



HAL
open science

Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique

Aurélien Didelot

► **To cite this version:**

Aurélien Didelot. Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique. Matériaux. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0307 . tel-01864877

HAL Id: tel-01864877

<https://theses.hal.science/tel-01864877>

Submitted on 30 Aug 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par :

Aurélien DIDELOT

Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique.

Thèse soutenue publiquement le 15 décembre 2017 à Nancy devant le jury composé de :

Corinne CHAMPEAUX	Professeur Centre Européen de la Céramique Université de Limoges	Président
Jean-François PIERSON	Professeur Institut Jean Lamour Université de Lorraine	Directeur de thèse
Frédéric GUINETON	Maître de Conférences Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence Université de Toulon	Rapporteur
Marie-Paule BESLAND	Directrice de Recherche CNRS Institut des Matériaux Jean Rouxel Université de Nantes	Rapporteur
David MERCS	Directeur de Recherche Responsable production et R&D couche solaire Viessmann Faulquemont	Examineur
Fabien CAPON	Maître de Conférences Institut Jean Lamour Université de Lorraine	Encadrant

Remerciements

Je souhaite remercier les nombreuses personnes qui m'ont apporté leur aide, leur soutien et leur temps durant ces 3 années de thèse.

Tout d'abord, je remercie particulièrement le professeur Jean François PIERSON et le maître de conférence Fabien CAPON respectivement directeur et co-directeur de thèse. Un grand merci pour les nombreuses heures passées à m'aider, m'orienter, me corriger ou tout simplement à discuter de tout et de rien.

Je souhaite également remercier la société Viessmann SAS et son directeur Monsieur VIGNERON, sans qui, le financement de ces trois années de thèse n'aurait pas été possible. Il en va de même pour David MERCS, responsable du développement et de la production de la couche sélective, qui m'a donné ma chance et permis de faire connaissance avec le monde de l'industrie, tout en étant un interlocuteur privilégié avec qui j'ai eu de nombreuses conversations passionnantes. Je souhaite également adresser mes remerciements à Nicolas PORTHA, qui est maintenant mon collègue de travail au sein de l'équipe de solaire de la compagnie Viessmann. Un merci particulier à Alan CORVISIER, à qui j'ai succédé et qui a grandement facilité ma compréhension du sujet.

Je remercie Mme Marie-Paule BESLAND et M. Frédéric GUINNETON pour avoir été les rapporteurs de mon mémoire de thèse. J'adresse aussi mes remerciements à Mme Corinne CHAMPEAUX pour sa participation dans le jury de thèse. Merci à ces trois personnes d'avoir fait le déplacement pour ce grand jour qu'est la soutenance.

Un merci particulièrement chaleureux aux différentes personnes avec lesquelles j'ai eu la chance de travailler et qui ont eu la patience de m'apporter leur aide : Mme Stéphanie BRUYERE pour les nombreuses heures passées dans le noir devant le MET (et les belles cartographies qui en découlent), M. Romain COUSTEL pour son expertise et ses analyses en XPS – UPS – Ellipsométrie, M. Denis MANGIN pour les nombreux profils de concentration réalisés en SIMS, Mme Sylvie MIGOT pour m'avoir appris les rudiments de l'utilisation du MET, M. Pascal BOULET pour son temps et son savoir concernant la diffraction des rayons X, M. Patrice MISKA pour l'apprentissage de la spectroscopie Raman, Mme Christine

GENDARME pour les analyses réalisées à la microsonde de Castaing. Un remerciement particulier à M. David PILLOUD qui fut un collègue, un ami, une distraction !

Je tiens à remercier avec le plus grand plaisir les membres de l'équipe 202 de l'Institut Jean Lamour qui m'ont accueilli pendant ces trois années et fait de cette thèse une période agréable ! : M. Sylvère BARRAT et ses péripéties sportives, M. David HORWAT et son train d'étudiant, M. André MEZIN pour ces débats endiablés autour d'une tasse de café. Je remercie en particulier Emile HAYE, compagnon de galère (et de rigolade), avec qui j'ai passé trois années fort sympathiques (bonne chance pour ton Post Doc au pays des frites !).

Une pensée pour les nombreux doctorants que j'ai croisés durant cette thèse et qui font de l'équipe 202 une équipe chaleureuse et dynamique : Emile HAYE, Manuel TRESSE, William CHAMORRO, Christophe CELINDANO, Joseph ANTOINE, Alan CORVISIER, Fahad M. F. ALNJIMAN, Daria KHARKHAN, Nicole FEVRE, Benjamin GILBERT.

Un merci à tous les membres du personnel « non scientifique » mais sans qui rien ne serait possible : M. Patricio FRANCISCO et M. Francis KOSIOR pour leur savoir en informatique (et en récupération de données), M. Régis PEGNIER alias Mac Gyver, Mme Valérie TAMBURINI pour cette organisation sans faille.

Pour finir, je tiens à remercier avec amour les membres de ma famille qui m'ont soutenu et aidé pendant cette période. Ma Maman et ma tante pour les incalculables heures passées à relire diverses présentations et manuscrits afin de faire croire que leur protégé a une orthographe presque irréprochable ! Ma sœur, elle-même actuellement en thèse avec laquelle j'ai eu de nombreuses discussions passionnées autour d'une bière et d'un bon petit plat.

Merci à vous toutes et tous pour votre confiance dans ces moments de galères comme de joies !

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	13
IA. Généralités	14
A1. Contexte de l'étude	14
A2. Principe de fonctionnement d'un capteur thermique et problématique	15
A3. Application industrielle	18
A4. Fabrication à grande échelle	20
IB. Le dioxyde de vanadium	22
B1. Le vanadium et ses différents oxydes	22
B2. Caractéristique générale du VO ₂	23
B3. Diagramme de phases V-O	24
B4. Structures cristallographiques de VO ₂	25
B5. Structure de bande	27
B6. Propriétés physiques du VO ₂	29
IC. La transition métal-isolant ou MIT (metal insulator transition)	31
C1. Transition de Mott	31
C2. Transition de Peierls	32
C3. Débat sur le type de transition	34
ID. Le VO₂ en couche mince ou nanomatériau	35
D1. Méthodes de synthèse	35
D2. Domaines d'applications	36
D3. Dopage	38
D4. Conclusion	42
D5. Références	43
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	49
IIA. Elaboration des couches minces	50
A1. La pulvérisation cathodique magnétron	50
A2. Principe de fonctionnement	51
A3. Le rendement de pulvérisation	52
A4. L'effet magnétron	53
A5. Eléments du bâti de pulvérisation	53
II.B. Méthode de caractérisation des couches minces de VO₂	55
B1. Analyses structurales et surfaciques	55
B1.1. La diffraction des rayons X (DRX)	55
B1.2. Mesure d'épaisseur par profilométrie tactile	56
B1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
B1.4. Microscopie électronique à transmission (MET)	58
B2. Analyse spectrométrique	60
B2.1. Profils de composition en profondeur par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)	60
B2.2. Spectroscopie de photoémission X (XPS)	61
B2.3. Spectroscopie de photoémission UV (UPS)	62

B2.4. Spectrométrie Raman	63
B3. Analyse des propriétés optiques et électriques	63
B3.1. Mesure de la conductivité électrique	63
B3.2. Mesure des propriétés infrarouges	64
B3.3. Caméra thermique ou thermographie infrarouge	67
B4. Conclusion	69
B5. Références	69

CHAPITRE III : ELABORATION DE FILMS MINCES DE VO₂ SYNTHETISES PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON SUIVI D'UN RECUIT D'OXYDATION - CRISTALLISATION _____ 71

IIIA. Étude de l'influence de la pression de dépôt	72
A1. Procédé de dépôt et homogénéité des films	72
A2. Structure cristalline des films minces de vanadium	74
A3. Morphologie des films minces de vanadium	76
A4. Etude de la densité par réflectométrie X	78
IIIB. Optimisation de l'étape de cristallisation de VO₂	80
B1. Détermination de la température de recuit optimale	80
B2. Influence de la pression de dépôt pour la formation de VO ₂ lors du recuit d'oxydation-cristallisation	84
B3. Détermination du temps de recuit optimal	90
B4. Conclusion	94
B5. Références	95

CHAPITRE IV : AMELIORATION DES PROPRIETES OPTIQUES AVEC UN DOPAGE A L'ALUMINIUM : DIMINUTION DE LA TEMPERATURE DU FLUIDE CALOPORTEUR _____ 97

IVA. Etude des paramètres de dépôt	98
A1. Elaboration : co-pulvérisation vanadium-aluminium	98
A2. Variation de la teneur en aluminium des films minces	989
A3. Structure cristalline des films minces V-Al non recuits	102
A4. Propriétés électriques en fonction de la quantité d'aluminium	9803
A5. Etude de la variation de la morphologie	1984
IVB. Etude des propriétés optiques avec traitement thermique	105
B1. Influence de la quantité de dopant sur la structure cristalline des films minces de VO ₂	105
B2. Profil de concentration SIMS, augmentation et homogénéisation de la quantité d'aluminium	107
B3. Optimisation des propriétés optiques	108
IVC. Scaling up : Production industrielle	110
C1. Propriétés structurales des films minces industriels	111
C2. Profil de concentration SIMS : quantité d'aluminium constante dans le film	112
C3. Morphologie des films élaborés à partir de la machine industrielle	113
C4 : Etude des propriétés optiques : FTIR et caméra thermique	114
IVD. Test de la couche thermochrome : prototype taille 1	117
D1. Création des prototypes	117
D2. Diminution de la température de la couche absorbante et du fluide caloporteur	118
D3. Conclusion	121
D5. Références	122

CHAPITRE V : CARACTERISATION ET COMPARATIF DES PROPRIETES DES FILMS DE VO₂ ET VO₂ DOPES A L'ALUMINIUM (V_(1-x)AL_xO₂)	123
VA. Analyses par spectroscopie Raman à température ambiante	124
A1. Problème rencontré : détérioration des échantillons	124
A2. Comparaison des é avec et sans dopage aluminium présentant les meilleures propriétés optiques	126
A3. Evolution des spectres Raman en fonction de la quantité d'aluminium	129
VB. Analyses par spectrométrie de photoémission X (XPS) et UV (UPS)	132
B1. Etude XPS	133
B2. Réduction du dioxyde de vanadium	135
B3. Modification des énergies de liaison au niveau de Fermi, une hypothèse qui pourrait permettre d'expliquer l'augmentation des propriétés optiques	137
VC. Analyses par microscopie électronique à transmission	142
C1. Morphologie des couches de dioxyde de vanadium élaborées avec et sans aluminium	142
C2. Structure cristallographique des couches de dioxyde de vanadium élaborées avec et sans aluminium	145
C3. Localisation et identification de l'aluminium dans les films minces	149
C4. Cartographie de phases par diffraction	152
C5. Conclusion	154
C6. Références	155
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	157

Introduction générale

Les matériaux thermochromes sont des matériaux présentant un changement de couleur en fonction de leur température. Ce changement entraîne une modification de leurs propriétés optiques et électriques. De nombreux matériaux présentent cette propriété, nous pouvons citer en exemple le dioxyde de niobium, certains oxydes de bismuth, des pérovskites de terres rares de type cobaltites, nickelates, manganites, ... ou encore le dioxyde de vanadium. Ces différents matériaux ont des applications dans la vie courante. Par exemple, le thermospot Tefal sur des ustensiles de cuisson ou bien certaines étiquettes de bouteilles de bière. Nous pouvons aussi citer les capteurs permettant de vérifier que la chaîne du froid a été correctement respectée. Il existe également des biberons pour bébés, des tasses à thé, ... revêtus d'un matériau thermochrome. Dans notre cas, nous nous intéresserons au dioxyde de vanadium (VO_2), ce dernier possède une transition thermochrome réversible à 68 °C. En dessous de cette température, le dioxyde de vanadium présente un caractère semi-conducteur, il est également transparent aux infrarouges et possède une faible émissivité dans l'IR. Au-dessus de 68 °C, le dioxyde de vanadium présente des propriétés métalliques, il n'est plus transparent aux infrarouges et possède une émissivité dans l'IR élevée. Ces modifications des propriétés optiques permettent d'envisager son utilisation comme revêtement pour des capteurs solaires thermiques avec une régulation passive de la température. Le but de cette étude est de trouver des paramètres permettant d'obtenir une couche de VO_2 homogène sur de larges surfaces tout en optimisant la variation d'émissivité présente avec l'effet thermochrome.

L'expérience de l'équipe 202 de l'Institut Jean Lamour spécialisée dans l'élaboration et la fonctionnalité des couches minces ainsi que la collaboration avec l'entreprise Viessmann (leader dans la fabrication de panneaux solaires thermiques par PVD) ont logiquement mené au choix de la pulvérisation cathodique magnétron comme mode de fabrication de la couche thermochrome. L'étude sur l'élaboration et l'optimisation du dioxyde de vanadium sous forme de films minces, ainsi que les résultats sur les propriétés optiques, seront présentés dans ce manuscrit de thèse sous la forme de cinq chapitres.

Le premier chapitre de cette étude sera dédié à une étude bibliographique portant sur le dioxyde de vanadium. Dans un premier temps, nous aborderons le contexte et la problématique, nous décrirons les structures cristallographiques du VO_2 en fonction de la température ainsi que les structures de bandes, afin d'exposer les mécanismes mis en jeu lors de la transition de phase isolant-métal. Nous ferons également un état de l'art des différentes méthodes de synthèse couramment utilisées, ainsi que les nombreux domaines d'application.

Le second chapitre concernera la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées durant cette étude. Il débutera par une description de la technique de dépôt utilisée, à savoir, la pulvérisation cathodique magnétron. Puis, ce chapitre sera complété par la description des outils utilisés pour la caractérisation des couches minces (DRX, MEB, MET, SIMS, Raman, XPS, UPS) ainsi que des propriétés électriques et optiques (quatre pointes, spectroscopie FTIR, caméra thermique, banc solaire etc.)

Le troisième chapitre sera quant à lui consacré à l'étude des paramètres d'élaboration. La pression de dépôt, la température et le temps de cristallisation seront analysés. Le but est de trouver des conditions d'élaboration optimales pour la production de couches minces de dioxyde de vanadium présentant les meilleures variations d'émissivité, tout en évitant l'apparition de suroxydes (V_2O_5).

Le quatrième chapitre de cette étude portera sur le dopage des couches minces de dioxyde de vanadium par de l'aluminium. Une première partie présentera une étude sur l'élaboration de cette couche dopée. Dans une seconde partie, l'évolution des propriétés optiques en fonction de la quantité d'aluminium introduite sera analysée. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée au prototypage réalisé par la société Viessmann et à l'étude de panneaux solaires thermiques thermochrome en conditions réelles d'utilisation.

Le dernier chapitre de cette thèse sera consacré à la compréhension des mécanismes d'action de l'aluminium sur la couche de dioxyde de vanadium. Différentes méthodes d'analyse comme la spectrométrie Raman, la microscopie électronique à transmission et spectroscopie de photoémission X et UV seront utilisées. Le but de cette partie est d'identifier les raisons de l'amélioration des propriétés optiques et de la régulation thermique. Pour ce faire, nous montrerons une modification de la structure cristallographique des films en fonction de la quantité d'aluminium. La localisation de l'aluminium sera également étudiée, ce qui nous permettra de mieux comprendre l'effet du dopage. Cette dernière partie permettra de mettre en avant l'influence majeure de l'aluminium dans la conception d'une couche sélective pour le solaire thermique. Pour finir, une conclusion générale sur nos travaux, les perspectives et les débouchés seront présentés.

Chapitre I : Etude bibliographique

IA. Généralités

A1. Contexte de l'étude

Le réchauffement climatique est de nos jours une évidence. La température moyenne de la surface de la terre a augmenté de 0,85 °C en un siècle. Les différents modèles et simulations montrent que si l'homme ne change pas ses habitudes cette augmentation pourrait être de l'ordre de 4 °C en 2100. Une telle augmentation de la température entraînerait une fonte des glaces et par conséquent, une augmentation du niveau des océans. Cette augmentation est estimée à environ 1 mètre en 2100, ce qui aurait pour conséquence la disparition de nombreuses îles et villes côtières [1]. Afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre, l'homme doit changer les modes de production de l'énergie.

En 2012, la production mondiale d'énergie primaire était d'environ 14 000 millions de tonnes équivalent pétrole (Mtep). 80 % de cette production provient des énergies fossiles (pétrole : 4200 Mtep, charbon : 3900 Mtep, gaz naturel : 2900 Mtep). Les 20 % restants sont divisés entre les biocarburants et déchets (1400 Mtep), le nucléaire (650 Mtep), l'hydroélectricité (350 Mtep) et les énergies renouvelables (150 Mtep) [2].

De nos jours, la production d'énergie solaire est en augmentation mais reste toujours insignifiante au regard des quantités d'énergie produites via les énergies fossiles. Une alternative prometteuse aux énergies fossiles est l'énergie solaire. Il faut savoir que notre planète n'intercepte qu'une toute petite partie (un milliardième) de l'énergie émise par le soleil, ce qui correspond tout de même à 10 000 fois plus d'énergie (175 millions de mégawatts) que celle consommée par l'Homme [3]. Ceci nous donne un aperçu du potentiel de cette énergie renouvelable et non polluante.

La production d'énergie solaire se divise en deux grandes catégories distinctes. La première est la production d'électricité par effet photovoltaïque. Elle est obtenue par absorption des photons par un matériau semi-conducteur, lequel génère ensuite une tension électrique. Les cellules photovoltaïques produisent ainsi du courant continu à partir du rayonnement solaire qui peut être utilisé pour alimenter un appareil ou recharger une batterie. A titre d'exemple, si l'intégralité des toitures françaises étaient recouvertes de panneaux photovoltaïques, ceux-ci produiraient plus que notre consommation totale en électricité.

La seconde catégorie est celle du solaire dit « thermique ». Dans cette catégorie, il existe deux sous-familles :

- Le solaire à condensation, le principe de cette technologie est relativement simple, des « champs » de miroirs dirigent les rayons du soleil vers une tour dans laquelle se trouve un fluide caloporteur. Ce fluide est chauffé par l'énergie solaire et est utilisé pour produire de l'électricité via un système de turbine classique. Avec notre maîtrise actuelle de cette technologie, la consommation mondiale d'électricité pourrait être assurée si nous recouvrons 1 % de la surface des déserts présents sur la planète [4].
- Le solaire thermique. Ce dernier a pour but de convertir l'énergie solaire reçue en chaleur afin de chauffer l'eau domestique utilisée pour le chauffage et les usages quotidiens. En France, le secteur des bâtiments absorbe près de 44 % de la consommation d'énergie finale. Au sein de ce secteur, près de deux tiers de l'énergie consommée est consacrée au chauffage. La maîtrise de ce poste de consommation constitue donc un enjeu central pour limiter les dépenses énergétiques des particuliers et la facture énergétique nationale [5].

La production d'énergie à bas coût, de manière fiable et sûre, est l'un des enjeux de l'industrie de ces dernières décennies. C'est dans cet esprit que s'inscrivent nos travaux de recherche. Ces derniers portent sur le développement d'une nouvelle couche sélective qui sera utilisée par la suite dans le développement d'une gamme de panneaux solaires thermiques.

A2. Principe de fonctionnement d'un capteur thermique et problématique

Le principe de fonctionnement d'un panneau solaire thermique peut être décrit assez simplement. Les rayons du soleil passent à travers une plaque de verre transparente à la lumière. Sous cette couche de verre se trouve un absorbeur solaire (il s'agit d'une couche mince déposée sur une feuille en aluminium). Cette couche est dite sélective, car elle possède une absorption du rayonnement solaire de plus de 90 % et une très faible émissivité dans le domaine infrarouge. Il s'agit du cœur d'un panneau solaire thermique. C'est sur cette couche que portera l'étude menée au cours de cette thèse.

La chaleur transmise au travers de l'aluminium par conduction est récupérée à l'aide d'un fluide caloporteur circulant dans un serpentin de cuivre soudé au substrat en aluminium. Pour finir, une isolation thermique est ajoutée entre le serpentin de cuivre et le support afin d'éviter toute perte thermique entre le toit et l'armature du panneau (Figure I.1).

Ce fluide caloporteur est ensuite acheminé vers un ballon d'eau chaude à l'aide d'un système de pompage. La chaleur accumulée dans le fluide caloporteur est ensuite transférée vers l'eau sanitaire par le biais d'un échangeur thermique. Cette technologie permet, sous notre latitude de chauffer un ballon d'eau sanitaire de 300 litres à une température de 65 °C en 3 heures, ce qui, en moyenne couvre 60 % des besoins nécessaires en eau chaude sanitaire pour une maison familiale. La combinaison de la production d'eau chaude sanitaire et de l'eau de chauffage permet de réaliser une économie annuelle de 35 % de la facture énergétique d'une habitation [6].

