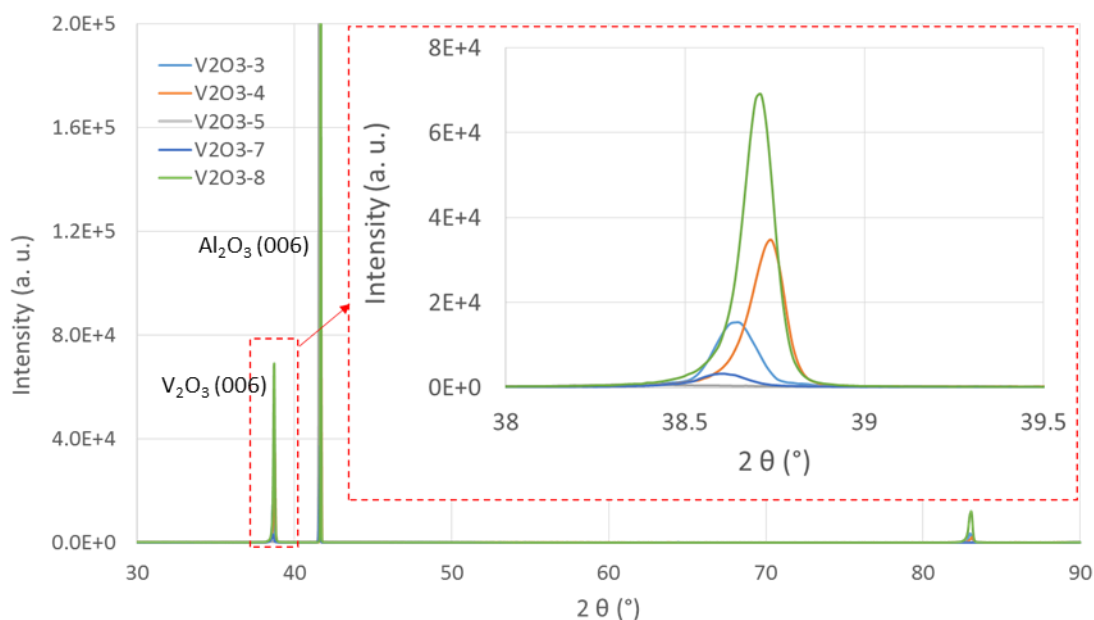


Figure A1.6 : Diagrammes de diffraction de rayons X des différents échantillons déposés à partir d'une cible de V₂O₅.

Tous les échantillons, à l'exception de l'échantillon V₂O₃-5, ont une signature de V₂O₃ avec le pic de diffraction du film orienté (006) plus ou moins décalé de la position théorique. En effet, ce pic est placé

à $38,65^\circ$, $38,74^\circ$, $38,61^\circ$ et $38,71^\circ$ pour les échantillons V_2O_3 -3, V_2O_3 -4, V_2O_3 -7 et V_2O_3 -8 respectivement. En comparant ces valeurs à celle de la position théorique de V_2O_3 massif se trouvant à $38,51^\circ$, il est clair que les films présentent des contraintes.

L'échantillon V_2O_3 -5, déposé sous vide, présente un pic de diffraction de très faible intensité (figure A1.7).