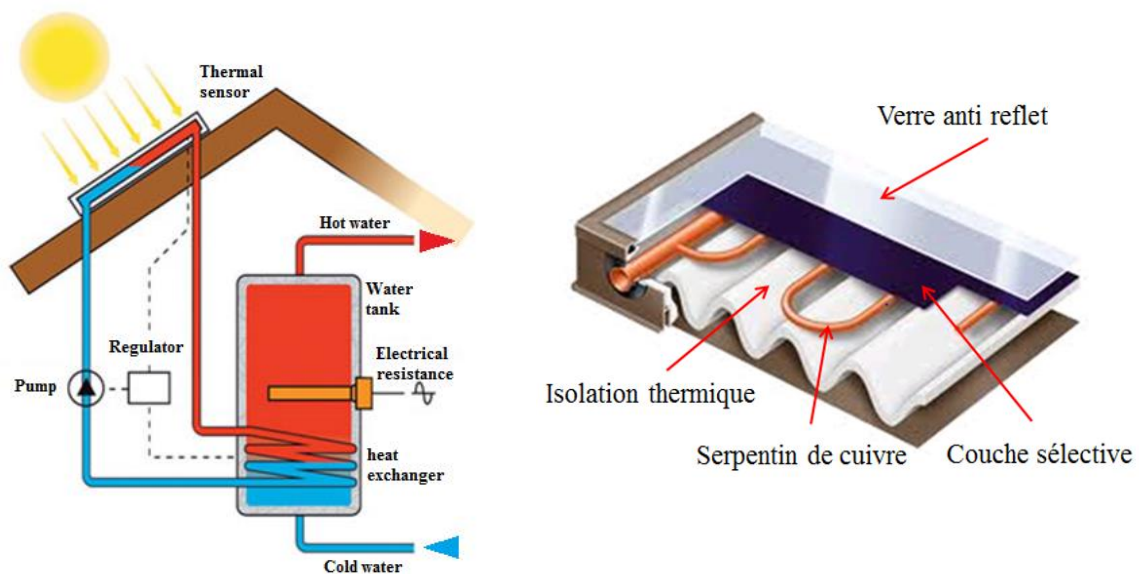


Figure I.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un panneau solaire thermique

Les capteurs solaires thermiques conçus par la société Viessmann sont composés d'un film mince d'absorbeur solaire. Cette couche est actuellement une multicouche CrN/CrON déposée par pulvérisation cathodique magnétron en continu sur une bande en aluminium d'un mètre de large pour une longueur de 800 mètres. Pour augmenter le rendement du capteur solaire, un film anti-réflexion de SiO₂ recouvre l'ensemble. Des panneaux de 2,3 x 1 m sont découpés et une protection en verre vient recouvrir et isoler l'absorbeur solaire dans un cadre en aluminium.

Ces panneaux ont été étudiés pour résister à la corrosion afin de garantir une grande longévité et un rendement important. Les panneaux solaires thermiques Viessmann sont garantis 25 ans. Afin de réaliser un panneau solaire thermique efficace, il est nécessaire de rechercher une couche absorbante avec un matériau ayant une absorption maximale du spectre solaire (supérieure à 90 %) que ce soit dans le domaine visible ($0,4 < \lambda < 0,8 \mu\text{m}$) ou dans le domaine du proche infrarouge ($0,8 < \lambda < 2,5 \mu\text{m}$). Mais pour garantir une performance maximale, le matériau doit aussi posséder une émissivité infrarouge minimale (inférieure à 10 %) pour des longueurs d'onde typiquement comprises entre 6 et 10 μm , afin de limiter au maximum les pertes d'énergie par rayonnement thermique lorsque le panneau est chaud. Le capteur standard CrN/CrON remplit parfaitement ces conditions mais présente un phénomène de surchauffe. En effet, lorsque le panneau solaire thermique est en fonctionnement normal, l'énergie solaire est convertie en chaleur, évacuée via le fluide caloporteur, tant que ce fluide circule dans le panneau. Au voisinage du panneau, la température reste comprise entre 100 et 120 °C. En revanche, lorsque l'eau du réservoir a atteint la température souhaitée, la circulation du fluide caloporteur est stoppée. Le capteur ne peut plus évacuer l'énergie emmagasinée par le panneau, qui demeure soumis au rayonnement solaire. La température du panneau augmente alors jusqu'à une température d'équilibre dite de stagnation, qui peut aisément atteindre 220-250 °C pour un ensoleillement de 1000 W/m². Une température de stagnation aussi élevée entraîne une dégradation progressive du fluide caloporteur (voir figure I.2). Cette figure met en évidence la vaporisation du fluide avec l'effet « piston » (vaporisation au point chaud et formation d'une bulle d'air qui chasse le fluide chaud vers la sortie) ce qui a pour conséquence une mesure de la température en sortie de capteur presque identique à celle enregistrée au point le plus chaud de l'absorbeur. Vient ensuite une phase de « stabilisation » de la température en sortie du capteur à une valeur inférieure à celle de l'absorbeur (due aux pertes thermiques). Pour finir, la dernière partie de la courbe met en évidence le phénomène de changement de phase du fluide caloporteur : il y a apparition de phases de condensation/vaporisation. Cette dernière entraîne une dégradation du fluide caloporteur (Tyfocor) utilisé par la société Viessmann ce qui oblige les fabricants à mettre en place un système hydraulique complexe pour gérer les surpressions (vase d'expansion), ce qui est vecteur de coûts de production et d'entretien supplémentaires.

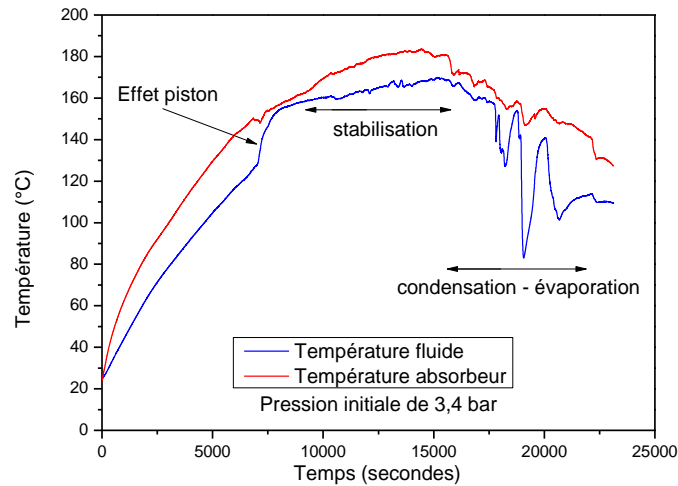


Figure I.2 : Mesure de la température maximale de l'absorbeur (2/3 de la hauteur du capteur) et du fluide en sortie d'un capteur standard pour une pression initiale dans le système de 3,4 bar

Actuellement, les capteurs sont équipés d'un circuit secondaire permettant de limiter la dégradation du fluide lors des phases de stagnation. Cette solution permet de maintenir une qualité correcte du fluide pendant 5 ans. En revanche, une maintenance coûteuse pour le particulier est toujours nécessaire lorsque la qualité de ce dernier n'est plus satisfaisante. La mise en place d'une solution permettant le fonctionnement correct du panneau de manière définitive serait donc bénéfique pour l'utilisateur et un argument de vente pour l'industriel. Enfin, l'ajout d'une technologie innovante est toujours recherché. C'est pour assurer cette durée de vie, sans maintenance, qu'une couche sélective thermochrome est développée. Cette dernière doit présenter les mêmes propriétés optiques (absorption et émissivité) à basse température afin de préserver un rendement optimal. Par contre, lorsque le système entre en stagnation, la couche thermochrome doit jouer un rôle protecteur en évitant la surchauffe du fluide.

A3. Application industrielle

Le VO₂ avec une température de transition métal-isolant (T_{MI}) de 68 °C est prometteur pour pallier au problème de la stagnation. En effet, dans l'état isolant ($T < T_{MI}$), la chaleur est conservée dans le panneau (faible émissivité). En revanche, lorsqu'il est dans un état métallique ($T > T_{MI}$), la chaleur peut être évacuée (forte émissivité), ce qui permet de réguler la température du panneau. Les premiers tests réalisés avec ce type de revêtement ont montré une chute de la température de stagnation à 180 °C. L'objectif de l'industriel est de réussir à abaisser cette température à 160 °C tout en conservant les propriétés optiques nécessaires au fonctionnement du panneau solaire thermique.

Dans cet objectif, la société Viessmann a développé un procédé original de synthèse d'un film de VO₂ sur une grande surface. En 2013, celle-ci était capable de faire des couches minces de dioxyde de vanadium avec une très faible émissivité basse température (de l'ordre de 7 %) et présentant un comportement thermochrome permettant à la couche d'atteindre une émissivité haute température de l'ordre de 30 %. Pour que cette couche sélective puisse éviter la surchauffe du fluide caloporteur, il faut que l'émissivité haute température soit de l'ordre de 50 % (tout en conservant une émissivité basse température inférieure à 10 %). Notre objectif est donc d'étudier le dopage de cette couche dans le but d'augmenter de 20 % l'émissivité haute température. En effet, lors de tentatives de dopage à l'aluminium afin d'augmenter la température de transition, nous avons constaté une amélioration de l'émissivité haute température ce qui nous a permis de nous orienter sur l'utilisation de l'aluminium dans la couche sélective thermochrome.

La figure I.3 montre une image réalisée à l'aide d'une caméra thermique qui permet de bien comprendre l'intérêt de la technologie thermochrome. Elle montre un panneau solaire hybride : l'ancienne génération de couche sélective sur la partie supérieure côtoie la couche sélective à base de dioxyde de vanadium sur la partie inférieure.

Ces images thermiques montrent qu'à basse température (figure I.3a), les deux revêtements apparaissent de la même couleur ce qui signifie qu'ils ont la même émissivité infrarouge. Lorsque la température augmente (ici jusqu'à 100 °C, figure I.3b et I.3c), on remarque que la couleur apparente des deux différentes couches n'est plus la même, ce qui signifie que leur émissivité infrarouge n'est plus identique. Sur la figure I.3b (ancienne couche), on remarque que l'émissivité (ϵ) de la caméra thermique est réglée sur $\epsilon = 7 \%$ pour obtenir une température apparente de 100 °C alors que, sur la figure I.3c (couche de dioxyde de vanadium), l'émissivité de la caméra est réglée sur $\epsilon = 30 \%$.

L'effet thermochrome se traduit par cette modification des propriétés optiques en fonction de la température. La différence d'émissivité entre la phase basse et haute température pour la couche de dioxyde de vanadium s'explique par les propriétés intrinsèques de ce matériau. A basse température, le dioxyde de vanadium semi-conducteur est transparent aux infrarouges. Le système possède alors l'émissivité infrarouge du substrat (ici de l'aluminium). Dans notre cas, le substrat étant très réfléchissant, il crée une barrière au rayonnement IR, ce qui entraîne

une faible émissivité. Lorsque la température dépasse la température de transition de phase du dioxyde de vanadium, ce dernier devient métallique et l'existence de porteurs de charge mobiles le rend opaque au rayonnement infrarouge modifiant en même temps l'émissivité du système qui correspond maintenant à celle du dioxyde de vanadium.

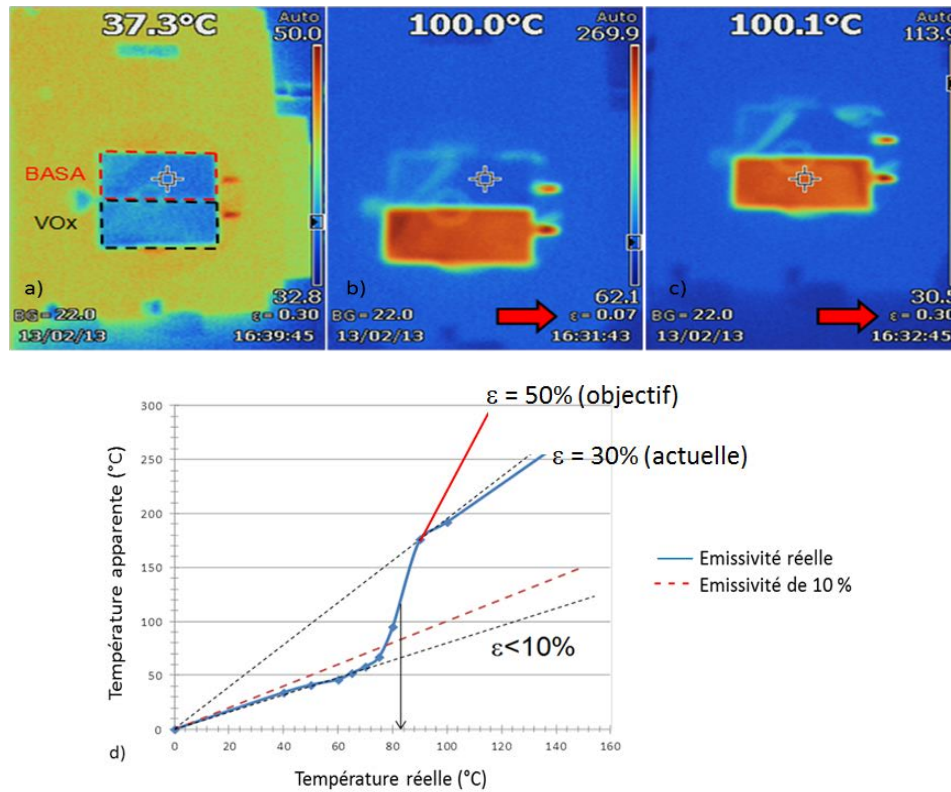


Figure I.3 : a) Image thermique avec mesure d'émissivité d'un capteur recouvert de la sous-couche sélective (partie BASA) à basse température b) Image thermique avec mesure d'émissivité d'un capteur recouvert de la sous-couche sélective (partie BASA) à haute température c) Image thermique avec mesure d'émissivité d'un capteur recouvert de la sous-couche sélective et revêtu d'un film mince d'oxydes de vanadium (partie VO_x) dans l'état métallique à haute température d) Courbe d'émissivité infrarouge en fonction de la température du système couche-sélective/VO_x

A4. Fabrication à grande échelle

Pour la production à grande échelle, la société Viessmann dispose d'une machine de pulvérisation cathodique magnétron industrielle permettant d'obtenir des films minces homogènes sur une largeur de 1,2 mètre. La figure I.4 présente la machine industrielle et son fonctionnement. Pour obtenir les films de dioxyde de vanadium servant à la fabrication de panneaux solaires thermiques, la société utilise des bobines d'aluminium qui sont introduites dans la machine. La bobine passe d'abord dans un four, suivi d'un système de décapage plasma,

servant à rendre le substrat le plus propre possible. Une fois cette étape de nettoyage terminée, la feuille d'aluminium poursuit son avancée à l'intérieur de la machine et passe devant plusieurs magnétrons permettant d'obtenir un film de vanadium métallique (avec ou sans ajout d'éléments dopants). Le feuillet d'aluminium est remis à l'air et subit une étape de recuit dans un four à sustentation afin d'obtenir une couche sélective de dioxyde de vanadium. La dernière étape de l'élaboration de la couche sélective est le dépôt d'une couche de silice anti-réflexion permettant une meilleure absorption des rayons et ainsi augmenter le rendement des panneaux. Une fois ces étapes terminées, la bobine d'aluminium est coupée au format des panneaux solaires.



Figure I.4 : Photographie et schéma de la machine de dépôt industrielle utilisée par la société Viessmann pour la fabrication des panneaux solaires ancienne génération et à base d'oxydes de vanadium

La production des absorbeurs solaires se fait avec un procédé en deux temps. La première étape étant la pulvérisation de la couche de vanadium métallique. La seconde étape consiste en un recuit sous air afin d'oxyder ce dernier et obtenir un film de dioxyde de vanadium. Ce processus en deux étapes permet un meilleur contrôle de la qualité, ainsi qu'une production plus simple à grande échelle. En effet, une autre possibilité est la production du dioxyde de vanadium par pulvérisation cathodique réactive, mais cette technique demande une grande maîtrise des conditions d'élaboration (notamment au niveau de la maîtrise de la pression partielle d'oxygène dans la machine). En cas de non-homogénéité dans la machine, l'industriel obtiendrait des films avec des niveaux d'oxydation différents, ce qui rendrait l'utilisation du film produit impossible. L'avantage du recuit sous air est donc sa fiabilité au niveau de l'homogénéité de la pression d'oxygène.

IB. Le dioxyde de vanadium

B1. Le vanadium et ses différents oxydes

Le vanadium est un élément « relativement » abondant sur terre, de symbole chimique V et de numéro atomique 23. Sa masse molaire est de 50,9 g/mol et sa configuration électronique est [Ar] 3d³ 4s². On le trouve sous plusieurs états d'oxydation allant de 0 à +V. Il possède une large gamme d'oxydes (voir figure I.5) allant des oxydes métalliques (V₇O₁₃), aux oxydes isolants (V₂O₅) [7][8] en passant par un éventail d'oxydes possédant une transition métal-isolant à des températures critiques allant de 70 à 430K (voir tableau 1) [9].

Oxyde	Température de transition (Tc)
V ₃ O ₅	157 °C
VO₂	68 °C
V ₄ O ₇	-23 °C
V ₆ O ₁₁	-96 °C
V ₂ O ₃	-108 °C
V ₅ O ₉	-138 °C
VO	-147 °C
V ₈ O ₁₅	-203 °C

Tableau I.1 : Température de transition des différents oxydes de vanadium

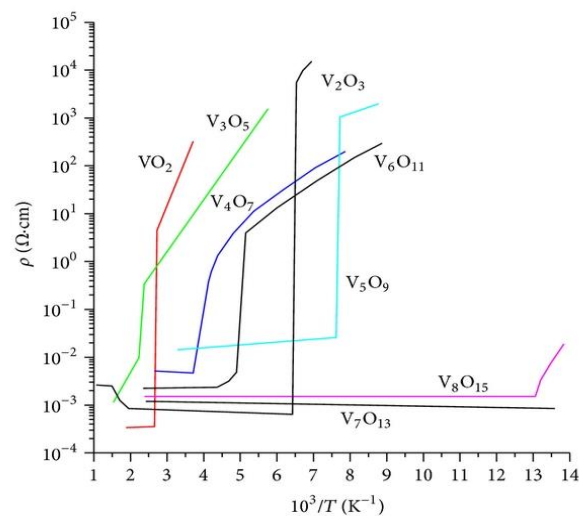


Figure I.5 : Propriétés électriques des oxydes de vanadium en fonction de la température [9]

B2. Caractéristique générale du VO_2

Le dioxyde de vanadium est très étudié dans la littérature. Lorsque l'on effectue une recherche dans « Google Scholar » avec comme mot clé « VO_2 », il en ressort pas moins de 157 000 résultats. L'évolution du nombre de publications portant sur le dioxyde de vanadium au cours des 50 dernières années est présentée figure I.6. On remarque une très forte augmentation des résultats au cours de la dernière décennie (avec quasiment 10 000 publications au cours de l'année 2015). Ces chiffres montrent le fort engouement pour ce matériau.

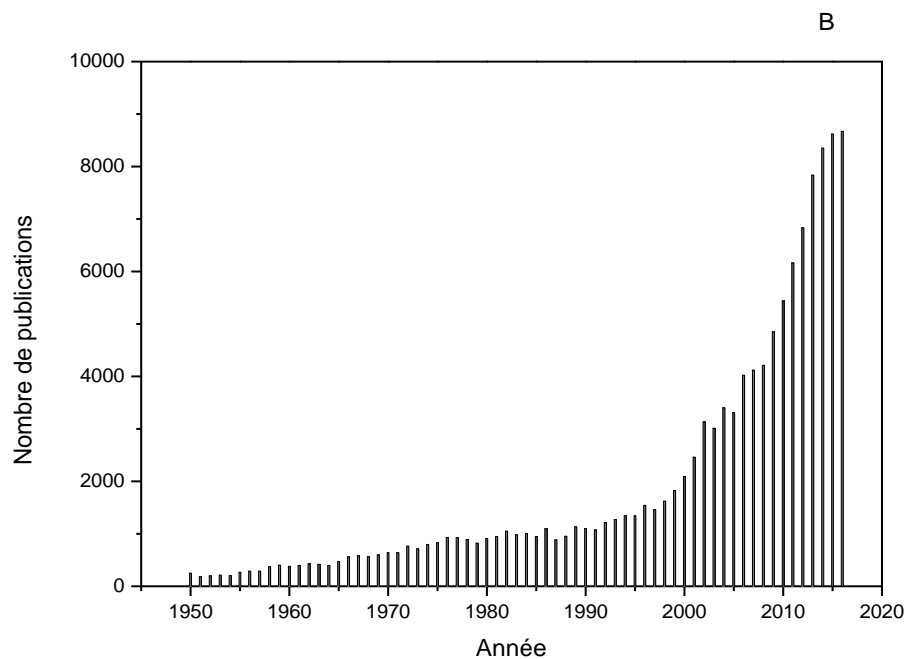


Figure I.6 : Evolution du nombre de publications au cours des 50 dernières années

Cet engouement s'explique par les qualités remarquables de ce matériau dont la modification de structure s'accompagne d'un brusque changement des propriétés optiques et électriques. Sa température de transition de $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10] [11] peut être modifiée à l'aide d'un dopage [12-17]. A basse température il présente une structure monoclinique s'accompagnant d'un comportement semi-conducteur. Au-dessus de la température de transition, sa structure cristalline change et devient quadratique (rutile). En couche mince, il est aussi utilisé comme filtre optique : au-dessous de la température de transition, il est transparent aux rayonnements infrarouges, au-dessus il l'arrête [18]. L'origine de cette transition de phase reste encore actuellement sujette à débat. Elle serait due soit à une forte corrélation électronique (type transition de Mott) ou bien à un couplage électron réseau.