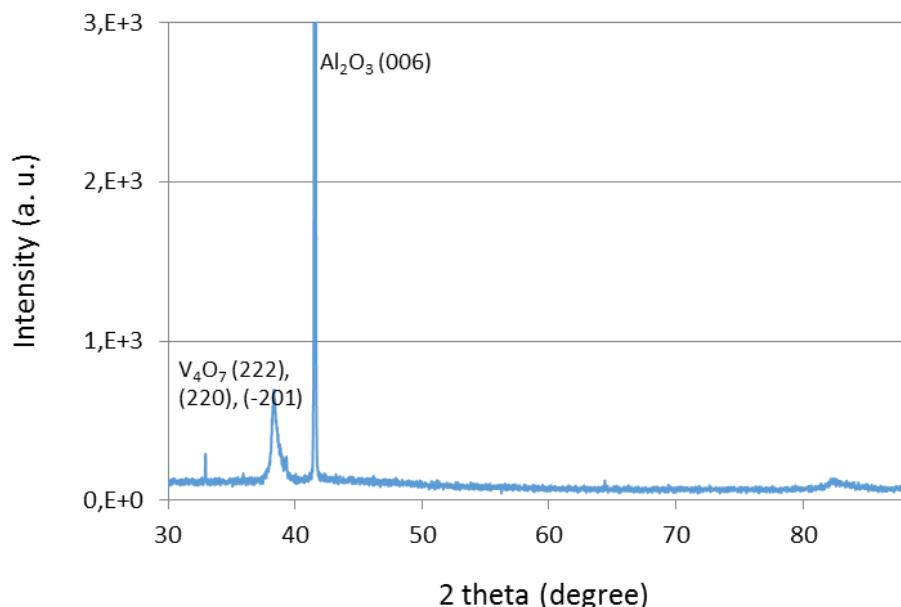


Figure A1.7 : Diagramme de diffraction de l'échantillon V_2O_3 -5 déposé sous vide.

Le pic de diffraction situé à environ $38,4^\circ$ caractéristique de V_4O_7 est dissymétrique et a une largeur à mi-hauteur importante, ce qui pourrait être induit par la présence de plusieurs contributions. Ce pic a été décomposé à l'aide du logiciel Peakoc (figure A1.8)

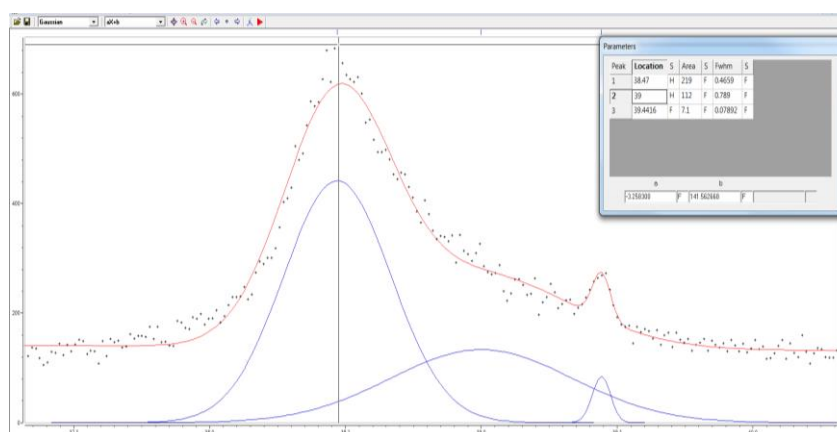


Figure A1.8 : Décomposition du pic de diffraction de l'échantillon déposé sous vide.

Trois composantes différentes situées à $38,47^\circ$, 39° et $39,4^\circ$ contribuent à ce pic. Ces positions sont très proches de celles de V_4O_7 (massif) situées à $38,7^\circ$, $39,2^\circ$ et $39,4^\circ$ (fiche JCPDS numéro 04-005-

4468). La différence entre les positions théoriques et expérimentales est due aux contraintes existant dans le film mince.

Sur la figure A1.6, nous pouvons constater que le pic de diffraction du film est plus au moins intense en fonction de la durée du dépôt et la fluence de laser. En effet, le film déposé à la fluence la plus élevée pendant 1h, ayant donc l'épaisseur la plus élevée de 130 nm possède une réponse plus intense que les autres films d'épaisseurs respectives de 73 nm, 38 nm, et 15 nm pour V_2O_3 -4, V_2O_3 -3 et V_2O_3 -7.

1. 4. Caractérisations électriques

Nous avons, dans un second temps, réalisé des mesures de résistivité de ces films en fonction de la température par la méthode des 4 pointes carrées. Le résultat est donné sur la figure A1.9.

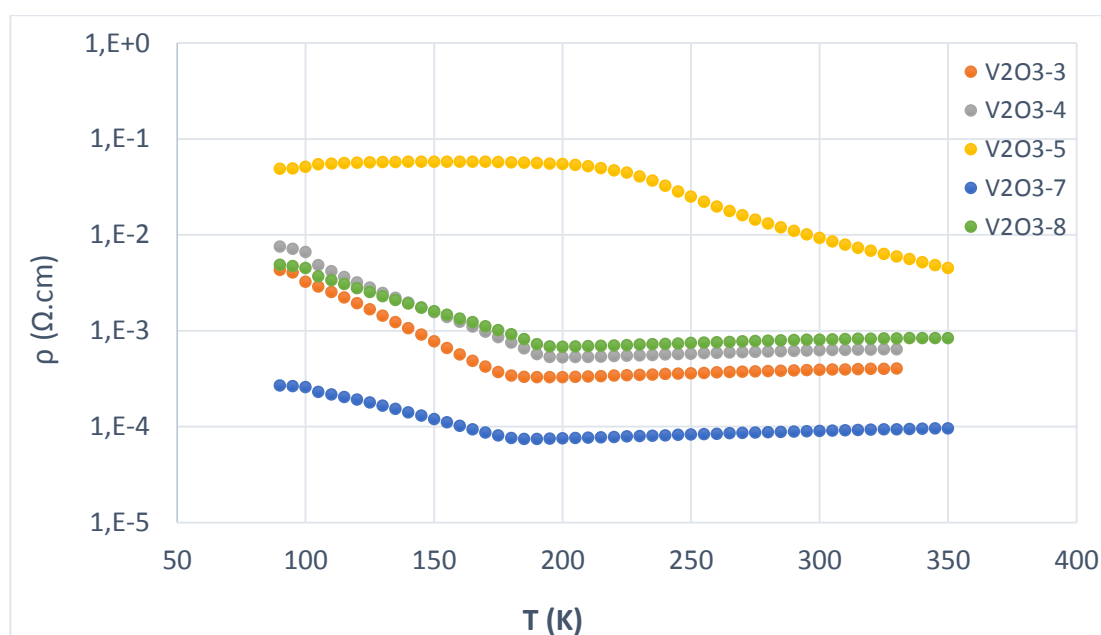


Figure A1.9 : Mesures de résistivité des films de V_2O_3 réalisés à différentes conditions de dépôt.

Sur cette figure, on peut remarquer que tous les films, à l'exception de celui déposé sous vide (V_2O_3 -5), présentent une légère transition isolant-métal. Nous pouvons constater que, plus l'épaisseur du film est faible, plus sa résistivité à l'état métallique est faible. Le film déposé sous vide présente un léger saut de résistivité à 250 K montrant qu'il s'agit bien de V_4O_7 (matériau présentant une transition de phase à 250 K comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre de ce manuscrit).

Après un certain nombre de dépôts réalisés à partir de la cible de V_2O_5 , la surface de la cible, initialement de couleur orange, a noirci. Nous avons donc effectué une analyse par diffraction de rayons X de la cible après dépôts afin de s'assurer de sa stœchiométrie (figure A1.10).