B3. Diagramme de phases V-O

Comme nous avons pu le constater précédemment, il existe de nombreux oxydes de vanadium allant du degré d'oxydation +II à +V. De ce fait, le diagramme de phases V-O est complexe (voir figure I.7). Il possède de nombreuses phases dont les domaines sont parfois très étroits et donc potentiellement difficiles à produire. Cette multitude de composés intermédiaires impose un contrôle de la stœchiométrie très précis lors de l'élaboration d'un oxyde de vanadium afin d'obtenir la phase visée. Dans notre cas, nous cherchons à réaliser des couches minces de dioxyde de vanadium, pour ce faire nous devons être capables de maintenir la quantité d'oxygène entre $1,98 < x < 2,02$ afin d'obtenir uniquement la phase monoclinique $\text{VO}_2(\text{M})$ [19,20].

Notre mode d'élaboration se faisant en 2 étapes : une première étape de dépôt de vanadium métallique suivi d'un recuit d'oxydation sous air [21], nous nous devons d'étudier parfaitement les températures et temps de recuit afin d'éviter la production de phases parasites ou la sur-oxydation du vanadium en pentoxyde de vanadium (V_2O_5).

En cas de non-maîtrise de la quantité d'oxygène, nous sommes susceptibles de produire des sous ou sur-oxydes. Ces différents oxydes peuvent être classés en deux grandes familles : les phases de Magnelli de type $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ [22] [23] et les phases de type $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ [24].

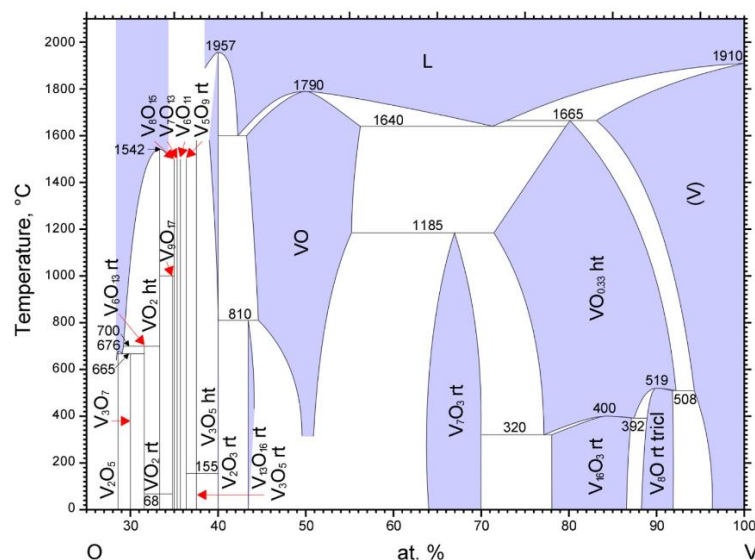


Figure I.7 : Diagramme de phases vanadium-oxygène [25]

B4. Structures cristallographiques de VO₂

Le dioxyde de vanadium présente de nombreuses formes cristallines [26][27]. Toutefois, elles n'ont pas toutes un intérêt pour l'application visée dans le cadre de ce travail de thèse. Nous nous limiterons donc uniquement aux phases mises en évidence durant notre étude, à savoir les phases M1, M2 et R. Les domaines de stabilité des polymorphes du VO₂ sont fonction de la température, de la pression et de la composition chimique. Sous la pression atmosphérique et à 68 °C, le VO₂ subit une transformation de phases [28]. A basse température (inférieure à 68 °C), le dioxyde de vanadium est dans sa phase monoclinique notée VO₂(M1), appartenant au groupes d'espace P2₁/c et dont les paramètres de maille de la structure cristalline valent : $a_{M1} = 2c_R = 0,57517$ nm, $b_{M1} = 0,45378$ nm, $c_{M1} = a_R - c_R = 0,53825$ nm et $\beta_{M1} = 122.646^\circ$ (les paramètres de maille a_R et c_R correspondent respectivement aux paramètres a et c de la maille quadratique). Cette structure est caractérisée par des atomes de vanadium formant des liaisons en « zigzag » par paires le long de l'axe a_{M1} de la maille (voir figure I.8). Une autre caractéristique de cette structure est l'alternance de liaisons V-V courtes (2,613 Å) et longues (3,176 Å), cette alternance est à l'origine du « zigzag » des atomes de vanadium [29][30]. Dans sa phase VO₂(M1), le dioxyde de vanadium présente un caractère semi-conducteur, transparent aux rayonnements infrarouges.

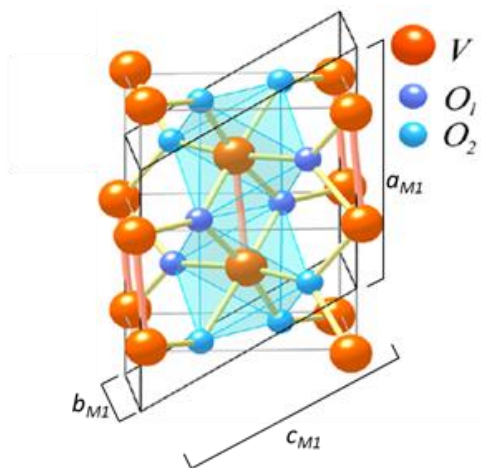


Figure I.8 : Structure monoclinique M1 basse température notée VO₂(M1) [28]

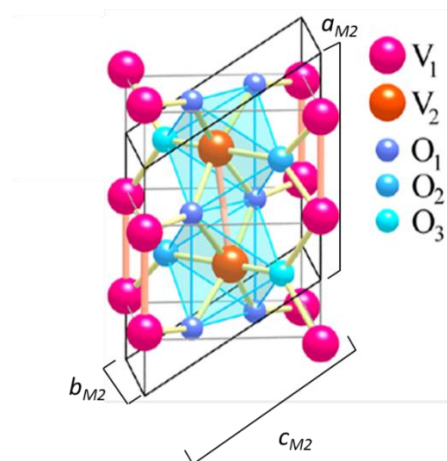


Figure I.9 : Structure monoclinique base centrée basse température notée VO₂(M2) [28]

Une autre forme cristallographique du dioxyde de vanadium, présentée dans la figure I.9, peut être formée à basse température, il s'agit de la phase monoclinique base centrée notée VO₂(M2) appartenant au groupe d'espace C2/m. Les paramètres de mailles de cette nouvelle structure sont : $a_{M2} = 0,90664$ nm, $b_{M2} = 0,57970$ nm, $c_{M2} = 0,45255$ nm et $\beta_{M2} = 91.88^\circ$ [29]. Cette

phase est généralement obtenue lorsque des contraintes sont appliquées lors de la croissance du film [31][32] (voir figure I.10) ou encore lorsque le dioxyde de vanadium est dopé avec certains éléments tels que le chrome [33] (voir figure I.11), le titane [34] ou encore l'aluminium [35]. La phase VO₂(M2) reprend la structure monoclinique VO₂(M1), mais la moitié des chaînes en « zigzag » de liaisons métalliques V-V sont alignées et restent frustrées (*quenching*) le long de l'axe a_{M2} (voir figure I.9). Les contraintes suppriment les décalages des atomes métalliques formant les chaînes en « zigzag » en les forçant à s'aligner le long de l'axe a_{M2} , modifiant ainsi l'angle β . En revanche, les chaînes du centre de maille conservent leur alignement en « zigzag ».

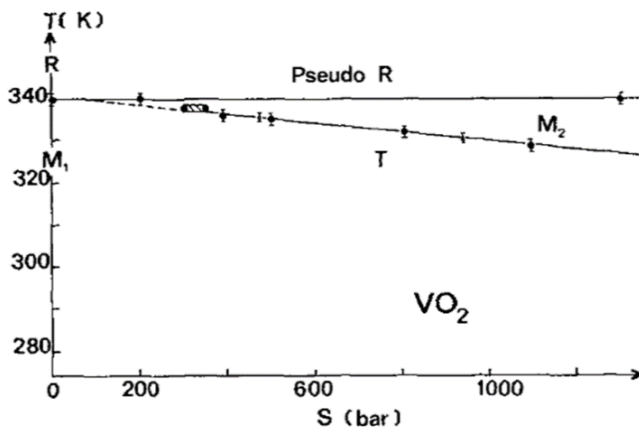


Figure I.10 : Diagramme pression-température du composé VO₂ [31]

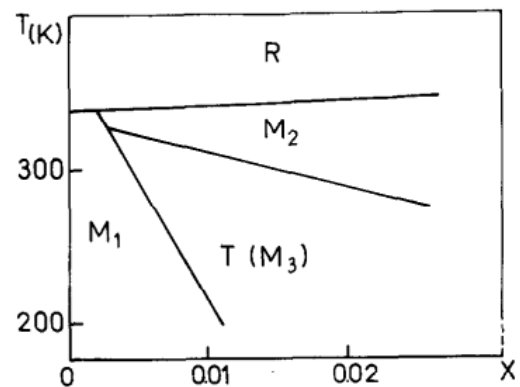


Figure I.11 : Diagramme de phases VO₂ en fonction de la teneur en chrome et de la température [29]

Dans cette structure cristallographique, il existe deux types de liaisons métalliques différentes en fonction des atomes de vanadium dans la maille. Ceux-ci peuvent être alignés deux à deux ou non. Cette différence entraîne l'existence de deux distances interatomiques vanadium-vanadium différentes : $V_1-V_1 = 2,538 \text{ \AA}$ pour la liaison la plus courte (atomes alignés) et $V_2-V_2 = 2,933 \text{ \AA}$ pour la liaison la plus longue (atomes en « zigzag »).

Une phase dite de transition notée VO₂(M3) peut aussi faire son apparition avec un dopage par certains cations (type Cr³⁺) [28]. Elle est cristallographiquement différente de la phase monoclinique M1. Cette nouvelle phase s'apparente à une structure rutile, cependant les distorsions sont différentes. Cette phase fut dans un premier temps reportée comme possédant une structure s'approchant de la phase M2 mais cet arrangement n'explique pas la susceptibilité magnétique de la phase M3.

Au-dessus de 68 °C, la transition de phases s'opère [36] [37] et VO₂(M) prend la structure quadratique de type rutile haute température notée VO₂(R) (voir figure I.12) et possède les paramètres de mailles suivants : $a_R = b_R = 4,5546 \text{ \AA}$ et $c_R = 2,8528 \text{ \AA}$. Cette structure cristalline appartient au groupe d'espace P4₂/mmn. Dans cette structure, les atomes de vanadium de valence +IV sont entourés de 6 atomes d'oxygène de valence -II, les atomes d'oxygène et l'atome de vanadium forment alors un octaèdre VO₆. Les atomes de vanadium se trouvent au centre et aux sommets de la maille. Dans sa phase VO₂(R), le dioxyde de vanadium présente un caractère métallique, opaque aux rayonnements infrarouges [38] [39] [40].

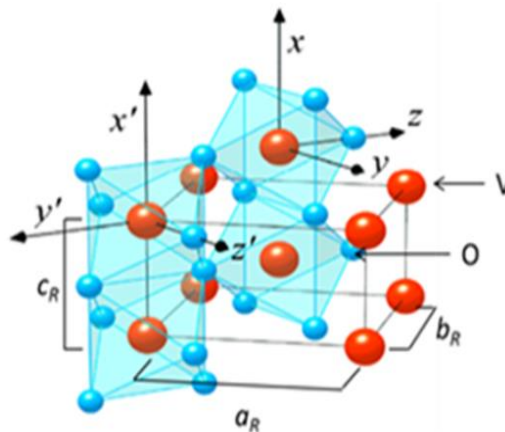


Figure I.12 : Structure rutile haute température notée VO₂(R) [28]

B5. Structure de bande

Au voisinage de 68 °C, le changement de structure du VO₂ s'accompagne d'une modification de la structure de bande de ce composé. Pour l'état semi-conducteur de VO₂ (à basse température), il existe un gap compris entre 0,6 à 0,7 eV qui est la conséquence de l'existence de liaisons V-V inclinées dans la structure basse température [41] [42]. Ces liaisons ne permettent pas le recouvrement des orbitales, ce qui explique le caractère semi-conducteur du dioxyde de vanadium dans sa phase basse température VO₂(M1). En revanche, lorsque la température excède la valeur critique de transition, le dioxyde de vanadium cristallise dans la structure de type rutile. Dans cette phase, le réalignement des atomes de vanadium entraîne également un réalignement des octaèdres VO₆ [43] [44]. Cette modification a pour conséquence la disparition du gap et explique le caractère métallique de la phase haute température. Dans cette structure, les électrons de la bande de valence peuvent se déplacer dans la bande de conduction (du fait du recouvrement de celle-ci), ce qui a pour conséquence, l'apparition de

paires électron-trou. Cette apparition de porteurs de charges explique la diminution de la résistivité du matériau ainsi que les modifications des propriétés optiques (telles que l'augmentation de la réflectance ou encore la diminution de la transmittance) [45] [46].

La structure électronique a été expliquée quantitativement par Goodenough [47]. Dans la structure rutile (haute température), le niveau d des ions vanadium est divisé en un niveau liant t_{2g} et un niveau anti-liant e_g (voir figures I.13 et I.14). Le champ cristallin de la structure quadratique divise le multiplet t_{2g} en un état a_{1g} ($d_{||}$) et un doublet e_g^{π} (π^*). L'orbitale a_{1g} est dirigée le long de l'axe c . Dans la phase monoclinique (basse température), la dimérisation et l'inclinaison des paires V-V amènent deux conséquences importantes. Tout d'abord, la bande a_{1g} est divisée en une combinaison d'une liaison de basse énergie et d'une anti-liante de plus haute énergie. Deuxièmement, l'état anti-liant e_g^{π} est poussé vers des énergies plus hautes, l'inclinaison des paires entraîne une augmentation du chevauchement avec les états de l'oxygène. Ainsi, le seul électron occupe la bande a_{1g} formant un gap type transition de Peierls.

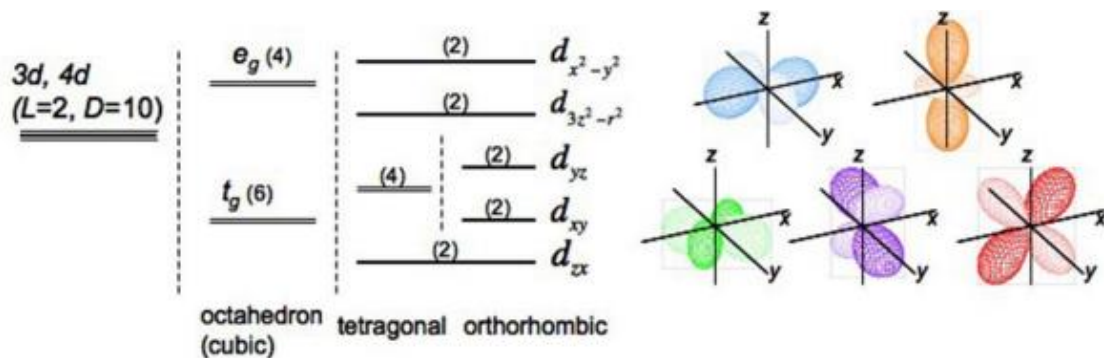


Figure I.13 : Split de bande électronique d dû au champ cristallin et leurs orbitales. (les nombres dans les parenthèses indiquent le nombre de dégénérescences) [48]

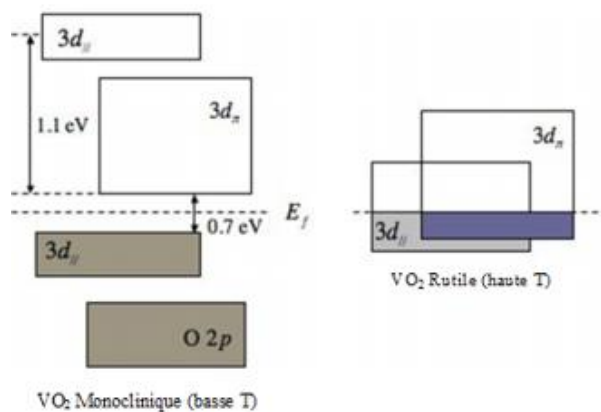


Figure I.14 : Structure de bande schématique du dioxyde de vanadium à basse et haute température [48]

B6. Propriétés physiques du VO₂

Du fait du changement de structure de bande décrit dans le paragraphe précédent, la transition métal-isolant à 68 °C s'accompagne d'un brusque changement des propriétés électriques du matériau. En-dessous de la température de transition, lorsque le dioxyde de vanadium est sous sa forme monoclinique, il présente un comportement isolant. Lorsque la température critique est dépassée, le dioxyde de vanadium se trouve alors sous sa forme rutilite et présente un comportement métallique. Cette modification entraîne un changement de résistivité de plusieurs ordres de grandeur (voir figure I.15) [49][50][51][52][53].

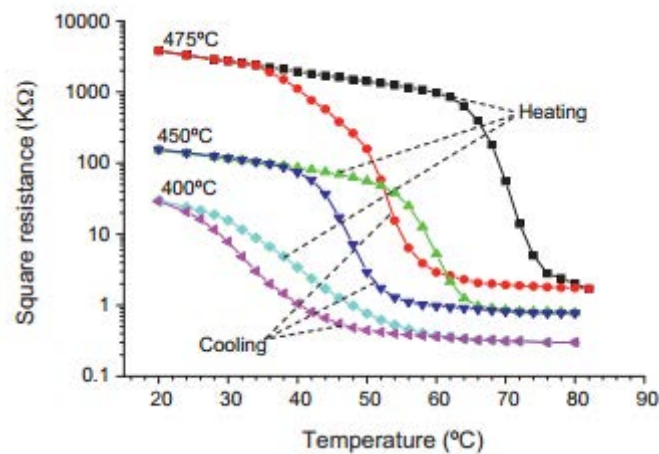


Figure I.15 : Evolution de la résistance carrée du dioxyde de vanadium en fonction de la température (réalisée sur des couches minces synthétisées avec différentes températures d'oxydation), cycle de température (montée-descente faisant apparaître une hystérésis) [53]

Une autre variation importante se produit, cette fois au niveau des propriétés optiques du dioxyde de vanadium. En effet, comme les propriétés électriques et optiques sont liées, une modification de la réflectance est observée [54][55], de la transmittance [56][57] (voir figure I.16), et de l'émissivité [58][59] (voir figure I.17) en fonction de la température. Comme le montre la figure I.16, la modification des propriétés optiques lors de la transition se produit exclusivement dans le domaine de l'infrarouge. Dans le domaine visible, les propriétés optiques du VO₂ restent quasiment inchangées, ce qui présente un intérêt supplémentaire pour notre application. En effet, le dioxyde de vanadium permet d'obtenir une modification de l'émissivité, tout en conservant sa couleur bleu-violet. Pour rappel, la couleur des panneaux solaires est contrôlée, il ne serait donc pas possible d'utiliser le VO₂ comme absorbeur si ce dernier changeait trop fortement de teinte au cours de la transition.

La transition de phase se produisant dans ce matériau est une transition réversible dite du « premier ordre » (transition pour laquelle la dérivée première par rapport à une des variables thermodynamiques de l'enthalpie libre est discontinue). Le système se trouve dans un mélange de phases et présente alors une hystérésis. A basse température, le dioxyde de vanadium se trouve sous sa forme monoclinique $\text{VO}_2(\text{M1})$, et lorsque la température augmente progressivement, la germination de la phase haute température $\text{VO}_2(\text{R})$ est observée. Dans le cas contraire, lorsque la température diminue, la germination de la phase basse température dans la phase haute température se produit mais à une température différente. Cette différence de température de transition est à l'origine du cycle d'hystérésis présent dans ce matériau. La figure I.15 illustre ces propos : on y observe le cycle d'hystérésis obtenu par mesure de la résistivité lors d'un cycle chauffage-refroidissement. Cette hystérésis sera étudiée par la suite en fonction de plusieurs paramètres tels que la taille de grains [60], la quantité de dopant [61] ou encore avec différents recuits de recristallisation [62].

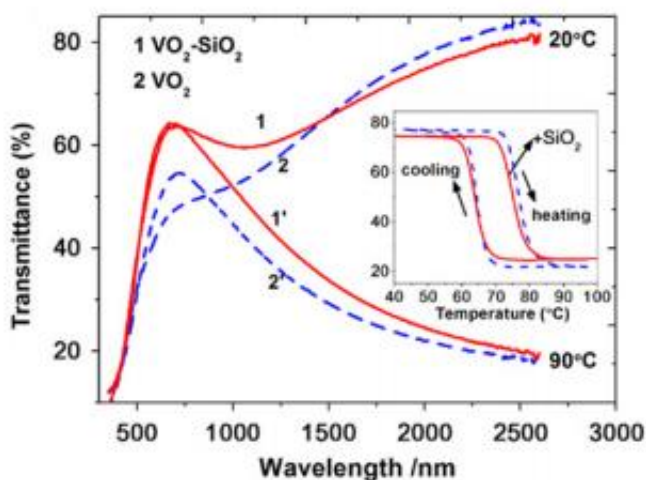


Figure I.16 : Transmittance $T(\lambda)$ d'un film de dioxyde de vanadium à 20 et 90 °C. En bleu : couche mince de VO_2 , En rouge : couche mince de VO_2 avec une couche anti-réflexion de SiO_2 [63]

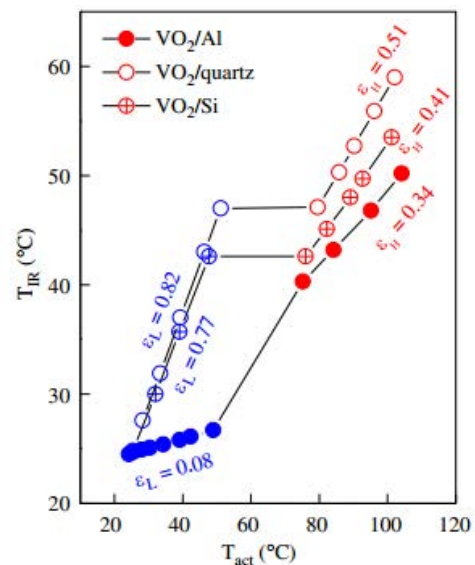


Figure I.17 : Emissivité mesurée par thermométrie infrarouge (à une longueur d'onde donnée) d'un film de VO_2 déposé sur un substrat d'aluminium, de quartz et de silicium en fonction de la température [59]

IC. La transition métal-isolant ou MIT (metal insulator transition)

Une transition métal-isolant dans un oxyde avec une bande d étroite entraîne une forte corrélation électronique du système, ce qui le rend extrêmement sensible à des petits changements de ses paramètres intrinsèques, les contraintes, la taille des cristallites, les défauts ou encore le dopage avec des éléments de taille ou de valence différentes. Ainsi pour la taille des cristallites, lorsqu'elle augmente et si on extrapole jusqu'au monocristal, le changement de résistivité est de 3 à 5 ordres de grandeur avec une hystérésis d'environ 1 °C. Si on prend le cas des couches minces de dioxyde de vanadium, la largeur de l'hystérésis est de l'ordre de 10 à 15 °C. Enfin, s'il est utilisé sous forme de nanomatériau, cette largeur d'hystérésis croît et peut alors atteindre 30 à 35 °C [64].

Dans le cas du VO₂, deux grands modèles sont utilisés pour expliquer l'origine de la transition métal-isolant. Il s'agit de la transition de Mott et de la transition de Peierls.

C1. Transition de Mott

La transition de Mott porte le nom de son découvreur. En 1949 Sir Nevil Mott (prix Nobel 1977) avait compris et expliqué ce phénomène. Cette transition se produit dans des métaux de transition possédant des électrons de type d ou f proches du niveau de Fermi. Elle est à l'origine du caractère isolant à basse température [65].

Dans le cas du dioxyde de vanadium, en dessous de 68 °C, cette théorie explique qu'en raison du potentiel coulombien attractif ou répulsion coulombienne entre deux sites, les électrons sont fortement liés aux atomes constituant le réseau cristallin, ce qui empêche tout mouvement des électrons d'un site à l'autre, le transport de charges n'est alors pas possible. Cet isolant est cependant d'une nature bien différente des isolants conventionnels (comme les semi-conducteurs à très grand gap par exemple). Il porte le nom "d'isolant de Mott" [66] [11].

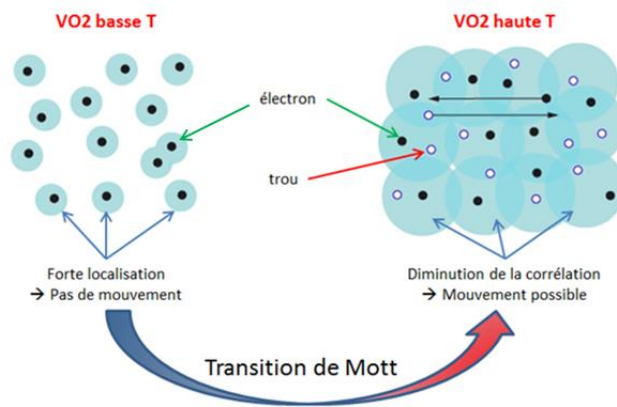


Figure I.18 : Représentation schématique de la transition de Mott

Pour qu'un électron puisse sortir de son site, une certaine quantité d'énergie est requise afin de vaincre l'énergie coulombienne attractive (de l'ordre de la dizaine d'eV). L'augmentation de la température du matériau amène l'énergie nécessaire pour vaincre cette corrélation. Dans ce cas, la distribution de Boltzmann prédit qu'une quantité non négligeable d'électrons aura une quantité d'énergie suffisante pour quitter son site laissant ainsi un trou. Ces électrons deviennent alors des électrons libres conducteurs. Lorsque la densité de charges atteint une valeur critique l'interaction électron-trou devient négligeable devant celle des électrons (due à la répulsion coulombienne) ce qui provoque une transition vers un état métallique. Ce mécanisme est résumé dans la figure I.18. Cette théorie permet également d'expliquer les résultats observés avec différents dopages (l'influence du dopage sur les propriétés du matériau sera discutée par la suite).

C2. Transition de Peierls

En 1955 [67], R. E. Peierls a expliqué qu'une transition de « type Peierls » est une transition métal-isolant se produisant dans un cristal quasi unidimensionnel. Un cristal quasi unidimensionnel signifie que nous sommes dans un matériau 3D (métal) où les atomes forment une chaîne unidimensionnelle responsable des propriétés électriques (conductivité). Dans cette configuration, le matériau ne peut pas avoir de comportement métallique à basse température car la distorsion du réseau est plus favorable énergétiquement et le rend 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 vides ou remplies [68] [69].

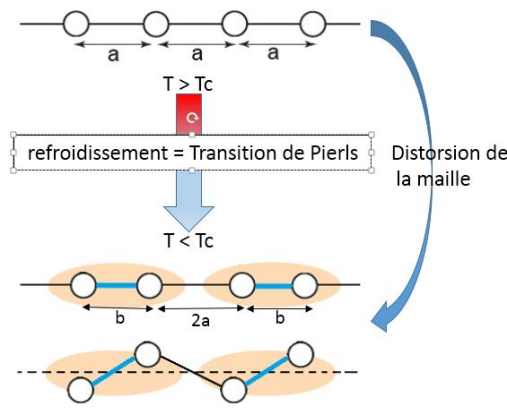


Figure I.19 : Représentation schématique de la transition de Peierls

Comme nous le montre la figure I.19, au-dessus de la température de transition, les atomes sont tous espacés avec un paramètre a . Lorsque la température diminue et passe en dessous de la température de transition, une distorsion se produit et la périodicité double ($2a$) à cause des interactions phonons-électrons dans la bande de conduction. Ce procédé s'appelle dimérisation et se produit spontanément lorsque le matériau (dans son état métallique) est refroidi.

Lorsque la périodicité double, la zone de Brillouin se déplace là où le dernier état plein se trouve ($\pi/2a$). L'état rempli se déplace vers une énergie plus faible alors que l'état vide se déplace quant à lui vers une énergie plus haute. Ce processus crée un gap dans la relation de dispersion au niveau de l'énergie de Fermi (voir figure I.20). En subissant cette transition, le système gagne de l'énergie électronique, mais cela coûte de l'énergie élastique. La transition de Peierls est une transition thermodynamique dans laquelle le gap disparaît en appliquant une distorsion au réseau qui facilite le recouvrement des orbitales.

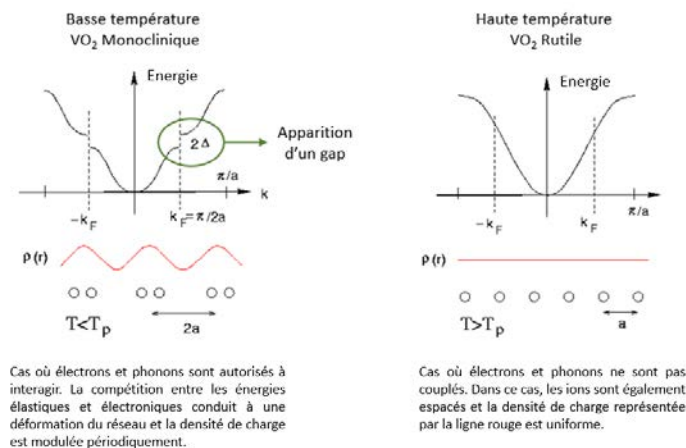


Figure I.20 : Relation de dispersion lors d'une transition de type Peierls [70]

C3. Débat sur le type de transition

Les mécanismes à l'origine de la transition métal-isolant se produisant dans le dioxyde de vanadium restent à ce jour un débat animant la communauté scientifique. Cependant, deux mécanismes retiennent l'attention : il s'agit de la transition de type Peierls (interactions électron-phonon induisant une modification de la structure) et de la transition de type Mott (interactions fortes des électrons corrélés). Des études menées sur un monocristal de dioxyde de vanadium, réalisées par l'équipe de M. W. Haverkort, ont montré que la transition métal-isolant aurait pour origine une modification de la structure quasi unidimensionnelle [71]. D'autre part, le dopage par des éléments de valence inférieure à celui des ions vanadium (chrome et aluminium) permet d'observer une nouvelle phase nommée VO₂(M2) qui diffère de la phase M1 du fait de la formation de paires d'atomes de vanadium. Cette constatation semble indiquer que l'origine de la transition serait de type Peierls [54].

A l'inverse, plusieurs études vont dans le sens de la transition de Mott. L'équipe de H-T Kim a montré à l'aide de la spectrométrie Raman, que la transition métal-isolant se produisant dans le dioxyde de vanadium n'entraînait pas de changement structural [72]. A basse comme à haute température, la structure resterait monoclinique. D'autres équipes ont elles aussi réalisé des tests allant dans le sens de la transition de Mott en trouvant des transitions de phases purement d'origine électronique [73][74].

Pour résumer, aucune des transitions présentées ci-dessus ne remporte tous les suffrages. Il semblerait que la transition métal-isolant du dioxyde de vanadium soit une transition « à orbitale sélective » (type Mott) assistée d'une distorsion de Peierls [75][76][77]. Les difficultés rencontrées dans ce matériau sont encore accrues lorsque celui-ci se trouve sous une forme nanométrique ou de couche mince. En effet, les méthodes de synthèse viennent ajouter des variables au système tels que les contraintes induites par le substrat, la possibilité d'obtenir des phases hors équilibre, le moyen d'activation ou encore le dopage. Toutes ces variables peuvent influencer de manière significative sur les propriétés du dioxyde de vanadium rendant l'étude des mécanismes mis en jeu encore plus ardue.

ID. Le VO₂ en couche mince ou nanomatériau

D1. Méthodes de synthèse

De nombreuses techniques ont été utilisées pour réaliser des films minces de dioxyde de vanadium, comme la méthode sol-gel [78][79]. Dans ce mode d'élaboration, la couche mince de dioxyde de vanadium est obtenue par mélange d'une poudre métallique contenant du vanadium ainsi que de l'eau oxygénée. La solution obtenue est alors chauffée afin d'obtenir un gel. Ce gel est ensuite déposé sur un substrat et recuit dans un four (généralement sous vide) à des températures relativement élevées (de l'ordre de 800 °C).

Des couches de dioxyde de vanadium ont également été obtenues par CVD [80]. Dans cette méthode, on utilise un mélange de plusieurs précurseurs gazeux. L'équipe de Jeffrey M. Gaskell utilise deux précurseurs : un gaz contenant du vanadium (VCl₄) ainsi que de la vapeur d'eau [81]. En optimisant les différents flux de précurseurs et la température de dépôt, ils parviennent à déposer une couche de dioxyde de vanadium de type M1.

D'autres équipes, comme celle de C. Champeaux élaborent des couches minces de dioxyde de vanadium par PLD [82][83]. Dans cette méthode, un laser pulsé vient ablater une cible de vanadium et créer une vapeur de vanadium dans une atmosphère réactive. Cette méthode permet d'obtenir des couches minces de dioxyde de vanadium épitaxiées et permet également une très bonne maîtrise de la stœchiométrie en oxygène des dépôts. Il existe de nombreuses autres techniques d'élaboration de couches minces de dioxyde de vanadium comme le spin coating [84], la MBE [85], l'implantation ionique [86], la réduction de V₂O₅ en VO₂ [87], etc ...

La dernière grande famille de techniques d'élaboration est la pulvérisation cathodique [88][89][90]. Dans le cadre de la collaboration avec la société Viessmann, Alan Corvisier a étudié pendant sa thèse CIFRE [91], l'élaboration de couches minces de dioxyde de vanadium par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive d'une cible de vanadium en présence d'oxygène. Dans cette étude, nous allons nous intéresser à une autre technique d'élaboration encore peu étudiée : le dépôt par pulvérisation cathodique non réactif d'une couche de vanadium suivi d'un recuit d'oxydation dans un four sous atmosphère ambiante [21] [92] [93].

Le but est d'obtenir des couches de VO₂ monoclinique avec une méthode simple et rapide, permettant un *upscaling* industriel futur. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir produire des couches homogènes à grande échelle plus facilement qu'avec la pulvérisation cathodique réactive. En effet, il est relativement compliqué d'obtenir une pression d'oxygène constante dans une machine industrielle de grande taille. A cela s'ajoute le gain de temps. Il est bien plus rapide d'obtenir une couche de 200 nm de vanadium métallique suivi d'un recuit (de quelques minutes) plutôt que de produire un film de VO₂ par PVD réactive.

D2. Domaines d'applications

Le dioxyde de vanadium est actuellement étudié pour de nombreuses applications nécessitant des matériaux thermochromes. Le vanadium est peu onéreux, car présent en grande quantité sur terre, ce qui en fait un choix intéressant dans de nombreux domaines et plus particulièrement le domaine énergétique. Un dopage au tungstène permet une forte diminution de la température de transition (aux alentours de 15 °C) [94], avec néanmoins un contraste optique (variation de transmittance) diminué par le dopage. Une température de transition autour de l'ambiante permet d'imaginer des revêtements auto-adaptatifs pour les fenêtres « smart glass » (voir figure I.21) [95] [63].

Un revêtement de V_(1-x)W_xO₃ permet de laisser entrer le rayonnement infrarouge solaire dans une pièce. Cependant, lorsque la température s'élève, la transition de phase se produit et le dioxyde de vanadium adopte un comportement métallique ce qui entraîne une diminution de 20 % de la transmission. Ces revêtements sont donc d'excellents candidats pour la régulation thermique de nos habitations et immeubles.

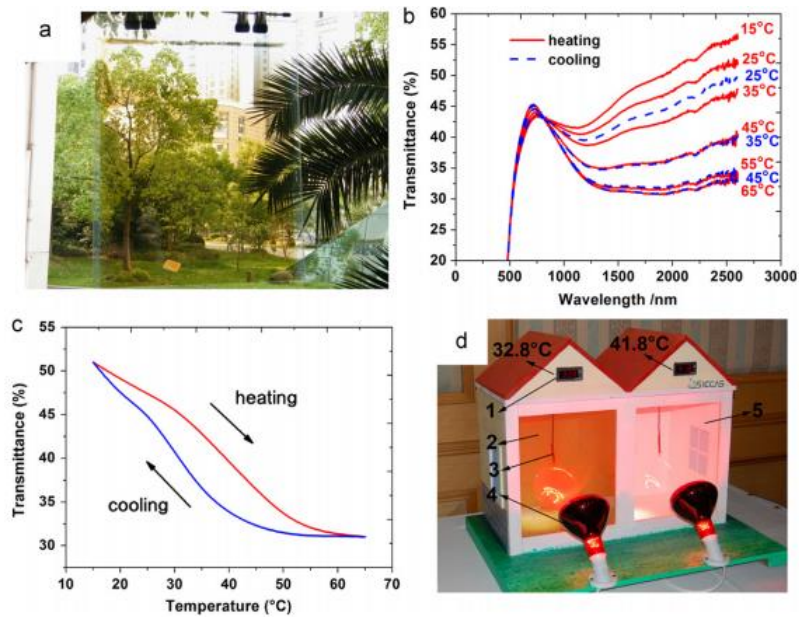


Figure I.21 : (a) Photographie du film de dioxyde de vanadium sur une plaque de verre.

(b) Variation de la transmittance en fonction de la température.

(c) Courbe d'hystérésis du revêtement.

(d) Prototype permettant la mise en évidence de la diminution de la température de la pièce équipée de fenêtre recouverte de dioxyde de vanadium [96]

Le dioxyde de vanadium a également été étudié pour des applications spatiales. Le cadre de ces recherches consiste à mettre au point un revêtement intelligent auto-adaptatif permettant la régulation thermique des satellites pour protéger l'électronique embarquée qui est soumise à de fortes variations thermiques [95][97]. D'autres applications sont possibles pour le dioxyde de vanadium comme des commutateurs électriques [98], des détecteurs à gaz [99], des capteurs de contrainte [100], des modulateurs de lumière [101], etc ...

Dans notre cas, nous étudions le dioxyde de vanadium afin de créer une couche sélective et auto-adaptative pour des panneaux solaires thermiques. Le principe reste le même, le but est de maîtriser la température des panneaux solaires thermiques afin d'éviter une dégradation précoce du fluide caloporteur due à une température excessive. Pour ce faire, nous allons chercher à optimiser la variation d'émissivité du matériau (voir figure I.22) afin d'atteindre une modification des propriétés optiques entre la phase basse et haute température suffisamment importante pour éviter la vaporisation du fluide caloporteur.

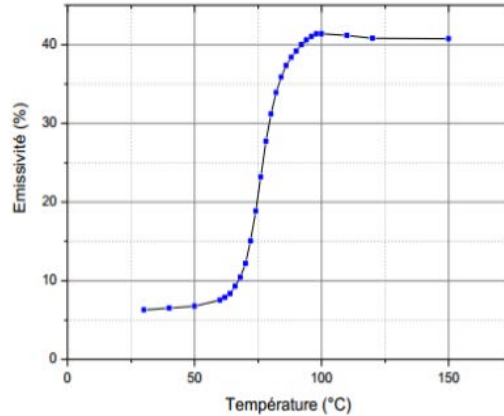


Figure I.22 : Variation d'émissivité d'un film de dioxyde de vanadium dopé par de l'aluminium déposé par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat d'aluminium produit durant ces travaux

Le capteur Vitosol 200 FM équipé de la technologie ThermProtect est constitué d'un substrat d'aluminium revêtu d'une couche de dioxyde de vanadium dopée à l'aluminium. Le tout sera protégé par une couche antireflet de SiO₂ permettant d'éviter une dégradation du VO₂, tout en améliorant l'absorption du système.

D3. Dopage

Les propriétés optiques (réflectance, transmittance, émissivité), électriques et la température de transition peuvent être modifiées dans le cas du dioxyde de vanadium avec un dopage par divers éléments. Pour comprendre l'effet du dopage dans le dioxyde de vanadium, il faut s'intéresser plus particulièrement au modèle théorique de Mott-Hubbard qui prévoit la transition d'un système dans un état semi-conducteur vers un état métallique dû aux interactions électroniques. Ce type de système est appelé matériau corrélé. Pour rappel, dans ce modèle, seule la répulsion coulombienne entre les électrons et le transfert de charges sont pris en compte. A basse température, les électrons sont fortement localisés ce qui empêche tout mouvement, on observe alors un état isolant. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la corrélation ce qui a pour conséquence de rendre possible le mouvement d'électrons et confère au matériau des propriétés métalliques.

Dans le cas du dioxyde de vanadium monoclinique, le degré d'oxydation du vanadium est +IV. En général, le dopage dans le dioxyde de vanadium se fait par substitution d'un atome de vanadium IV par l'élément dopant. Lorsque le dopant est un élément de valence inférieure, dit

dopage type p (Al^{3+} [102], Cr^{3+} [12], etc.) cela entraîne une augmentation de la corrélation, il est donc plus difficile d'obtenir la transition vers l'état métallique. Il en résulte donc, une augmentation théorique de la température de transition du matériau. Nous verrons dans les paragraphes suivants que le dopage par l'aluminium induit expérimentalement une augmentation légère de la température de transition. Lorsque le dopage se fait avec un élément de valence supérieure type n, donneur d'électrons (Nb^{5+} [103], Mo^{6+} [104] etc.) il en résulte une augmentation de la densité électronique due à la délocalisation du surplus d'électrons dans le système. Ces électrons supplémentaires sont donc libres de se déplacer dans le système, ce qui a pour effet de favoriser la phase métallique et donc de diminuer théoriquement la température de transition du matériau.

De nombreuses équipes de recherche ont étudié l'influence du dopant sur les propriétés du dioxyde de vanadium. Dans le but d'utiliser le dioxyde de vanadium comme régulateur thermique pour « *smart window* », il est nécessaire de maîtriser la température de transition du matériau. Pour cette application, le but est de diminuer la température de transition pour obtenir une T_{MI} proche de la température ambiante. Un des dopants les plus prometteurs est le tungstène, comme le montre l'équipe de Junwei Ye. Un très faible pourcentage de tungstène en substitution dans une couche de dioxyde de vanadium permet de diminuer drastiquement la température de transition permettant de se rapprocher de la température ambiante (figure I.23).

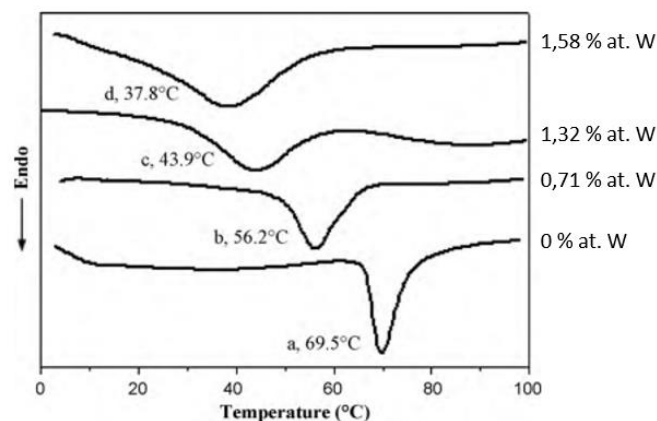


Figure I.23 : Courbes DSC de dioxyde de vanadium dopé au tungstène avec différents teneurs (en fraction molaire). (a) 0 %. (b) 0,71 %. (c) 1,32 %. (d) 1,58 %. [94]

Une diminution de la température de transition du dioxyde de vanadium est aussi observée avec de nombreux autres dopants comme le fer [105], le molybdène [61], l'or [106],... Comme le montre la figure I.24, le dopage a également une influence sur les propriétés électriques du système. Dans cette étude, l'équipe B. Chan a réalisé des dépôts de VO_2 plus ou moins dopés

par de l'aluminium sur un substrat de verre par PLD [93]. Il en ressort deux points importants que nous observerons également sur nos échantillons par la suite. Pour un VO₂ pur, ils obtiennent une variation de résistance électrique entre la phase basse et haute température avec une amplitude de 2,5 ordres de grandeur, cette variation tombe à 1,6 ordre de grandeur lorsque la couche mince est dopée par 5 % d'aluminium.