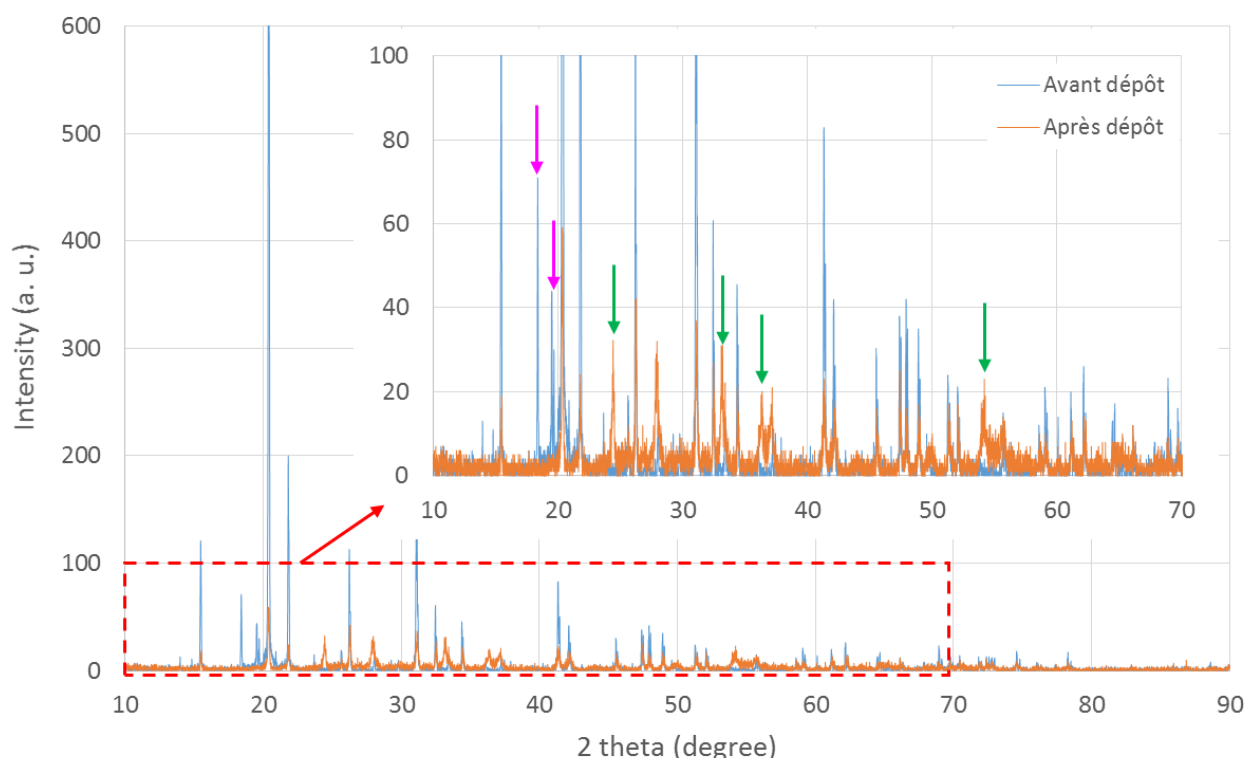


Figure A1.10 : Diagrammes de diffraction de la cible de V_2O_5 avant et après les dépôts.

Après un certain nombre de dépôts, la surface de la cible n'a plus exactement la même signature qu'au départ. En effet, des pics de diffraction (marqués par des flèches vertes sur la figure A1.10) apparaissent, correspondants à V_2O_3 (fiche JCPDS numéro 04-004-2833) et d'autres pics disparaissent (comme indiqué par des flèches roses). De plus, l'intensité des pics de diffraction n'est pas la même dans les deux cas.

Il apparaît donc une réduction de la surface de la cible lors de son irradiation au cours du dépôt ; Afin d'éviter ce problème de réduction de la cible de V_2O_5 , nous avons donc choisi de changer notre approche pour la synthèse des films et d'utiliser, comme pour les films de VO_2 , une cible de vanadium.

I.4.2. Dépôts à partir d'une cible de Vanadium

Dans cette partie, nous allons représenter les résultats d'analyse des films de V_2O_3 déposés par PLD en utilisant une cible de vanadium pur.

2. 1. Paramètres de dépôt

Nous avons réalisé une série de dépôts en variant la température, la durée et la pression de dioxygène pendant le dépôt.

Les paramètres de dépôt des différents échantillons sont détaillés dans le tableau suivant.

Nom de l'échantillon	Température de dépôt (°C)	Durée du dépôt	Pression O_2 (mbar)
V_2O_3 -V1	600°C	10 min	5.10^{-5}
V_2O_3 -V2	600°C	10 min	5.10^{-4}
V_2O_3 -V3	800°C	10 min	5.10^{-5}
V_2O_3 -V4	800°C	10 min	5.10^{-4}
V_2O_3 -V5	600°C	40 min	5.10^{-5}
V_2O_3 -V6	600°C	40 min	5.10^{-4}
V_2O_3 -V7	800°C	40 min	5.10^{-5}
V_2O_3 -V8	800°C	40 min	5.10^{-4}

Tableau A1.2 : Paramètres de dépôt des différents échantillons réalisés à partir d'une cible de Vanadium.

2. 2. Caractérisations structurales

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales des films par diffraction de rayons X. La figure suivante montre le résultat de ces analyses.

Tous les échantillons ont une signature de V_2O_3 mono-orienté (006) sur substrat de saphir c. Les diffractogrammes des échantillons V_2O_3 -V1, V_2O_3 -V2, V_2O_3 -V3 et V_2O_3 -V4 déposés pendant 10 minutes présentent seulement un pic de diffraction de V_2O_3 positionné à 38,64°, 38,63°, 38,68° et 38,75° pour V_2O_3 -V1, V_2O_3 -V2, V_2O_3 -V3 et V_2O_3 -V4 respectivement et accompagné de son harmonique (à 83°, 82,9°, 82,9° et 82,9°) et du pic de diffraction du substrat attestant la bonne qualité cristalline des films. Cependant, du fait de la faible épaisseur des couches (25 nm), l'intensité des pics de V_2O_3 est faible. En comparant ces positions avec la position théorique du pic de diffraction de V_2O_3 (006) (fiche JCPDS

numéro 00-034-0187) situé à 38.51° , nous pouvons dire que tous les films sont contraints avec des contraintes plus importantes pour le film V_2O_3 -V4 déposé à 800°C et à 5.10^{-4} mbar d' O_2 .