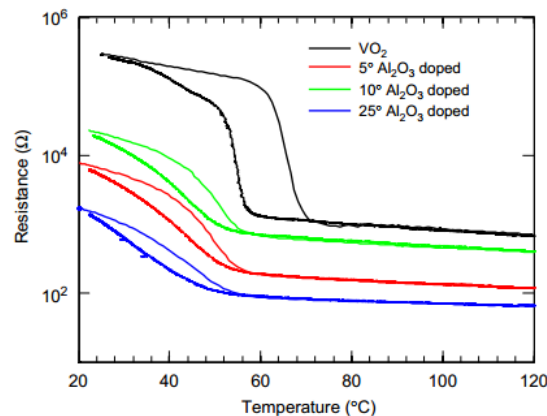


Figure I.24 : Variation de la résistance avec la température en fonction du dopage en aluminium [102]

Cette diminution de la résistivité provient probablement de l'augmentation du nombre de défauts présents dans le film rendant le déplacement des porteurs de charge plus difficile. Cette augmentation du nombre de défauts entraîne une seconde conséquence qui est la diminution de la largeur de l'hystérésis. Cette diminution s'explique par la présence de défauts facilitant la germination d'une phase dans l'autre. Cette diminution de l'hystérésis est assez marquée, pour une couche de dioxyde de vanadium pur, l'équipe de B. Chan observe une hystérésis de 15 °C. Celle-ci tombe à 7 °C lorsque le film mince est dopé avec 5 % d'aluminium.

Un autre effet du dopage est l'apparition d'une nouvelle phase : il s'agit du dioxyde de vanadium monoclinique M2 [107][108]. L'apparition de cette phase M2 est très souvent observée lorsque le dopage est réalisé avec du chrome ou de l'aluminium. Ces deux éléments sont appelés M2 formeurs. L'équipe de Strelcov a montré qu'il suffit de substituer 2 % de vanadium par de l'aluminium pour obtenir la phase M2 à température ambiante (figure I.25).

Cette nouvelle phase M2 présente elle aussi des propriétés thermochromes, mais celles-ci ne sont que peu étudiées dans la littérature. Dans notre étude, nous nous intéresserons particulièrement à la phase M2.

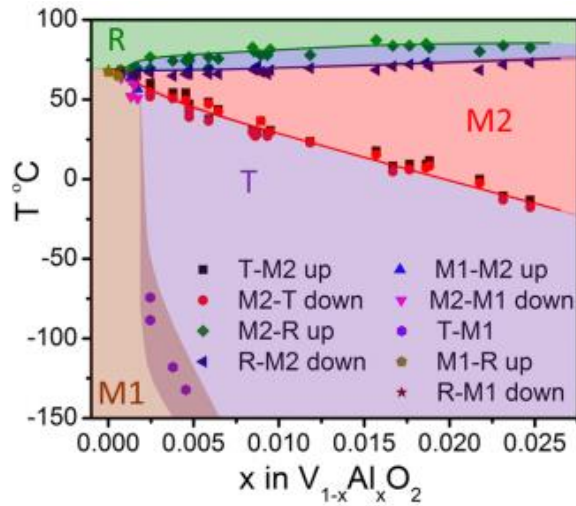


Figure I.25 : Diagramme de phases composition-température obtenu par l'équipe de Strelcov [109]

La faible différence de paramètres de maille entre la phase M1 et M2 rend délicate la mise en évidence par la diffraction des rayons X, mais on peut facilement différencier M1 et M2 à l'aide de spectres Raman [110][111][112]. En effet, comme le montre les spectres Raman présentés dans la figure I.26, les différentes phases M1, T et M2 possèdent un grand nombre de bandes de vibration facilement identifiables.

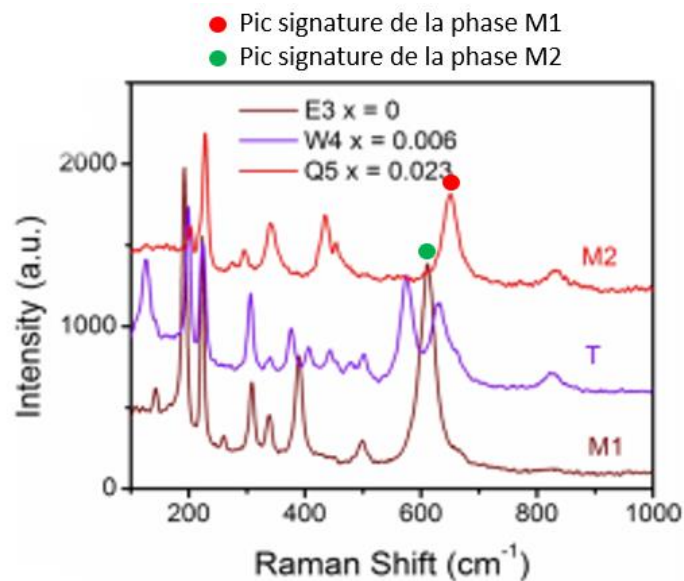


Figure I.26 : Evolution des spectres Raman en fonction de la quantité d'aluminium (phase M1-T-M2) [109]

Le spectre Raman de la phase M1 (Fig. I.26) présente 13 bandes à 132, 195, 224, 261, 310, 336, 386, 391, 439, 443, 498, 616, et 831 cm^{-1} , tous ces pics sont attribuables à la phase M1. Le second spectre Raman présente 9 bandes à 202, 222, 275, 297, 340, 434, 449, 648, et 815 cm^{-1}

toutes caractéristiques de la phase M2. De manière générale, le pic le plus fort à 648 cm^{-1} et le pic à faible fréquence à 202 cm^{-1} sont caractéristiques de la phase M2 et différents de la phase M1 (195 et 616 cm^{-1}). La phase haute température (VO₂ Rutile) ne présente aucune bande de vibration.

D'autres paramètres peuvent également influencer sur les propriétés du dioxyde de vanadium :

- l'épaisseur des couches minces de VO₂ joue sur la température de transition[90],
- la durée de recuit modifie l'émissivité basse température ainsi que la taille du switch positif de celle-ci [113],
- la rugosité de surface, les films déposés à haute pression provoquent une dispersion de la lumière qui diffuse dans plusieurs directions de l'espace [114],
- le fait que le matériau présente des axes privilégiés (texture) ou une structure de type équiaxe (polycristalline) modifie les constantes optiques. La plupart des films minces réalisés sont polycristallins. Cette caractéristique présente un avantage pratique car la transition s'accompagne d'un changement cristallographique, donc d'un déplacement d'atomes d'où apparition de contraintes. Ces dernières sont suffisantes pour briser un monocristal de VO₂ au bout de quelques cycles, ce qui n'est pas le cas pour un film mince.

D4. Conclusion

Nous avons donc vu que le dioxyde de vanadium est un matériau de plus en plus étudié pour ses changements de propriétés en fonction de la température. Dans notre cas, l'effet thermochrome du VO₂ est étudié dans le but d'utiliser ce dernier afin de permettre au capteur thermique de réguler leur température de manière autonome. Les nombreuses structures cristallographiques pouvant être formées en fonction du mode d'élaboration et de la température du matériau ont été discutées. Les mécanismes possibles décrivant la transition métal-isolant se produisant aux alentours de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ont été abordés. Pour finir, l'élaboration du dioxyde de vanadium par pulvérisation cathodique de vanadium métallique suivi d'un recuit d'oxydation a été présentée. Les difficultés de synthèse du dioxyde de vanadium sans formation de phases « parasites » ont été présentées.

D5. Références

- [1] E. Lebon, « **Changements climatiques : Quelles conséquences pour la viticulture ?** », *Laboratoire d'Etude des Plantes sous Stress Environnementaux*, (2001).
- [2] « **Production mondiale d'énergie primaire en 2012** », d'après les données du *Key World Energy Statistics* (2014) de l'AIE
- [3] C. Gabriel, « **Physique de l'atmosphère et de l'hydrosphère** ».
- [4] Yan de Kerorguen, « **Energoscope: guide de toutes les énergies, connues et inconnues** », *Article : Desertec, le soleil du désert*, (2010)
- [5] « **Rapport sur la consommation d'énergie par secteur** », *MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT, DE L'ÉNERGIE ET DE LA MER, Commissariat général au Développement durable*, (2014).
- [6] Données chiffrées obtenues sur le site internet de VIESSMANN France.
- [7] Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan, “**Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions**”, *Annu. Rev. Mater. Res.* Vol. 41 (2011) p. 337-367
- [8] Y.-B. Kang, “**Critical evaluation and thermodynamic optimization of the VO–VO_{2.5} system**”, *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 32 (2012) p. 3187–3198.
- [9] A.L. Pergament, G.B. Stefanovich, N.A. Kuldin, A.A. Velichko, “**On the Problem of Metal-Insulator Transitions in Vanadium Oxides**”, *Condens. Matter Phys.* (2013) p.1–6.
- [10] F. J. Morin, “**Oxides Which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature**”, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 3 (1959) p.34
- [11] A. Zylbersztejn, N.F. Mott, “**Metal-insulator transition in vanadium dioxide**”, *Phys. Rev. B.* Vol. 11 (1975) p. 4383.
- [12] B.L. Brown, M. Lee, P.G. Clem, C.D. Nordquist, T.S. Jordan, S.L. Wolfley, et al., “**Electrical and optical characterization of the metal-insulator transition temperature in Cr-doped VO₂ thin films**”, *J. Appl. Phys.* Vol. 113 (2013) p. 173 704
- [13] Lu, S., Hou, L. & Gan, “**Synthesis and phase transition of Cu²⁺ ion doped VO₂ thin films**”, *F. J Mater Sci Lett*, Vol. 15 (1996) p. 856-857
- [14] Lanli Chena, Xiaofang Wanga, Dongyun Wan, et al., “**Energetics, electronic and optical properties of X (X = Si, Ge, Sn, Pb) doped VO₂(M) from first-principles calculations**”. *J. of Alloys and compounds.* Vol. 693 (2016) p. 211-220
- [15] Ruibo Zhang, Hai-Bo Jin, Deyu Guo, “**The role of Fe dopants in phase stability and electric switching properties of Fe-doped VO₂**”. *Ceramics International*, Vol. 42 (2016) p. 18764-18770
- [16] M. Panagopoulou, E. Gagaoudakis, N. Boukos, “**Thermochromic performance of Mg-doped VO₂ thin films on functional substrates for glazing applications**”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Vol. 157, (2016) p. 1004-1010
- [17] Jinyu Wana, Qinghua Rena, Ningning Wua, Yanfeng Gaob, “**Density functional theory study of M-doped (M = B, C, N, Mg, Al) VO₂ nanoparticles for thermochromic energy-saving foils**”, *J. of Alloys and compounds.* Vol. 662 (2016) p. 621-627
- [18] Z. Zhang, Y. Gao, Z. Chen, J. Du, C. Cao, L. Kang, et al., “**Thermochromic VO₂ Thin Films: Solution-Based Processing, Improved Optical Properties, and Lowered Phase Transformation Temperature**”, *Langmuir.* Vol. 26 (2010) p. 10738-10744.
- [19] H.A. Wriedt, “**The OV (oxygen-vanadium) system**”, *Bull. Alloy Phase Diagr.* Vol. 10 (1989) p. 271–277.
- [20] T. Reeswinkel, “**Self-lubricious tool coatings for ecological metal cutting**”, *Shaker, Aachen*, (2012) PHD dissertation
- [21] X. Xu, A. Yin, X. Du, J. Wang, J. Liu, X. He, et al., “**A novel sputtering oxidation coupling (SOC) method to fabricate VO₂ thin film**”, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 256 (2010) p. 2750–2753.

- [22] C. Marwitz, B. Stegemann, M. Breitreitz, D. Spaltmann, H. Kloss, M. Woydt, et al., “**Correlation of adhesion force and electrical conductivity in Magnéli-type vanadium oxides and highly oriented pyrolytic graphite**”, *Surf. Sci.* Vol. 605 (2011) p. 1271–1274.
- [23] U. Schwingenschlögl, V. Eyert, “**The vanadium Magnéli phases V_nO_{2n-1}** ”, *Ann. Phys.* Vol. 13 (2004) p. 475–510.
- [24] S. Yamazaki, C. Li, K. Ohoyama, M. Nishi, M. Ichihara, H. Ueda, et al., “**Synthesis, structure and magnetic properties of V_4O_9 —A missing link in binary vanadium oxides**”, *J. Solid State Chem.* Vol.183 (2010) p. 1496–1503.
- [25] J. Brockman, “**electric field-induced conductivity swiching in vanadium sesquioxide nanostructures**”, *Stanford university*, (2012) PHD dissertation
- [26] D. Wan, P. Xiong, L. Chen, et al. “**High-performance thermal sensitive W-doped $VO_2(B)$ thin film and its identification by first-principles calculations**”, *Applied Surface Science*, Vol. 397, (2017) p. 30-39
- [27] J. Galy, G. Mische, “**Ab initio structures of (M2) and (M3) VO_2 high pressure phases**”, *Solid state Sciences*, Vol. 1, (1999) p. 433-448
- [28] V. Eyert, “**The metal-insulator transitions of VO_2 : A band theoretical approach**”, *annalen der physic*, Vol. 11 (2002) Issue 9. p. 650-704.
- [29] M. Marezio, M. McWhan, “**Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO_2** ”, *Phys. Rev. B*, Vol. 5 (1972) p. 2541-2551
- [30] Y. Gu, J. Cao, J. Wu, L.-Q. Chen, “**Thermodynamics of strained vanadium dioxide single crystals**”, *J. Appl. Phys.* Vol. 108 (2010) p. 083517.
- [31] J.P. Pouget, H. Launois, “**Metal-insulator phase transition in VO_2** ”, *J. Phys. Colloq.* Vol. 37 (1976) p. 44-49.
- [32] 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 (1975) p. 873.
- [33] Y. Guo, J. Robertson, “**Analysis of metal insulator transitions in VO_2 and V_2O_3 for RRAMs**”, *Microelectron. Eng.* Vol. 109 (2013) p. 278-281.
- [34] F. Bêteille, 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 (1997) p. 1109-1117
- [35] E. Strelcov, A. Tselev, I. Ivanov, J.D. Budai, J. Zhang, J.Z. Tischler, et al., “**Doping-Based Stabilization of the M2 Phase in Free-Standing VO_2 Nanostructures at Room Temperature**”, *Nano Lett.* Vol. 12 (2012) p. 6198–6205.
- [36] C. Chen, Y. Zhao, X. Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, et al., “**Influence of defects on structural and electrical properties of VO_2 thin films**”, *J. Appl. Phys.* Vol. 110 (2011) p. 023707.
- [37] Z. Hiroi, “**Structural instability of the rutile compounds and its relevance to the metal–insulator transition of VO_2** ”, *Prog. Solid State Chem.* Vol. 43 (2015) p. 47–69.
- [38] M.E.A. Warwick, R. Binions, “**Advances in thermochromic vanadium dioxide films**”, *J Mater Chem A.* Vol.2 (2014) p. 3275–3292.
- [39] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H.H.W. Chong, J.C. Kieffer, R.W. Schoenlein, “**Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO_2 : A view from the ultrafast timescale**”, *Phys. Rev. B.* Vol. 70 (2004) p. 161102
- [40] S.M. Woodley, “**The mechanism of the displacive phase transition in vanadium dioxide**”, *Chem. Phys. Lett.* Vol. 453 (2008) p. 167–172.
- [41] D. O. Kikalov, V. P. Malinenko, et al., “**Optical properties of thin films of amorphous vanadium oxides**”, *Tech. Phys. Lett.* Vol. 25 (1999) p. 331-333
- [42] M. Rini, Z. Hao, R.W. Schoenlein, C. Giannetti, et al., “**Optical switching in VO_2 films by below-gap excitation**”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 92 (2008) p. 181904.
- [43] A.V. Kozhevnikov, V.I. Anisimov, M.A. Korotin, “**Calculation of the electronic structure of the vanadium dioxide VO_2 in the monoclinic low-temperature phase M1 using the generalized transition state method**”, *Phys. Met. Metallogr.* Vol. 104 (2007) p. 215–220.

- [44] M. Abbate, F. M. Groot, et al., “**Soft-x-ray-absorption studies of the electronic-structure changes through the VO₂ phase transition**”, *Phys. Rev. B. Condes. Mater.* Vol 43. (1991) p. 7263-7266
- [45] E. Caruthers, L. Kleinman, “**Energy Bands of Semiconducting VO₂**”, *Phys. Rev. B.* Vol. 7, Issue 8 (1973) p. 3760-3766
- [46] C. N. Berglund, H. J. Guggenheim, “**Electronic Properties of VO₂, near the Semiconductor-Metal Transition**”, *Phys. Rev. B.* Vol.185, (1969) p. 1022
- [47] J. W. Pierce, J. B. Goodenough, “**Structure of Orthorhombic V_{0.95}Cr_{0.05}O₂**”, *Phys. Rev. B.* Vol. 5, Issue. 10 (1972) p. 4104-4111
- [48] J. Nag, “**The solid-solid phase transition in vanadium dioxide thin films: synthesis, physics and application**”, *PHD Dissertation*, Nashville, Tennessee, (2011).
- [49] G. Rampelberg, D. Deduytsche, B. De Schutter, P.A. Premkumar, et al., “**Crystallization and semiconductor-metal switching behavior of thin VO₂ layers grown by atomic layer deposition**”, *Thin Solid Films.* Vol. 550 (2014) p. 59-64.
- [50] J. Lappalainen, S. Heinilehto, S. Saukko, V. Lantto, H. Jantunen, “**Microstructure dependent switching properties of VO₂ thin films**”, *Sens. Actuators Phys.* Vol. 142 (2008) p. 250-255.
- [51] X.-Y. Wei, M. Hu, K.-L. Zhang, F. Wang, J.-S. Zhao, Y.-P. Miao, “**Analysis of the resistive switching behaviors of vanadium oxide thin film**”, *Chin. Phys. B.* Vol. 22 (2013) p. 037201.
- [52] D. Ruzmetov, D. Heiman, B.B. Claflin, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, “**Hall carrier density and magnetoresistance measurements in thin-film vanadium dioxide across the metal insulator transition**”, *Phys. Rev. B.* Vol. 79 (2009) p. 153107
- [53] X. Chen, J. Li, Q. Lv, “**Thermoelectrical and optical characteristics research on novel nanostructured VO₂ thin film**”, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* Vol. 124 (2013) p. 2041-2044.
- [54] G. Golan, A. Axelevitch, B. Sigalov, B. Gorenstein, “**Metal-insulator phase transition in vanadium oxides films**”, *Microelectron. J.* Vol. 34 (2003) p. 255-258.
- [55] V. Fang, GNS Science (N.Z.), “**A review of near infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures**”, *GNS Science, Lower Hutt*, N.Z., (2013).
- [56] H. Koo, H. You, K.-E. Ko, O.-J. Kwon, S.-H. Chang, C. Park, “**Thermochromic properties of VO₂ thin film on SiNx buffered glass substrate**”, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 277 (2013) p. 237–241.
- [57] L. Zhao, L. Miao, S. Tanemura, J. Zhou, L. Chen, X. Xiao, et al., “**A low cost preparation of VO₂ thin films with improved thermochromic properties from a solution-based process**”, *Thin Solid Films.* Vol. 543 (2013) p. 157-161.
- [58] R.L. Voti, M.C. Larciprete, G. Leahu, C. Sibilila, M. Bertolotti, “**Optimization of thermochromic VO₂ based structures with tunable thermal emissivity**”, *J. Appl. Phys.* Vol. 112 (2012) p. 034305.
- [59] M. Benkahoul, M. Chaker, J. Margot, E. Haddad, R. Kruzelecky, B. Wong, et al., “**Thermochromic VO₂ film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications**”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Vol. 95 (2011) p. 3504-3508.
- [60] H. Zhang, Z. Wu, X. Wu, W. Yang, Y. Jiang, “**Transversal grain size effect on the phase-transition hysteresis width of vanadium dioxide films comprising spheroidal nanoparticles**”, *Vacuum.* Vol. 104 (2014) p. 47-50.
- [61] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson, “**Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method**”, *Thin Solid Films.* Vol. 436 (2003) p. 269-272.
- [62] M. Gurvitch, S. Luryi, A. Polyakov, A. Shabalov, M. Dudley, G. Wang, et al., “**VO₂ films with strong semiconductor to metal phase transition prepared by the precursor oxidation process**”, *J. Appl. Phys.* Vol. 102 (2007) p. 033507
- [63] Z. Chen, Y. Gao, L. Kang, J. Du, Z. Zhang, H. Luo, et al., “**VO₂-based double-layered films for smart windows: Optical design, all-solution preparation and improved properties**”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Vol. 95 (2011) p. 2677–2684.

- [64] M. Liu, A.J. Sternbach, M. Wagner, T.V. Slusar, T. Kong, S.L. Bud'ko, et al., **“Phase transition in bulk single crystals and thin films of VO₂ by nanoscale infrared spectroscopy and imaging”**, *Phys. Rev. B*. Vol. 91 (2015) p. 245155
- [65] 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 (1949) p. 416.
- [66] A. Pergament, E. Kazakova, A. Morak, **“The photoinduced Mott transition from metal to insulator: the problem of critical concentration”**, *J. Phys. Condens. Matter*. Vol. 17 (2005) number 7
- [67] R. Pierls, **“Quantum Theory of Solids”**, Clarenton Press, 1955.
- [68] F. Gebhard, **“The mott metal-insulator transition: models and methods”**, Springer, 2003. p. 1-48
- [69] J. Leroy, **“Caractéristiques électriques non-linéaires de la transition isolant-métal du dioxyde de vanadium (VO₂); application à la conception de métamatériaux accordables dans le domaine terahertz”**, *PHD Dissertation*, (1987).
- [70] P.W. Anderson, **“Absence of diffusion in certain random lattices”**, *Phys. Rev.* Vol. 109 (1958) p. 1492.
- [71] M.W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, W. Reichelt, S.V. Streltsov, M.A. Korotin, et al., **“Orbital-Assisted Metal-Insulator Transition in VO₂”**, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 95 (2005) p. 196404
- [72] H.-T. Kim, B.-G. Chae, D.-H. Youn, S.-L. Maeng, et al., **“Mechanism and observation of Mott transition in VO₂-based two- and three-terminal devices”**, *New J. Phys.* Vol. 6 (2004) p. 52–52.
- [73] G. Stefanovich, A. Pergament, D. Stefanovich, **“Electrical switching and Mott transition in VO₂”**, *J. Phys. Condens. Matter*. Vol. 12, (2000) number 41
- [74] B.-J. Kim, Y.W. Lee, B.-G. Chae, S.J. Yun, S.-Y. Oh, H.-T. Kim, et al., **“Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in VO₂ and programmable critical temperature sensor”**, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 90 (2007) p. 023515
- [75] R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, P.B. Allen, **“VO₂ Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory”**, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 72 (1994) p. 3389.
- [76] C. Weber, D.D. O'Regan, N.D.M. Hine, M.C. Payne, G. Kotliar, P.B. Littlewood, **“Vanadium Dioxide: A Peierls-Mott Insulator Stable against Disorder”**, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 108 (2012) p. 256402
- [77] J. Laverock, S. Kittiwatanakul, A.A. Zakharov, et al., **“Direct Observation of Decoupled Structural and Electronic Transitions and an Ambient Pressure Monocliniclike Metallic Phase of VO₂”**, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 113 (2014) p. 216402
- [78] N. Wang, S. Magdassi, D. Mandler, Y. Long, **“Simple sol–gel process and one-step annealing of vanadium dioxide thin films: Synthesis and thermochromic properties”**, *Thin Solid Films*. Vol. 534 (2013) p. 594-598.
- [79] J. Nag, R.F. Haglund Jr, **“Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles”**, *J. Phys. Condens. Matter*. Vol. 20 (2008) p. 264016.
- [80] B.W. Mwakikunga, E. Sideras-Haddad, M. Maaza, **“First synthesis of vanadium dioxide by ultrasonic nebula-spray pyrolysis”**, *Opt. Mater.* Vol. 29 (2007) p. 481-487.
- [81] J.M. Gaskell, M. Afzaal, D.W. Sheel, H.M. Yates, et al., **“Optimised atmospheric pressure CVD of monoclinic VO₂ thin films with picosecond phase transition”**, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 287 (2016) p. 160-165
- [82] D.H. Kim, H.S. Kwok, **“Pulsed laser deposition of VO₂ thin films”**, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 65 (1994) p. 3188-3190.
- [83] A. Crunteanu, J. Givernaud, C. Champeaux et al. **“Exploiting the semiconductor-metal phase transition of VO₂ materials: a novel direction towards tuneable devices and systems for RF-microwave applications”**, *INTECH Open Access Publisher*, (2010) p. 35-36
- [84] J. Wu, W. Huang, Q. Shi, J. Cai, D. Zhao, Y. Zhang, et al., **“Effect of annealing temperature on thermochromic properties of vanadium dioxide thin films deposited by organic sol–gel method”**, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 268 (2013) p. 556-560.
- [85] J.W. Tashman, J.H. Lee, H. Paik, J.A. Moyer, R. Misra, J.A. Mundy, et al., **“Epitaxial growth of VO₂ by periodic annealing”**, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 104 (2014) p. 063104.

- [86] H. Amekura, Y. Nakayama, K. Mitsuishi, K. Kono, “**Formation of metallic vanadium nanoparticles in SiO₂ by ion implantation and of vanadium oxide nanoparticles by additional thermal oxidation**”, *Thin Solid Films*. Vol. 520 (2012) p. 5528-5533
- [87] Y. Ningyi, L. Jinhua, L. Chenglu, “**Valence reduction process from sol-gel V₂O₅ to VO₂ thin films**”, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 191 (2002) p. 176-180.
- [88] J.A. Theil, E. Kusano, A. Rockett, “**Vanadium reactive magnetron sputtering in mixed Ar/O₂ discharges**”, *Thin Solid Films*. Vol. 298 (1997) p. 122-129.
- [89] J.B. Kana Kana, J.M. Ndjaka, B.D. Ngom, et al., “**High substrate temperature induced anomalous phase transition temperature shift in sputtered VO₂ thin films**”, *Opt. Mater.* Vol. 3(2010) p. 739-742
- [90] G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura, “**Thickness dependence of optical properties of VO₂ thin films epitaxially grown on sapphire (0001)**”, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 244 (2005) p. 449-452.
- [91] A. Corvisier, “**Élaboration par pulvérisation magnétron réactive d’une couche thermochrome à base de dioxyde de vanadium. Application à la régulation passive de la température de panneaux solaires**”, *PHD Dissertation*, Université Nancy, (2014).
- [92] X. Xu, X. He, G. Wang, X. Yuan, X. Liu, H. Huang, et al., “**The study of optimal oxidation time and different temperatures for high quality VO₂ thin film based on the sputtering oxidation coupling method**”, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 257 (2011) p. 8824-8827
- [93] L. Zhen-Fei, W. Zhi-Ming, X. Xiang-Dong, W. Tao, J. Ya-Dong, “**Study of nanocrystalline VO₂ thin films prepared by magnetron sputtering and post-oxidation**”, *Chin. Phys. B*. Vol. 19 (2010) p. 106103.
- [94] J. Ye, L. Zhou, F. Liu, J. Qi, W. Gong, Y. Lin, et al., “**Preparation, characterization and properties of thermochromic tungsten-doped vanadium dioxide by thermal reduction and annealing**”, *J. Alloys Compd.* Vol. 504 (2010) p. 503-507
- [95] L. Kang, Y. Gao, H. Luo, J. Wang, B. Zhu, Z. Zhang, et al., “**Thermochromic properties and low emissivity of ZnO:Al/VO₂ double-layered films with a lowered phase transition temperature**”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. Vol. 95 (2011) p. 3189-3194
- [96] Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, et al., “**Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing**”, *Nano Energy*. Vol. 1 (2012) p. 221–246.
- [97] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, E. Haddad, “**Enhancement of the positive emittance-switching performance of thermochromic VO₂ films deposited on Al substrate for an efficient passive thermal control of spacecrafts**”, *Curr. Appl. Phys.* Vol. 13 (2013) p. 875-879
- [98] J. Givernaud, “**Étude, conception et fabrication de dispositifs micro-ondes à base de matériaux intelligents type VO₂**”, *PHD Dissertation*, Université de Limoges, (2010).
- [99] E. Strelcov, Y. Lilach, A. Kolmakov, “**Gas Sensor Based on Metal-Insulator Transition in VO₂ Nanowire Thermistor**”, *Nano Lett.* Vol. 9 (2009) p. 2322-2326
- [100] B. Hu, Y. Ding, W. Chen, D. Kulkarni, Y. Shen, V.V. Tsukruk, et al., “**External-Strain Induced Insulating Phase Transition in VO₂ Nanobeam and Its Application as Flexible Strain Sensor**”, *Adv. Mater.* Vol. 22 (2010) p. 5134-5139.
- [101] L. Jiang, “**A micromachined thermo-optical light modulator based on semiconductor-to-metal phase transition**”, *NJIT*, (2004).
- [102] B. Chen, D. Yang, P.A. Charpentier, M. Zeman, “**Al³⁺-doped vanadium dioxide thin films deposited by PLD**”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. Vol. 93 (2009) p. 1550-1554.
- [103] B. Fisher, “**Electrical and seebeck effect measurements in Nb doped VO₂**”, *J. Phys. Chem. Solids*. Vol. 43 (1982) p. 205-211.
- [104] XU, MA, DAI, JIANG, “**Witching Properties and Phase Transition Mechanism of Mo⁶⁺ -Doped Vanadium Dioxide Thin Films**”, *Chinese Physics Letters*, Vol. 20, n°. 1, (2003)
- [105] W. Brückner, U. Gerlach, W. Moldenhauer, H.-P. Brückner, et al., “**Metal-nonmetal transition in Fe- and Al-doped VO₂**”, *J. Phys. Colloq.* Vol. 37 (1976) p. 63-68

- [106] J.B. Kana Kana, J.M. Ndjaka, B.D. Ngom, N. Manyala, et al., **“Thermochromic nanocrystalline Au–VO₂ composite thin films prepared by radiofrequency inverted cylindrical magnetron sputtering, Thin Solid Films”**. *UPSpace*, Vol. 518 (2010) p. 1641-1647.
- [107] J.M. Booth, P.S. Casey, **“Production of VO₂ M1 and M2 Nanoparticles and Composites and the Influence of the Substrate on the Structural Phase Transition”**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. Vol. 1 (2009) p. 1899-1905.
- [108] G. Villeneuve, M. Drillon, J. C. Launay, et al, **“Propriétés électriques des phases de basse température M1, T et M2 dans VO₂ dopé au chrome et a l'aluminium”**, *Sol. Stat. Comm*, Vol. 17, Issue 6, (1975) p. 657-661
- [109] E. Strelcov, A. Tselev, I. Ivanov, J.D. Budai, J. Zhang, J.Z. Tischler, et al., **“Doping-Based Stabilization of the M2 Phase in Free-Standing VO₂ Nanostructures at Room Temperature”**, *Nano Lett.* Vol. 12 (2012) p. 6198-6205.
- [110] P. Schilbe, **“Raman scattering in VO₂”**, *Phys. B Condens. Matter*. Vol. 316 (2002) p. 600-602.
- [111] M. Pan, J. Liu, H. Zhong, S. Wang, Z. Li, X. Chen, et al., **“Raman study of the phase transition in VO₂ thin films”**, *J. Cryst. Growth*. Vol. 268 (2004) p. 178-183
- [112] C. Marini, E. Arcangeletti, D. Di Castro, L. Baldassare, A. Perucchi, S. Lupi, et al., **“Optical properties of V_{1-x}Cr_xO₂ compounds under high pressure”**, *Phys. Rev. B*. Vol. 77 (2008) p. 235111
- [113] L. Kang, Y. Gao, Z. Zhang, J. Du, C. Cao, Z. Chen, et al., **“Effects of Annealing Parameters on Optical Properties of Thermo-chromic VO₂ Films Prepared in Aqueous Solution”**, *J. Phys. Chem. C*. Vol. 114 (2010) p. 1901-1911
- [114] R. L. Axelbaum, H. Brandt, **“the effect if substrate surface preparation on the optical properties of a black chrome solar absorber coating”**, *Sol. Energ.* Vol. 39, (1987) p. 233-241

Chapitre II : Techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous présentons de manière concise les différents appareils utilisés pour la réalisation des couches minces de dioxyde de vanadium. Nous abordons dans un second temps les différentes techniques de caractérisation structurales et surfaciques ainsi que les méthodes utilisées pour la détermination des propriétés optiques et électriques à température ambiante et en fonction de la température. Dans notre cas, nous avons réalisé nos couches minces de dioxyde de vanadium par oxydation contrôlée à l'air d'un dépôt de vanadium préalablement obtenu par pulvérisation cathodique.

La caractérisation structurale a été réalisée à l'aide de diverses méthodes telles que la diffraction des rayons X (en mode $\theta - 2\theta$ ou rasant), la diffraction des électrons. La morphologie de surface et la section transverse ont été étudiées par microscopie électronique à balayage, par microscopie électronique en transmission et par microscopie à force atomique. D'autres techniques complémentaires comme la spectroscopie de photoémission X (XPS), la spectrométrie Raman ou la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) sont également présentées.

La détermination des propriétés optiques de nos couches minces (transmittance et réflectance) dans les domaines visible et proche infrarouge (400-2500 nm) mais aussi dans l'infrarouge (4-25 μm) a été réalisée à l'aide de deux spectromètres distincts fonctionnant chacun dans une de ces gammes de longueurs d'onde. Pour compléter la détermination des propriétés des films, un dispositif quatre pointes a été utilisé pour évaluer les propriétés électriques. L'ensemble de ces caractérisations (optiques et électriques) peut être couplé à une platine chauffante permettant de faire ces mesures dans une gamme de température variant de - 200 à +600 °C.

IIA. Elaboration des couches minces

A1. La pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est une technique de synthèse de revêtements métalliques ou de films céramiques, appartenant à un ensemble de techniques de dépôt physique en phase vapeur appelé PVD (Physical Vapour Deposition). Elle trouve de nombreuses applications dans des domaines très divers comme la mécanique [1][2], l'électronique [3], l'optique [4][5] ainsi que dans l'industrie chimique et aéronautique [6][7]. La pulvérisation

cathodique magnétron permet d'obtenir des films minces métalliques ou céramiques, homogènes en épaisseur et en composition sur de grandes surfaces (pour notre application, des panneaux mesurant 100 x 180 cm), tout en conservant une vitesse de croissance des films correcte (de 1 à 100 nm par minute selon les matériaux et les conditions de dépôt). La technique de dépôt par pulvérisation cathodique est articulée selon trois grandes étapes :

- la formation d'une vapeur métallique par bombardement ionique d'une cible solide,
- le transport en phase gazeuse des atomes pulvérisés jusque vers le substrat,
- la formation du dépôt proprement dit par condensation de la vapeur métallique sur le substrat.

A2. Principe de fonctionnement

Le principe de la pulvérisation cathodique réside dans l'utilisation d'un plasma froid (figure II.1). Pour obtenir celui-ci un vide poussé (10^{-6} mbar) est réalisé. L'introduction d'un gaz plasmagène est opérée. Dans notre cas, de l'argon, jusqu'à obtenir une pression de travail (10^{-2} mbar). L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur permet la création d'un plasma froid composé d'ions (Ar^+), d'électrons, de neutres et de photons. Les ions Ar^+ chargés positivement qui se sont formés lors de la décharge électrique, sont accélérés vers la cathode (cible polarisée négativement) sous l'effet du champ électrique et entrent en collision avec celle-ci. En fonction de l'énergie incidente des ions argon, quatre phénomènes peuvent se produire (figure II.2) [8].

- 1- **La réflexion** : ce phénomène se produit lorsque l'énergie des ions incidents est insuffisante.
- 2- **L'implantation** : ce phénomène se produit lorsque l'énergie des ions incidents est trop importante.
- 3- **La pulvérisation** : c'est le mécanisme recherché permettant de déposer des atomes de la cible sur le substrat. Ce phénomène se produit lorsque l'énergie des ions incidents dépasse une valeur critique de l'ordre de 15 à 30 eV. Dans ce cas, un transfert de quantité de mouvement de proche en proche se produit et un atome de la surface de la cible peut être éjecté dans la phase gazeuse pour venir se condenser sur le substrat et ainsi permettre la croissance du film mince.
- 4- **L'émission d'électrons secondaires** : cela permet d'auto-entretenir le plasma.

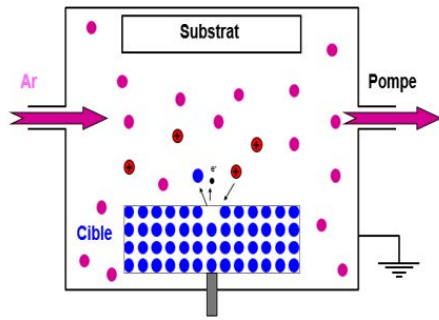


Figure II.1 : Schéma représentant le principe de la pulvérisation cathodique

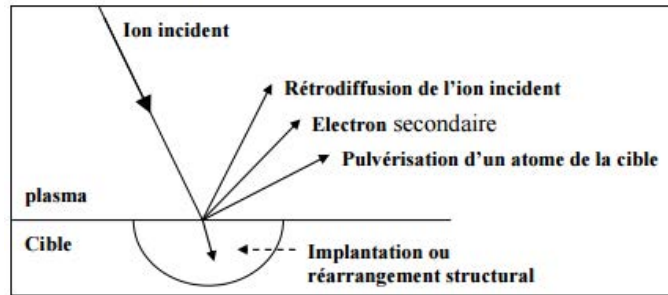


Figure II.2 : Schéma des quatre phénomènes se produisant dans une enceinte de pulvérisation [8]

A3. Le rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation noté S est le rapport entre le nombre moyen d'atomes pulvérisés de la cible par le bombardement et le nombre moyen d'ions incidents.

$$\text{Il s'exprime ainsi : } S = \frac{\text{Nombre d'atomes pulvérisés}}{\text{Nombre d'ions incidents}} \quad (\text{A})$$

Ce rendement de pulvérisation est fonction de plusieurs paramètres :

- l'énergie des ions incidents,
- la nature de la cible,
- l'angle d'incidence des particules.

Pour des ions avec une incidence normale et d'énergie faible (inférieure à 1 keV), le rendement de pulvérisation peut s'écrire :

$$S(E) = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{3\alpha E}{4\pi^2 U_0} \quad (\text{B})$$

- Avec :
- α : grandeur sans dimension, dépendant du rapport des masses m_1/m_2 ,
 - m_1 : masse de l'ion incident,
 - m_2 : masse de l'atome pulvérisé,
 - E : énergie de l'ion incident,
 - U_0 : énergie de liaison des atomes à la surface de la cible.

Le rendement peut être amélioré avec l'utilisation d'un dispositif magnétron et l'emploi d'un courant pulsé [9].

A4. L'effet magnétron

Le principe fondamental de la pulvérisation magnétron est l'ajout d'aimants permanents derrière la cathode. Ces aimants concentriques et de polarité inverse engendrent un champ électromagnétique au travers de la cible. Les électrons sont piégés par les lignes de champ magnétique autour desquelles leurs trajectoires s'enroulent et voient donc leur trajectoire rectiligne modifiée en une trajectoire hélicoïdale. Il y a donc confinement des électrons aux abords de la cible, c'est l'effet magnétron.

Les magnétrons agissent sur les électrons par l'intermédiaire de la force de Lorentz.

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v}\vec{B}) \quad (C)$$

Où \vec{F} est la force de Lorentz, q : la charge électrique de la particule, \vec{E} : le champ électrique, \vec{v} : la vitesse instantanée de la particule et \vec{B} : le champ magnétique.

Ce confinement des électrons aux abords de la cible implique une augmentation de la distance que vont parcourir ceux-ci et donc un accroissement de la probabilité d'ioniser les atomes du gaz (augmentation de la probabilité de choc avec un atome d'argon). Le bombardement ionique de la cible dans cette zone s'intensifie alors considérablement, conduisant à une augmentation de la quantité de matière pulvérisée. Ce procédé permet l'amélioration de la vitesse de dépôt d'un ordre de grandeur par rapport à celle obtenue dans la configuration diode. En contrepartie, les cibles font face à un phénomène d'érosion préférentielle.

A5. Eléments du bâti de pulvérisation

Au cours de notre étude, nous avons utilisé un bâti de pulvérisation cathodique constitué d'une enceinte d'une capacité de 40 litres, mise sous vide secondaire, à l'aide d'un groupe de pompage constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe turbo moléculaire. Le débit d'argon dans l'enceinte est modulable. Nous sommes équipés de débitmètres permettant de faire varier la quantité d'argon introduite de 1 à 100 sccm¹. L'enceinte dispose également d'une vanne de laminage servant à ajuster la pression. Nous avons à notre disposition deux cathodes équipées

¹ Dans tout ce manuscrit et pour un souci de simplification d'écriture, nous utiliserons l'abréviation anglaise de débit volumique (sccm : standard cubic centimeter per minute) à la place de l'abréviation internationale : Ncm³.min⁻¹ (normaux centimètres cubes par minute).

toutes deux d'un système magnétron. Les cibles ont un diamètre de 50 mm et une épaisseur de 3 mm. Ces dernières peuvent être placées à des distances avec les substrats variant entre 3 et 9 cm. Pour nos travaux, nous avons utilisé des cibles en vanadium (pureté de 99,99 %) et en aluminium (pureté de 99,9 %). L'alimentation électrique des cibles est réalisée par l'intermédiaire de générateurs de courant de la société Advanced Energy. Ces générateurs peuvent être de type DC-pulsé (Pinnacle +) ou à courant continu (MDX 500). Lors de la synthèse de films de V-Al, la teneur en aluminium est contrôlée par les paramètres électriques appliqués à chacune des cibles. Le décapage des substrats avant dépôt est quant à lui réalisé à l'aide d'un générateur radio fréquence (13,56 MHz) durant 5 minutes, à une pression de 0,3 Pa et avec une puissance de 150 W. L'installation est reproduite ci-dessous (figure II.3). Au cours de ces travaux, deux types de substrats différents ont été utilisés. Le premier est un substrat silicium, non dopé, poli double face et d'une épaisseur de 500 μm . Le second type de substrat utilisé est de l'aluminium de 400 μm d'épaisseur et de pureté 99,8 %. Ce dernier nous est fourni par le partenaire industriel. Il s'agit donc d'un substrat de grande taille nécessitant d'être découpé afin d'obtenir des morceaux de l'ordre de 1 à 2 cm^2 . Le mode de fabrication de ces substrats, par laminage, entraîne la présence de traces à leur surface. Pour finir, les conditions de dépôt utilisées dans la majorité de ces travaux sont : une distance cible-substrat pour la cible de vanadium de 5 cm, pour la cible d'aluminium de 9 cm, un débit d'argon de 100 sccm et une pression de travail de 1,5 Pa.