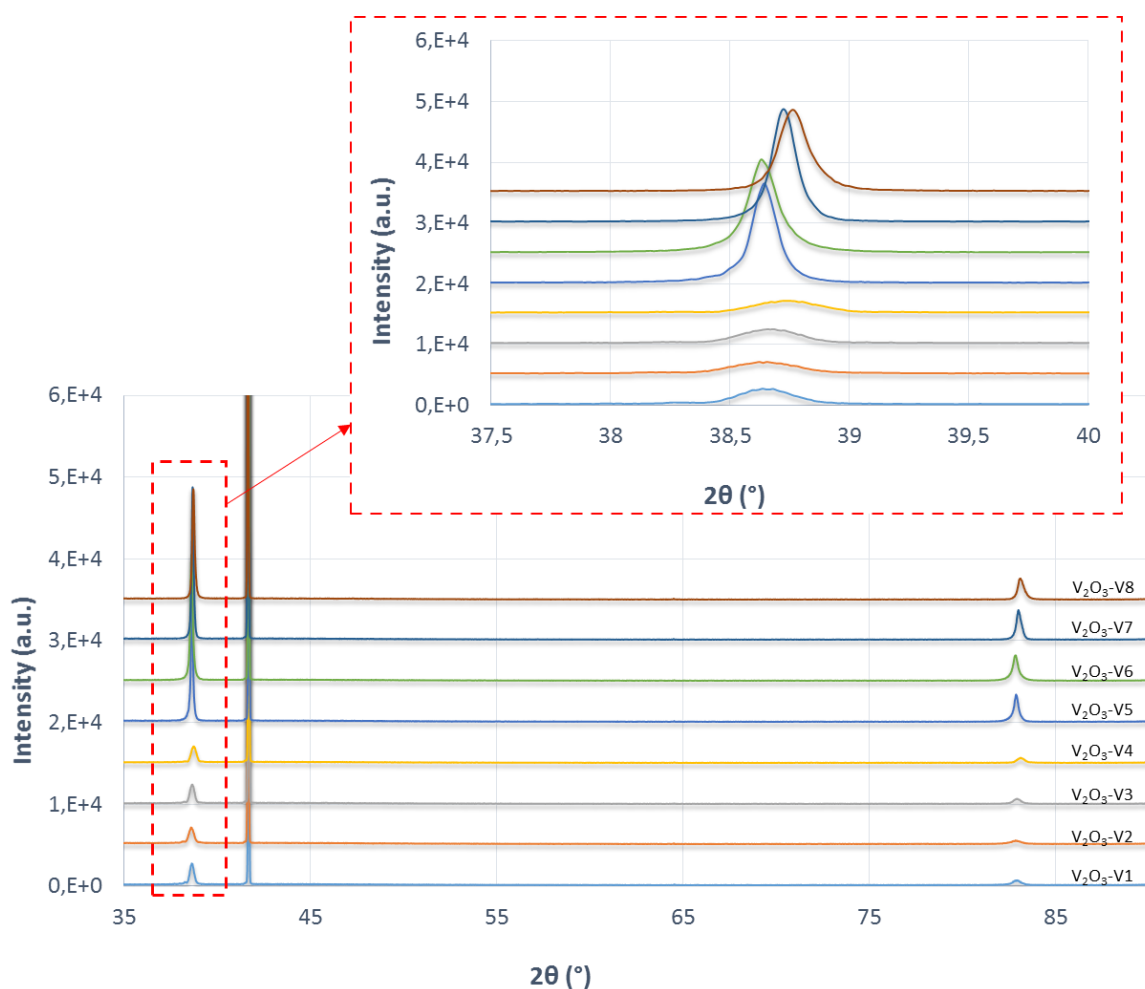


Figure A1.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons déposés à partir d'une cible de Vanadium.

Une comparaison des échantillons V_2O_3 -V5, V_2O_3 -V6, V_2O_3 -V7 et V_2O_3 -V8 déposés pendant 40 minutes (100 nm d'épaisseur) montre que le pic de diffraction (006) de V_2O_3 est plus intense que celui des quatre échantillons précédents avec des positions différentes ($38,65^\circ$, $38,63^\circ$, $38,72^\circ$ et $38,76^\circ$ pour V_2O_3 -V5, V_2O_3 -V6, V_2O_3 -V7 et V_2O_3 -V8 respectivement). Comme précédemment, tous les films sont contraints avec des contraintes plus ou moins importantes.

Enfin, nous pouvons dire que les dépôts les plus contraints sont ceux réalisés à plus haute température (800°C).

2. 3. Caractérisations électriques

Nous avons effectué des mesures de la résistivité des échantillons en fonction de la température par la technique des 4 pointes en carré. Le résultat de ces mesures est donné sur la figure A1.12.

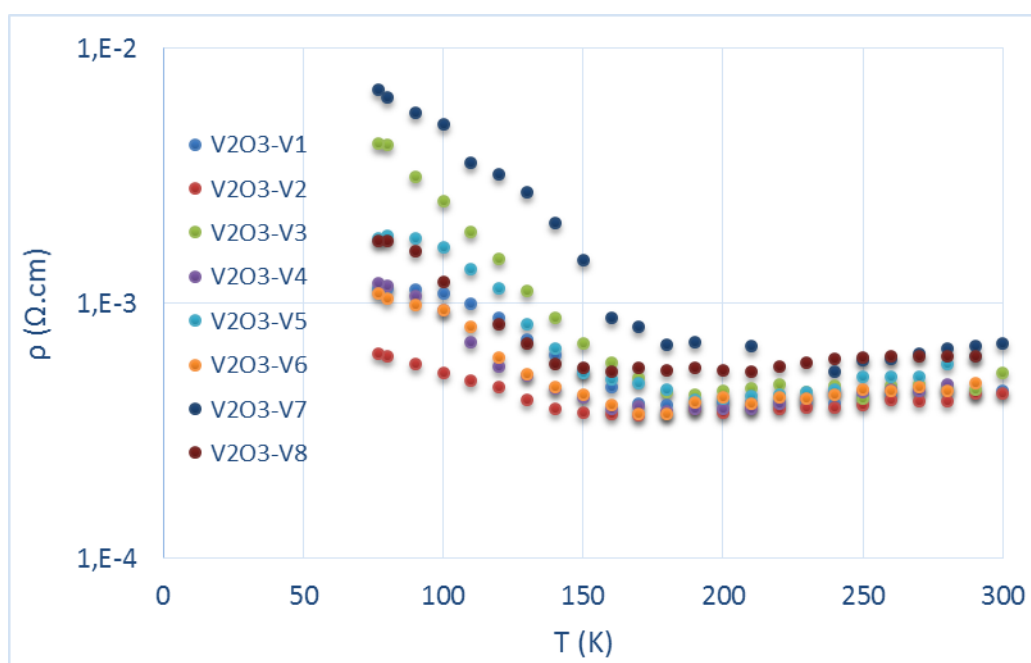


Figure A1.12 : Mesures de résistivité des films de V_2O_3 réalisés à différentes conditions de dépôt.

Tous les échantillons présentent une 'ébauche' de transition isolant-métal avec de très faibles sauts de résistivité et à différentes températures. En effet, les échantillons V_2O_3 -V2, V_2O_3 -V4, V_2O_3 -V6 et V_2O_3 -V8 présentent une transition à 120 K alors que la température de transition des échantillons V_2O_3 -V1, V_2O_3 -V3 et V_2O_3 -V5 est de 130 K. Enfin la température de transition de l'échantillon V_2O_3 -V7 est de 140 K. Cet échantillon présente une transition autour de 160 K.

Bien que les résultats ne soient pas complètement satisfaisants, nous pouvons donc dire que les meilleurs paramètres de dépôt pour cette série d'échantillons sont ceux de l'échantillon V_2O_3 -7, c'est-à-dire une température de dépôt de 800°C, une durée de dépôt de 40 min donnant une épaisseur du film de 100 nm et une pression d'oxygène lors du dépôt de 5.10^{-5} mbar.