Figure II.3 : Photo de l'installation de pulvérisation cathodique magnétron

II.B. Méthode de caractérisation des couches minces de VO₂

B1. Analyses structurales et surfaciques

B1.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est couramment employée pour caractériser les structures cristallines des matériaux. En effet, la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on aura un flux important de photons X, ou au contraire, très faible. Un détecteur permet de collecter les rayonnements diffractés par l'échantillon et nous donne ainsi le diffractogramme du film. Sachant qu'un réseau cristallin est une distribution régulière à trois dimensions (cubique, orthorhombique, hexagonale ...) d'atomes, ils forment donc des séries de plans parallèles, séparés les uns des autres par une distance inter-réticulaire d qui varie selon la nature du matériau.

La diffraction des rayons X suit la loi de Bragg : $n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$ (D)

n : ordre de diffraction (=1),

d_{hkl} : distance des plans inter-réticulaires (en nm),

θ : angle entre le faisceau incident et les plans réticulaires (en °),

λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté (nm).

Quand un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ arrive avec une incidence θ sur le réseau cristallin, la diffraction se produit seulement quand la distance parcourue par les rayons réfléchis entre les différents plans diffère d'un nombre complet n de longueurs d'onde. En faisant varier l'angle θ , les conditions de Bragg sont satisfaites par différentes distances d dans un matériau polycristallin. En traçant l'intensité de diffraction en fonction de la position angulaire, on obtient un diffractogramme qui est caractéristique de l'échantillon. Si l'échantillon contient plusieurs phases, le diffractogramme sera constitué de l'addition du signal de chacune des phases en présence.

Dans notre étude, la structure des couches minces est analysée par diffraction des rayons X avec un diffractomètre D8 Advance AXS de marque Bruker permettant de mener des études structurales à des hautes résolutions sur des échantillons polycristallins. Le rayonnement monochromatique utilisé correspond à la radiation $K\alpha_1$ du cuivre (de longueur d'onde $\lambda = 0,1540562$ nm). Dans ce mode d'analyse, la source est fixe, l'échantillon et le détecteur de photons X se déplacent de θ par rapport à la perpendiculaire de l'échantillon. L'angle formé entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est alors de 2θ . Pour ce mode d'analyse, le faisceau incident permet de sonder seulement les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Les mesures de diffraction X ont été réalisées avec un porte-échantillon en rotation, afin de minimiser les problèmes liés à l'éventuelle orientation préférentielle des cristaux (ce qui correspond à la variation de l'angle ϕ)

Le mode $\theta - 2\theta$ est un outil très utile et puissant pour la caractérisation des matériaux qu'ils soient massifs ou en couches minces d'épaisseur voisine du micron. En revanche, pour de faible épaisseur, le mode $\theta - 2\theta$ laisse apparaître très nettement les pics de diffraction du substrat. Pour minimiser, voire supprimer le signal provenant du substrat sur les diffractogrammes, nous avons à notre disposition un diffractomètre rasant de type INEL CPS 120 de la marque Inel. Cet appareillage est équipé d'une anticathode en *cobalt* avec une *longueur d'onde* $\lambda_{K\alpha}$ de 0,178026 nm. La géométrie rasante permet de diminuer la profondeur sondée proportionnellement à l'angle d'incidence α du faisceau de rayons X. Cette diminution est liée d'une part, à l'effet de la géométrie du montage et d'autre part, à l'effet de réflexion totale du rayonnement. Ce mode de travail permet ainsi de s'affranchir de l'influence du substrat, si ce dernier présente des pics de diffraction lors de l'analyse et permet également de faire diffracter les plans réticulaires, qui ne sont pas nécessairement parallèles à la surface en fonction de l'angle d'incidence.

B1.2. Mesure d'épaisseur par profilométrie tactile

Un profilomètre à contact de la marque Taylor-Hobson est utilisé pour mesurer simplement l'épaisseur des couches minces obtenues par pulvérisation cathodique. La précision de cet appareil est de l'ordre de plus ou moins 40 nm. Pour ce faire, nous utilisons « la méthode de la marche ». Nous appliquons un morceau de scotch sur une partie du substrat avant le dépôt. Une fois le dépôt effectué, nous retirons le scotch et obtenons une partie de l'échantillon vierge de dépôt et une partie avec la couche mince. La mesure de la marche ainsi créée s'effectue par

profilométrie tactile, en déterminant le profil perpendiculaire de la surface de l'échantillon. Un contact physique entre une pointe en diamant et la surface de l'échantillon vient mesurer la position verticale (axe Z). Un déplacement de la pointe horizontalement (axe X) sur la surface permet d'établir un profil de la surface. Cette mesure est réalisée tous les 2 à 3 millimètres le long de l'échantillon afin de vérifier l'homogénéité de l'épaisseur du dépôt obtenu (figure II.4).

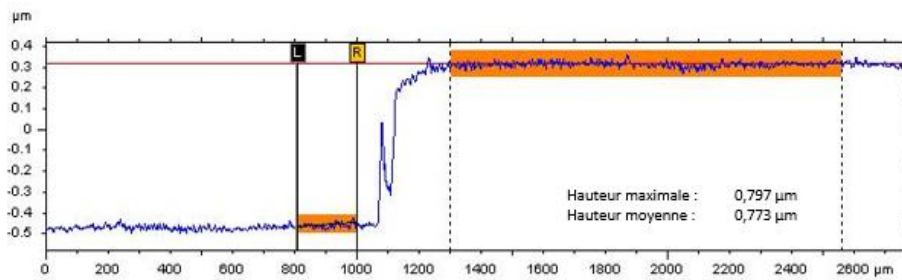


Figure II.4 : Exemple de profil obtenu sur un film de vanadium

B1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour étudier la morphologie et la composition de nos échantillons, nous disposons d'un MEB XL 30s-FEG de marque Philips. Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'un faisceau d'électrons primaires produit par un filament à effet de champ. Ce faisceau est alors focalisé sur l'échantillon et balaye celui-ci. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume (d'environ $1 \mu\text{m}^3$), les électrons du faisceau interagissent élastiquement et inélastiquement avec l'échantillon, entraînant l'apparition de plusieurs types de radiation tels que, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés ainsi que l'émission de rayons X propres à chaque espèce présente dans l'échantillon.

Au cours de cette thèse, le MEB sera utilisé dans le mode SE (Secondary Electrons) et UHR (Ultra Haute Résolution) afin d'observer la morphologie de surface et les sections transverses des films minces. Les tensions d'accélération utilisées sont 3 et 5 keV. Le mode EDS est quant à lui utilisé sur des films minces déposés sur silicium de plus d'un micron d'épaisseur afin d'éviter toute interférence avec les éléments les constituant. Toutes les quantifications réalisées dans ces travaux seront effectuées avec une tension d'accélération de 20 keV, un grossissement de 3000, un minimum de 1000 coups par seconde et un temps mort d'environ 30 %.

B1.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission (MET) est une technique d'analyse dans laquelle un faisceau d'électrons très énergétiques (200 keV) est envoyé sur un échantillon ultra mince. Le faisceau d'électrons passe au travers de l'échantillon tout en interagissant avec celui-ci, ce qui permet d'obtenir diverses informations (cliché de diffraction, imagerie en fond clair ou en fond sombre, EELS, EDS ...). Une image est formée à partir de l'interaction des électrons transmis à travers l'échantillon, l'image est agrandie et focalisée sur un dispositif d'imagerie comme le capteur d'une caméra CCD.

Le microscope électronique à transmission est capable de faire des images avec une résolution bien plus élevée que les autres microscopes comme le microscope confocal ou encore le microscope électronique à balayage. Cette capacité lui est conférée par la très faible longueur d'onde des électrons. Son plus grand avantage est la possibilité d'observer des détails fins, aussi petits qu'une seule colonne d'atomes ou encore des nanotubes de carbone, ce qui en fait un appareil indispensable dans l'étude des nanomatériaux et des nanotechnologies.

Dans cette thèse, les analyses au MET ont été réalisées avec un appareil JEOL ARM 200-Cold FEG. Ce dernier dispose d'une résolution de 0,19 nm en mode TEM et 0,08 nm en mode STEM. Les grossissements réalisables vont de 50 à 2 000 000. L'appareil est également équipé d'un GIF Quantum ER modèle 965 combinant les meilleures qualités d'un filtre en énergie avec celles d'un spectromètre EELS. Au cours de ces travaux, nous étudierons les lames FIB réalisées sur des échantillons de dioxyde de vanadium déposés sur substrat d'aluminium et de silicium. Ces lames FIB ont été réalisées par Madame Sylvie Migot (IJL, Nancy) à l'aide d'un FIB (Focused Ion Beam) couplé à un MEB.

Les différentes lames FIB ont été observées avec les techniques classiques à savoir :

- imagerie en champ clair ou bright field (Figure II.5),
- imagerie en champ sombre ou dark field (Figure II.6),
- haute résolution ou microscopie de contraste (HRTEM).

Les différentes phases présentes dans les films de dioxyde de vanadium ont été observées et indexées à l'aide de la diffraction. La figure II.7 présente un exemple de cliché de diffraction

d'un grain de VO_2 déposé sur silicium. Nous avons également utilisé un module de précession de marque Nanomégas© nous permettant de réaliser des clichés de diffraction tous les 1 à 2 nm. Les différents clichés de diffraction ainsi obtenus sont indexés automatiquement à l'aide du logiciel Astar [10][11]. Cette technique nous a permis d'élaborer une cartographie de phases.

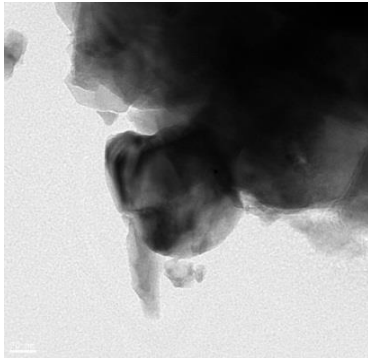


Figure II.5 : Imagerie champ clair d'un grain de dioxyde de vanadium

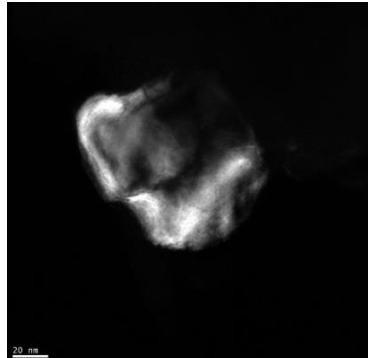


Figure II.6 : Imagerie champ sombre d'un grain de dioxyde de vanadium

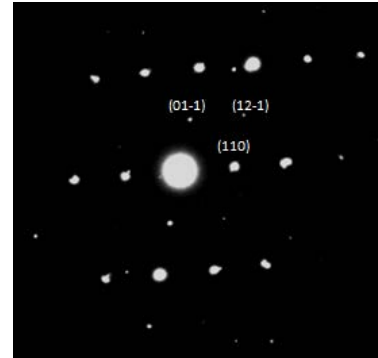


Figure II.7 : Cliché de diffraction d'un grain indexé VO_2 . Axe de zone $\langle -111 \rangle$

Spectroscopie de perte d'énergie (EELS) :

La spectroscopie de perte d'énergie, couramment notée EELS est une technique dans laquelle l'échantillon est exposé à un faisceau d'électrons avec une gamme d'énergie cinétique étroite et connue. Certains de ces électrons subissent une diffusion inélastique, ce qui signifie qu'ils perdent une partie de leur énergie et qu'ils ont leur trajectoire légèrement déviée de manière aléatoire. La quantité d'énergie perdue peut être mesurée à l'aide d'un spectromètre à électrons et interprétée, ce qui permet d'apporter des détails sur l'état de liaison / valence, la structure atomique la plus proche, la réponse diélectrique, la densité électronique, l'intervalle de bande et l'épaisseur de l'échantillon.

Dans notre étude, nous utilisons la spectroscopie EELS afin de localiser l'aluminium issu du dopage. Pour ce faire, la plage énergétique 50-150 eV est étudiée. Dans cette plage énergétique, nous nous attendons à observer le seuil majeur de l'aluminium $L_{2/3}$ débutant à 73 eV. L'observation des signatures EELS dans cette zone nous donnera des informations sur la présence ou non d'aluminium et d'alumine dans nos échantillons. La figure II.8 présente un exemple de spectre EELS obtenu sur un échantillon de VO_2 dopé aluminium. Les deux signatures obtenues sont complètement différentes. En rouge, il s'agit de l'observation d'un

joint de grain, alors qu'en bleu, il s'agit de l'observation du centre d'un grain. L'étude de ces spectres nous permettra une meilleure compréhension des phénomènes se produisant avec l'introduction d'aluminium dans les films de dioxyde de vanadium.

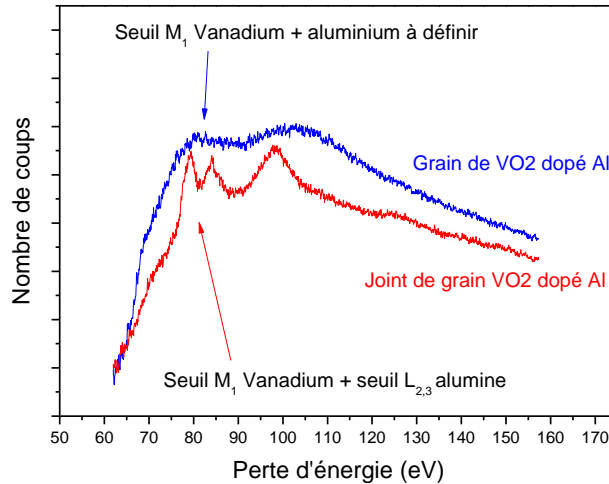


Figure II.8 : Spectre EELS réalisé sur un échantillon de VO₂ avec aluminium dans la zone 50-150eV. En bleu : au centre d'un grain. En rouge : aux joints de grains

Les différentes mesures EELS réalisées dans cette thèse ont été effectuées en utilisant les paramètres suivants : une dispersion de 0,05 eV/ch, un diaphragme de 5 mm et une longueur de caméra de 2 cm.

B2. Analyse spectrométrique

B2.1. Profils de composition en profondeur par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)

Cette méthode d'analyse des matériaux est fondée sur le bombardement de l'échantillon par des ions lourds (éventuellement par des particules neutres monoatomiques) de moyenne et basse énergie (1 à 50 keV). Les sources d'ions les plus couramment utilisées sont à base de gaz rares (Ar⁺, Kr⁺ ou Xe⁺) ou d'oxygène (O₂⁺ et O⁻) ou de césium (Cs⁺) ou alors à base de métal à bas point de fusion (Ga⁺). L'interaction du faisceau incident avec le matériau se traduit par une cascade de collisions, conduisant à la fois à l'implantation des particules primaires et à la pulvérisation de l'échantillon sous forme d'atomes ou de molécules, chargés (ions secondaires) ou non. Ce sont ces particules chargées au cours du processus de pulvérisation qui sont filtrées

en masse pour accéder au profil de composition de l'échantillon en fonction de son épaisseur. Pour réaliser les différentes analyses, nous avons à disposition une sonde ionique IMS-7F de marque Cameca. L'appareil est équipé d'une source au césium. Cette technique permet l'étude des profils de concentration des différentes espèces. Dans notre étude, ces derniers sont utilisés afin de vérifier l'homogénéité de l'oxydation, l'effet des recuits sur la diffusion ou encore l'effet du dopage. Pour ce faire, les paramètres utilisés sont : une énergie des ions primaires de 5 keV avec une intensité de 60 nA, une énergie d'impact de 3 keV, une taille de balayage de 200 μm , une zone d'analyse de 33 μm et une résolution en masse (MRP) de 2000.

B2.2. Spectroscopie de photoémission X (XPS)

La spectroscopie de photoémission X ou XPS permet d'obtenir la composition chimique (éléments présents et pourcentage atomique de chaque élément) d'une surface d'un matériau, la nature et la quantification des liaisons chimiques ainsi que le degré d'oxydation des éléments présents. Ces informations sont obtenues pour l'extrême surface (de 1 à 10 nm), c'est pourquoi il faut prendre soin de ne pas polluer les échantillons. En effet, le dioxyde de vanadium n'étant pas l'oxyde thermodynamiquement le plus stable, les manipulations doivent être réalisées dans la semaine afin d'éviter qu'une couche de pentoxyde de vanadium (V_2O_5) se forme et gêne les mesures.

Généralement, on utilise l'émission $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) ou celle du magnésium ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) afin d'obtenir une source de photons X. Ce spectre incident de photons X est alors envoyé sur l'échantillon. Si l'énergie des photons incidents est suffisante, elle permet d'éjecter un électron. Il prend alors la totalité de l'énergie du photon incident. Si cette énergie est suffisante pour vaincre le travail de sortie (W_t), l'électron quitte le matériau avec une énergie cinétique E_c . Les électrons sont alors collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique. On peut alors déterminer l'énergie de liaison E_l des électrons et identifier les atomes dont ils proviennent à l'aide de la relation : $E_l = h\nu - E_c - W_t$.

Les énergies de liaison des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome. Ce phénomène, appelé déplacement chimique, se traduit par des variations d'énergie de liaison, interprétées en termes de changements d'état électronique, de nature des liaisons chimiques, de variations de degrés d'oxydation. Il peut aller de quelques dixièmes d'eV à

quelques eV. La figure II.9 présente la signature XPS de deux films minces. Le spectre bleu est obtenu à partir d'un échantillon de dioxyde de vanadium sans dopage. Le spectre rouge est quant à lui obtenu à partir d'un échantillon présentant un dopage de 8 % avant recuit d'oxydation. Dans les deux cas, la présence des pics V 3d, V 3p et V 3s est observée. Sur l'échantillon dopé Al, nous observons en plus les pics Al 2s (~120 eV) et Al 2p (~73 eV), ce dernier apparaît comme un épaulement du pic V 3p. Par la suite, l'étude des spectres XPS et UPS permettra d'émettre une hypothèse sur l'origine des modifications apportées par le dopage à l'aluminium.

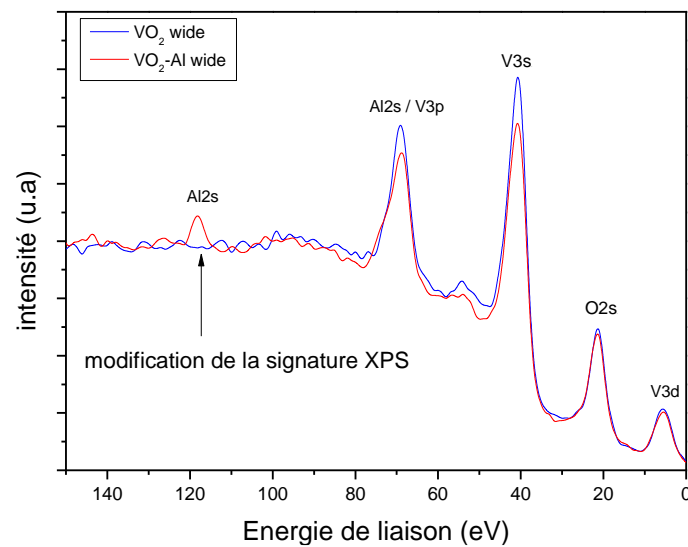


Figure II.9 : Spectre XPS de couches de dioxyde de vanadium

B2.3. Spectroscopie de photoémission UV (UPS)

La spectroscopie de photoémission UV (en anglais UV photoelectron spectroscopy : UPS) a été développée originellement pour des molécules en phase gazeuse, en 1962 par David W. Turner [12][13]. On mesure l'énergie, l'intensité et la distribution angulaire des photoélectrons induits par des photons ultraviolets pour déterminer diverses informations tels que la densité de porteurs de charge au niveau de Fermi ou encore le travail de sortie des électrons. On utilise cette méthode dans les domaines des matériaux métalliques, des semi-conducteurs, des alliages ou encore des couches minces. Cette méthode permet la caractérisation des structures de bande afin d'obtenir la nature des espèces chimiques à l'extrême surface d'un échantillon et à étudier la densité d'état au niveau de Fermi.

Dans notre étude, cette technique de mesure est utilisée afin de déterminer la densité de porteurs de charge au niveau de Fermi, afin de vérifier si celle-ci augmente bien lors de la transition de phase isolante (phase basse température) et métallique (phase haute température). L'appareil de mesure est équipé d'une platine chauffante, ce qui nous permet de faire cyclé en température l'échantillon et ainsi nous permet de vérifier la bonne cyclabilité de celui-ci. Nous avons dû également faire un décapage de l'échantillon, afin de retirer la couche de pentoxyde de vanadium native présente à l'extrême surface de l'échantillon, ainsi que la pollution au carbone. Nous avons également regardé la variation des niveaux 3d du vanadium et déterminé le travail de sortie des électrons.