Ces conditions de dépôt restent à améliorer afin de s'approcher des propriétés de transition de V_2O_3 massif à savoir une transition isolant métal de sept ordres de grandeur !

Bibliographie

- [1] Kokabi, H. R., Rapeaux, M., Aymami, J. A. & Desgardin, G. Electrical characterization of PTC thermistor based on chromium doped vanadium sesquioxide. *Mater. Sci. Eng. B* **38**, 80–89 (1996).
- [2] Kuwamoto, H. *et al.* Electrical transitions in pure and doped V_2O_3 . *Journal de physique* C4–35 (1976).
- [3] McWhan, D. B., Menth, A., Remeika, J. P., Brinkman, W. F. & Rice, T. M. Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V_2O_3 . *Phys. Rev. B* **7**, 1920–1931 (1973).
- [4] Kuwamoto, H., Honig, J. M. & Appel, J. Electrical properties of the $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ system. *Phys. Rev. B* **22**, 2626–2636 (1980).
- [5] Yethiraj, M. Pure and doped vanadium sesquioxide: A brief experimental review. *J. Solid State Chem.* **88**, 53–69 (1990).
- [6] Kuwamoto, H. & Honig, J. M. Electrical properties and structure of Cr-doped nonstoichiometric V_2O_3 . *J. Solid State Chem.* **32**, 335–342 (1980).
- [7] Jayaraman, A., McWhan, D. B., Remeika, J. P. & Dernier, P. D. Critical Behavior of the Mott Transition in Cr-Doped V_2O_3 . *Phys. Rev. B* **2**, 3751–3756 (1970).
- [8] Shivashankar, S. A. & Honig, J. M. Metal—antiferromagnetic-insulator transition in V_2O_3 alloys. *Phys. Rev. B* **28**, 5695–5701 (1983).
- [9] Ueda, Y., Kosuge, K. & Kachi, S. Phase diagram and some physical properties of V_2O_{3+x} ($0 \leq x \leq 0.080$). *J. Solid State Chem.* **31**, 171–188 (1980).
- [10]. Otsuka, N., Sato, H., Liedl, G. L. & Honig, J. M. Nonstoichiometry and defects in V_2O_3 . *J. Solid State Chem.* **44**, 230–244 (1982).
- [11]. McWhan, D. B. *et al.* Electronic Specific Heat of Metallic Ti-Doped V_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.* **27**, 941–943 (1971).

- [12] Dernier, P. D. The crystal structure of V_2O_3 and $(V_{0.962}Cr_{0.0382})_2O_3$ near the metal-insulator transition. *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2569–2575 (1970).
- [13] Dernier, P. D. & Marezio, M. Crystal Structure of the Low-Temperature Antiferromagnetic Phase of V_2O_3 . *Phys. Rev. B* **2**, 3771–3776 (1970).
- [14] Brockman, J. electric field-induced conductivity switching in vanadium sesquioxide nanostructures. (Stanford university, 2012).
- [15] McWhan, D. B. & Remeika, J. P. Metal-Insulator Transition in $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. *Phys. Rev. B* **2**, 3734–3750 (1970).
- [16] McWhan, D. B., Rice, T. M. & Remeika, J. P. Mott Transition in Cr-Doped V_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1384–1387 (1969).
- [17] Menth, A. & Remeika, J. P. Magnetic Properties of $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. *Phys. Rev. B* **2**, 3756–3762 (1970).
- [18] Moon, R. M. Antiferromagnetism in V_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.* **25**, 527–529 (1970).
- [19] Metcalf, P. A. *et al.* Electrical, structural, and optical properties of Cr-doped and non-stoichiometric V_2O_3 thin films. *Thin Solid Films* **515**, 3421–3425 (2007).
- [20] Brockman, J. *et al.* Increased metal-insulator transition temperatures in epitaxial thin films of V_2O_3 prepared in reduced oxygen environments. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 152105 (2011).
- [21] Dillemans, L. *et al.* Correlation between strain and the metal–insulator transition in epitaxial V_2O_3 thin films grown by Molecular Beam Epitaxy. *Thin Solid Films* **520**, 4730–4733 (2012).
- [22] Sass, B. *et al.* Structural and electronic properties of epitaxial V_2O_3 thin films. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 77–87 (2004).
- [23] Luo, Q., Guo, Q. & Wang, E. G. Thickness-dependent metal–insulator transition in V_2O_3 ultrathin films. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2337–2339 (2004).
- [24] Yamaguchi, I., Manabe, T., Kumagai, T., Kondo, W. & Mizuta, S. Preparation of epitaxial V_2O_3 films on C-, A- and R-planes of α - Al_2O_3 substrates by coating-pyrolysis process. *Thin Solid Films* **366**, 294–301 (2000).

- [25] Allimi, B. s. *et al.* Growth of V_2O_3 thin films on a-plane (110) and c-plane (001) sapphire via pulsed-laser deposition. *J. Mater. Res.* **22**, 2825–2831 (2007).
- [26] Autier-Laurent, S., Mercey, B., Chippaux, D., Limelette, P. & Simon, C. Strain-induced pressure effect in pulsed laser deposited thin films of the strongly correlated oxide V_2O_3 . *Phys. Rev. B* **74**, 195109 (2006).
- [27] Allimi, B. S. *et al.* Resistivity of V_2O_3 thin films deposited on a-plane (110) and c-plane (001) sapphire by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 202105 (2008).
- [28] Yonezawa, S., Muraoka, Y., Ueda, Y. & Hiroi, Z. Epitaxial strain effects on the metal–insulator transition in V_2O_3 thin films. *Solid State Commun.* **129**, 245–248 (2004).
- [29] Dillemans, L. *et al.* Evidence of the metal-insulator transition in ultrathin unstrained V_2O_3 thin films. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 071902 (2014).
- [30] Allimi, B. S., Aindow, M. & Alpay, S. P. Thickness dependence of electronic phase transitions in epitaxial V_2O_3 films on (0001) $LiTaO_3$. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 112109 (2008).
- [31] Grygiel, C. *et al.* Thickness dependence of the electronic properties in V_2O_3 thin films. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 262103 (2007).

Résumé

Cette thèse concerne l'étude de l'effet du dopage au chrome sur les propriétés structurales, électriques et optiques des films de dioxyde de vanadium. Ces films $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ (x allant de 0 à 25%) de 110 nm d'épaisseur ont été déposés par dépôt par ablation laser (PLD) multicibles sur substrat saphir c. Ils ont été caractérisés grâce à des techniques d'analyse morphologique, structurale, électrique et optique.

Les différentes phases présentes dans les films $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ ont été identifiées par DRX, spectroscopie Raman et comparées au diagramme de phase du matériau massif. Les phases M1, M2 et M3, un mélange M2 + M3 et la phase R ont été identifiées. En revanche la phase M4 n'a pas été détectée pour des dopages supérieurs à 8%, montrant une réelle différence entre diagrammes de phase du matériau massif et des films.

Le dopage au chrome a permis d'augmenter la température de transition isolant-métal de 68 à 102°C. En revanche, la dynamique de cette transition, déterminée par mesure de transmission optique ou par mesure de résistivité électrique, est souvent diminuée.

Enfin, des dispositifs à deux terminaux à base de films $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ ont été réalisés. Leurs caractérisations courant-tension montrent que le dopage au chrome influence fortement le seuil d'activation de la transition entre les états isolant et métallique.

Mots clés

Dépôt par ablation laser (PLD), dioxyde de vanadium, dopage, transition métal-isolant.

Abstract

This thesis presents a study of the effect of chromium doping on structural, electrical and optical properties of thin films of vanadium dioxide. These $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ thin films (x from 0 to 25%) of 110 nm thick have been deposited on c sapphire substrate by multi target Pulsed Laser Deposition method. Their morphological, structural, electrical and optical properties have been studied.

Different phases for $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ have been identified by XRD and Raman analysis and compared to those of bulk material. M1, M2, M3, a mixture M2 + M3 and R phases are present. The M4 phase has not been detected for doping above 8%, showing a real difference between phase diagram of bulk and thin films.

Chromium doping also increases the metal-insulator transition temperature from 68°C to 102°C. Moreover, the transition dynamics, determined using optical transmission and electrical resistivity measurements, decreases.

Finally, two terminal switches based on $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ thin films have been fabricated. Their current-voltage characterization showed that chromium doping affects the activation threshold voltage of the metal to insulator transition.

Key words

Pulsed laser deposition (PLD), vanadium dioxide, doping, metal-insulator transition.