B2.4. Spectrométrie Raman

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

L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les liaisons chimiques de l'échantillon. Une partie du faisceau est diffusée. L'analyse de la partie diffusée permet de mettre en évidence deux types de diffusion : la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh et la diffusion inélastique ou diffusion Raman. La diffusion Raman apparaît à des longueurs d'onde décalées différentes du faisceau incident. Cette variation d'énergie correspond à une transition vibrationnelle. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre Raman confocal de la société Horiba de type LabRam HR avec un laser de 633 nm.

B3. Analyse des propriétés optiques et électriques

B3.1. Mesure de la conductivité électrique

La conductivité électrique de nos films a été déterminée à l'aide de la méthode quatre pointes. Cette méthode de caractérisation est utilisable sur des échantillons massifs ou des couches minces déposées sur un substrat isolant. Dans notre cas, les échantillons ont été déposés sur une lame de verre ou sur un substrat de silicium intrinsèque. Le principe de cette méthode est de

mettre en contact quatre pointes métalliques alignées avec la surface de l'échantillon, à appliquer un courant (I) entre les deux pointes externes et de mesurer la tension (ΔV) qui en résulte entre les deux pointes internes. Une nouvelle fois, cette méthode de caractérisation est reliée à une platine chauffante de type Linkam® nous permettant de balayer une plage de température allant de 20 à 250 °C. Cette amplitude nous permet de mesurer la conductivité de nos échantillons en phase basse et haute température ainsi que d'obtenir les hystérésis (retard au refroidissement). Cette méthodologie permet de s'affranchir de la résistance de contact.

Les mesures permettent de déterminer la résistivité (ρ en $\Omega.cm$) de notre matériau selon l'équation :

$$\rho = 4,532 \frac{U}{I} e \quad (E)$$

Avec e : épaisseur du film (cm), U : tension mesurée entre les deux pointes internes, V : courant appliqué entre les deux pointes externes, 4.532 : facteur de forme propre à notre dispositif de mesure.

B3.2. Mesure des propriétés infrarouges

L'étude des propriétés optiques des couches minces obtenues et plus précisément de la variation d'émissivité du matériau en fonction de la température est réalisée avec la mesure de la réflectance des couches minces à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de la marque Nicolet, modèle 6700.

En première approximation, l'émissivité $\varepsilon(\lambda)$ d'un matériau pour une longueur d'onde est calculée en utilisant la formule qui tient compte de sa transmittance $Tr(\lambda)$ et de sa réflectance $R(\lambda)$ selon:

$$\varepsilon(\lambda) = 1 - R(\lambda) - Tr(\lambda) \quad (F)$$

Dans le cas du système VO₂/Al, l'aluminium étant totalement opaque aux rayonnements infrarouges, la transmittance du système peut être prise comme nulle soit $Tr(\lambda) = 0$. L'émissivité du système VO₂/Al étant finalement :

$$\varepsilon(\lambda) = 1 - R(\lambda) \quad (G)$$

Ainsi, l'étude par spectrométrie FTIR des propriétés de réflectance dans l'IR des couches de VO₂ déposées sur un support opaque aux IR (aluminium), nous permet directement d'estimer la variation d'émissivité en fonction de la température.

Les propriétés optiques du VO₂ comme la réflectance, l'émissivité ou la transmittance sont également modifiées lors de la transition de phase. Cette transition étant réversible et du premier ordre, le système se trouve dans un mélange de phases et présente une hystérésis. Dans le cas précis du VO₂, au chauffage, le matériau transite et voit sa phase métallique VO₂(R) germer dans la phase semi-conductrice VO₂(M1). En refroidissant, la phase semi-conductrice va à son tour germer dans la phase métallique.

Pour commencer cette étude, nous avons voulu savoir quelle était la longueur d'onde à prendre en compte pour faire les mesures d'émissivité. Il faut savoir que le diagramme de l'énergie en fonction de la longueur d'onde varie en fonction de la température du corps en question. Le calcul de l'émissivité à l'aide de la réflectance, laisse des approximations. On trouve des résultats très différents en fonction de la longueur choisie.

Le maximum de ce spectre est donné par la loi de Wien [14]:

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{4,965 \cdot k_B T} = \frac{2,898 \cdot 10^{-3}}{T} \quad (H)$$

Avec λ_{max} en mètres et T en Kelvin. Cette dernière loi exprime le fait que pour un corps noir, le produit de la température et de la longueur d'onde du maximum de la courbe est toujours égal à une constante.

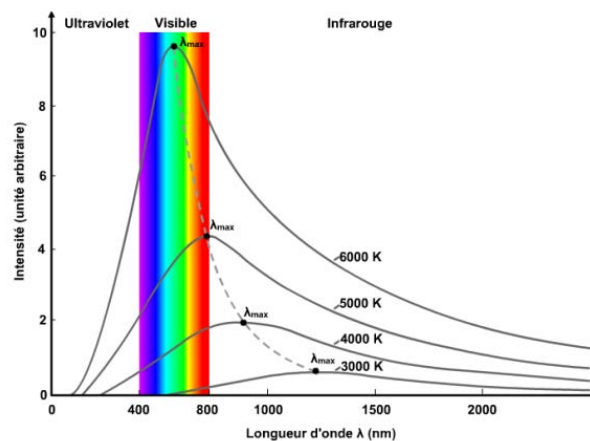


Figure II.10 : Évolution du maximum d'émissivité en fonction de la température (exemple du corps noir). [15]

La température de fonctionnement des panneaux varie entre 30 et 250 °C en fonction des conditions climatiques extérieures, avec une température de stagnation atteinte lorsque le fluide caloporteur contenu dans le panneau solaire thermique n'a plus besoin de chauffer l'eau du ballon. La température de stagnation du fluide atteint alors des valeurs proches de 180 °C. Nous avons donc trouvé un compromis en fixant la longueur d'onde à utiliser à 8 microns (ce qui correspond à une température d'environ 100 °C).

La figure II.11 présente la variation de réflectance en fonction de la température pour une couche mince de dioxyde de vanadium réalisée sur un substrat d'aluminium.

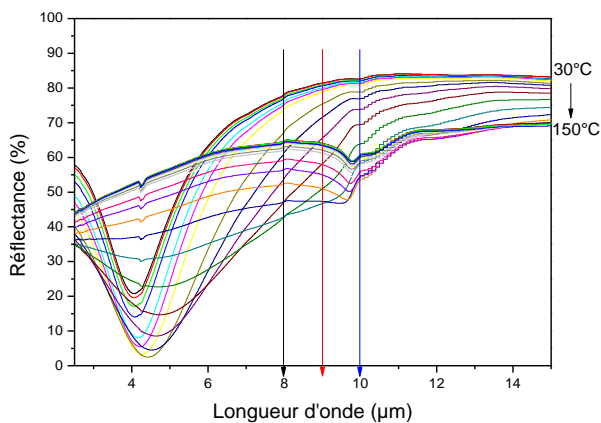


Figure II.11 : Spectres de réflectance d'un échantillon de vanadium recuit 550 °C pendant 5 minutes sous air

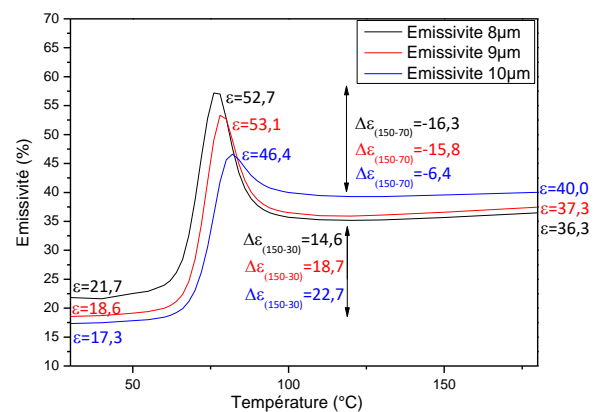


Figure II.12 : Evolution de l'émissivité en fonction de la température de recuit et de la longueur d'onde choisie

On remarque la présence marquée d'une ondulation aux alentours de 4 microns qui est caractéristique du dioxyde de vanadium. On note également la disparition de celle-ci lors du chauffage de l'échantillon, ce qui est caractéristique de la transition thermochrome de VO₂ (M) vers VO₂ (R). Cette transition induit de forts changements des propriétés optiques avec une nette diminution de la réflectance au niveau de 8 μm. L'origine du switch positif de l'émissivité du système Al/VO₂ avec la température, est due à une plus faible réflectance de la couche de VO₂ dans son état métallique comparée à celle de l'aluminium. C'est-à-dire, à 25 °C la couche de VO₂ est transparente au rayonnement IR ce qui implique une haute réflectance provenant de l'aluminium. À 100 °C, le VO₂ n'est plus transparent au rayonnement IR. La réflectance vient donc de la couche de VO₂ qui est moins réfléchissante que l'aluminium. Dans d'autres termes, l'absorption en IR moyen du VO₂ dans son état métallique est plus grande que celle de l'aluminium. La figure II.12 montre l'évolution de l'émissivité en fonction de la température. Sur cette même figure, nous pouvons voir la variation des résultats obtenus en fonction de la longueur d'onde choisie pour calculer l'émissivité des échantillons.

L'émissivité est obtenue à l'aide de la formule : $\varepsilon(\lambda) = 1 - R(\lambda)$ (G)

On remarque également la présence d'un overshoot (forte augmentation momentanée de l'émissivité) au niveau de la température de transition. Ce phénomène est dû à un régime dit « transitoire » présent pendant la transition thermochrome. Afin de ne pas alourdir ce manuscrit, ce point ne sera pas plus détaillé.

B3.3. Caméra thermique ou thermographie infrarouge

La thermographie infrarouge est la technique qui consiste à utiliser des appareils électroniques de surveillance optique dans le but de mesurer la radiation et de la mettre en corrélation avec la température en surface. La radiation désigne le mouvement de chaleur généré par le déplacement de l'énergie radiante (ondes électromagnétiques) sans support de transfert direct. La thermographie infrarouge moderne, quant à elle, s'appuie sur des appareils optiques électroniques destinés à détecter et à mesurer les radiations, de manière à les mettre en corrélation avec la température en surface de la structure ou de l'équipement inspecté.

Mesure de l'émissivité par imagerie thermique :

Afin de déterminer la variation d'émissivité du capteur solaire thermique au cours de son fonctionnement, nous avons fabriqué un corps noir à l'aide d'un feuillet d'aluminium recouvert de plusieurs couches de peinture noire mate. L'émissivité du corps noir a été déterminée et vaut $\varepsilon = 0,93$. L'étude de l'émissivité se fait à l'aide d'une platine chauffante (cellule Linkam®) dont la température affichée et la température réelle sont identiques à plus ou moins 1 °C. On place le corps noir et l'échantillon à étudier sur le contrôleur, nous pouvons ainsi faire varier leur température entre -100 °C et +600 °C. La caméra thermique est quant à elle placée au-dessus avec un angle d'incidence proche de 90 °C et une distance échantillon-caméra de 30 cm. L'émissivité de la caméra est réglée à 0,93. De la sorte, nous avons la température du corps noir (qui sera notre référence *Tréelle*) à la même température que le contrôleur. A l'aide du logiciel ResearchIR, nous relevons les températures infrarouges du corps noir et de l'échantillon simultanément, tout en faisant varier la température du contrôleur entre 30 et 100 °C. La variation de la température infrarouge en fonction de la température réelle est tracée. La pente de la droite obtenue nous permet alors de déterminer l'émissivité de l'échantillon en fonction de sa température à l'aide de la formule suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_{CN} \frac{T_{IR}}{T_{Réelle}} \quad (I)$$

Avec : ε = émissivité de l'échantillon ; ε_{CN} = émissivité du corps noir ; T_{IR} = température infrarouge de l'échantillon (température apparente sur la caméra thermique) et $T_{\text{réelle}}$ = température du corps noir ou du contrôleur.

La mesure de l'émissivité en fonction de la température, par thermographie infrarouge nous permet de vérifier les valeurs obtenues par spectroscopie infrarouge. L'utilisation d'une caméra thermique nous permet donc d'avoir de manière rapide et répétable les valeurs d'émissivité de nos échantillons à basse température (inférieure à 50 °C, en présence de la phase monoclinique du dioxyde de vanadium), ainsi que l'émissivité à haute température après la transition métal-isolant de ce dernier (au-dessus de 80 °C, nous sommes en présence de la phase quadratique du dioxyde de vanadium). La figure II.13 nous montre la variation d'émissivité d'un échantillon de dioxyde de vanadium dopé avec 4 % atomique d'aluminium en fonction de la température. Cette figure permet la comparaison des deux méthodes de mesure de l'émissivité des échantillons. Dans les deux cas, les valeurs obtenues sont relativement proches, ce qui permet de confirmer que les deux méthodes sont viables et pourront être utilisées dans la suite de ces travaux. Il apparaît cependant une différence au niveau de la température de transition. Dans le cas des mesures par spectroscopie IR, la présence d'un overshoot est observée alors que ce dernier n'apparaît pas avec les mesures réalisées par caméra thermique. Cette différence a pour origine le mode de calcul de l'émissivité. Dans les cas de la caméra thermique, la valeur obtenue est une valeur moyenne sur la gamme 7-14 μm alors que pour la spectroscopie IR, la valeur obtenue est pour une longueur d'onde précise, dans notre cas 8 μm .

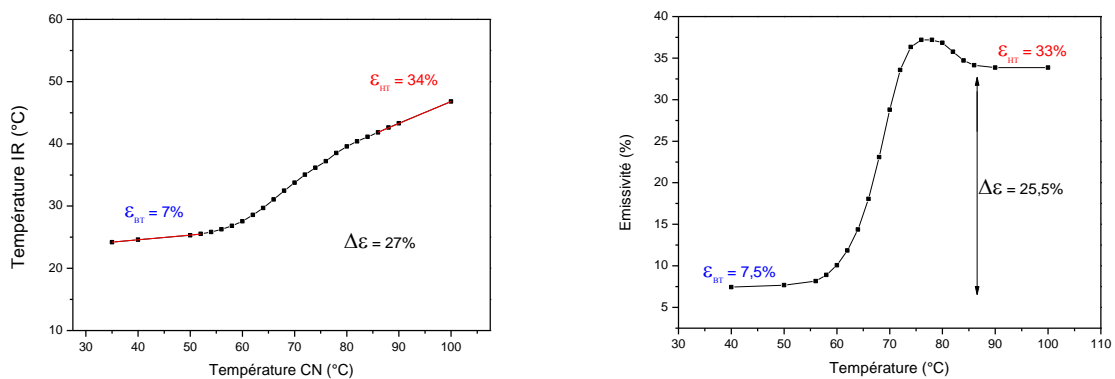


Figure II.13 : Spectre représentant la température infrarouge de l'échantillon par rapport à sa température réelle. (B) : Variation d'émissivité calculée à partir de la mesure de la réflectance

B4. Conclusion

Pour conclure, dans ce chapitre le principe de la pulvérisation cathodique a été exposé succinctement. Les différents éléments du bâti de pulvérisation utilisés dans cette thèse ont été décrits, ainsi que les paramètres d'élaboration employés. Les différentes techniques de caractérisation servant à la compréhension des phénomènes et à l'amélioration des propriétés des films minces ont été présentées. Les différents résultats obtenus avec ces nombreuses méthodes sont détaillés dans les chapitres suivants.

B5. Références

- [1] J. F. Yang, Y. Jiang, R. F. Yang et al. **“Microstructure and mechanical properties of W–Ni–N coatings prepared by magnetron sputtering”**, *Thin Solid Films*, Vol. 570 (2014) p. 249-255
- [2] C. Wang, Y. Yang, Y. W. Chung, et al. **“Microstructure, hardness and toughness of boron carbide thin films deposited by pulse dc magnetron sputtering”**, *Ceramics International*, Vol. 42 Issue 5, (2016) p. 6342-6346
- [3] K. Aijo John, R. R. Philip, P. Sajan, T. Manju, **“In situ crystallization of highly conducting and transparent ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering”** *Vacuum*, Vol. 132 (2016) p. 91-94
- [4] L. Ouyang, D. Zhuang, M. Zhao et al. **“Cu(In,Ga)Se₂ solar cells fabricated by sputtering from copper-poor and selenium-rich ceramic target with selenium-free post treatment”** *Materials Letters*, Vol. 184 (2016) p. 69-72
- [5] M. Yang, Z. Jiang, Z. Li et al. **“Effects of different precursors on Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by sputtering method”** *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 56 (2016) p. 238-242
- [6] D. Chen, M. A. Hicker, E. Agar et al. **“Optimized anion exchange membranes for vanadium redox flow batteries”** *ACS Applied materials and interfaces*, Vol. 5 (2013) p. 7559-7566
- [7] S. Ershov, M. E. Druart, M. Poelman et al. **“Deposition of cerium oxide thin films by reactive magnetron sputtering for the development of corrosion protective coatings”**, *Corrosion Science*, Vol. 75 (2013) p. 158-168
- [8] Rafik Nouar. **« Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI. »** *PHD Dissertation*, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2009)
- [9] A. Billard, F. Perry, **« Pulvérisation cathodique magnétron »** *techniques de l'ingénieur*, (2005)
- [10] E.F. Rauch, J. Portillo, S. Nicolopoulos, et al. **“Automated Nanocrystal Orientation and Phase Mapping in the Transmission Electron Microscope on the Basis of Precession Electron Diffraction”**, *Physics Faculty Publications and Presentations*, 225 (2010).
- [11] P. Moeck, S. Rouvimov, E.F. Rauch, M. Veron, et al. **“High spatial resolution semi-automatic crystallite orientation and phase mapping of nanocrystals in transmission electron microscopes”**, *Cryst. Res. Technol.*, Vol. 46 (2011) p. 103-109
- [12] D. W. Turner and M. L. Al-Joboury, **“Determination of ionization potentials by photoelectron energy measurement”**, *J. Chem. Phys.*, (1962) p. 3007
- [13] D. W. Turner, **“Limits to Resolving Power in Photoelectron Spectroscopy”**, *Nature*, Vol. 213 (1967) p. 795-796
- [14] O. Perrot, **« Cours de rayonnement »**, *I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque*, Département Génie Thermique et énergie. (2011)
- [15] Société FLIR, **« Manuel d'utilisation caméra thermique »**, www.flir.fr

*Chapitre III : Elaboration de films
minces de VO₂ synthétisés par
pulvérisation cathodique magnétron
suivi d'un recuit d'oxydation -
cristallisation*

Ce chapitre sera majoritairement consacré à l'élaboration de couches minces de dioxyde de vanadium exemptes d'éléments dopants. Ces films sont obtenus après pulvérisation cathodique magnétron d'un film de vanadium métallique, suivi d'un recuit sous air d'oxydation-cristallisation. L'utilisation de cette technique permet de faire des films minces homogènes, sur de grandes surfaces, tout en conservant une rapidité et un bas coût de production pour les revêtements solaires.

Dans une première partie, nous étudierons l'influence de la pression de dépôt sur la structure cristalline des films et leur morphologie. La deuxième partie sera consacrée à l'optimisation des conditions de recuit (température et temps) permettant la synthèse de VO₂ à partir des films de vanadium. Dans cet objectif, nous étudierons les propriétés optiques des films par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Ces résultats seront complétés par des analyses structurales et chimiques des films de VO₂. Le principal objectif de ce chapitre est de définir les conditions d'élaboration (pression de dépôt, température et durée du recuit) pour obtenir des couches de dioxyde de vanadium présentant des propriétés thermochromes optimisées en termes de variation d'émissivité.

III.A. Étude de l'influence de la pression de dépôt

A1. Procédé de dépôt et homogénéité des films

Cette étude débute avec l'élaboration d'une série de films minces de vanadium, à différentes pressions, sur substrats de silicium et d'aluminium. L'aluminium a été choisi car il s'agit du matériau support qui est utilisé industriellement pour la fabrication de panneaux solaires. Une cible de vanadium métallique pur à 99,99 % de 2 pouces de diamètre et d'une épaisseur de 3 mm est placée à une distance cible-substrat de 55 mm. Les paramètres utilisés pour la réalisation de ces couches sont les suivants : le débit d'argon est fixé à 100 sccm², les dépôts sont réalisés à température ambiante pendant 10 minutes afin d'obtenir des couches minces d'une épaisseur de l'ordre de 200-220 nm. La cible est alimentée par un générateur à courant continu pulsé (DC pulsé) avec une fréquence de 50 kHz et un temps mort de 5 µs, l'intensité, quant à elle, est fixée

² Dans tout ce manuscrit, nous utiliserons par souci de simplicité la nomenclature anglo-saxonne pour désigner l'unité de débit volumique : sccm (standard cubic centimeter per minute) au lieu de la nomenclature internationale : Ncm³.min⁻¹ (normaux centimètres cubes par minute).

à 1 A. Une série de couches minces à différentes pressions de travail (de 0,3 à 1,5 Pa) a été réalisée. La pression, à l'intérieur de la chambre de dépôt est modifiée à l'aide d'une vanne de laminage permettant de faire varier la pression de travail de 0,3 à 7 Pa. Afin d'éliminer les traces d'oxydation native des substrats et d'éviter toute pollution de l'interface substrat-couche mince, un décapage systématique des substrats, à une pression de 0,3 Pa, est effectué à l'aide d'un générateur radiofréquence (RF) pendant 5 à 10 minutes avec une puissance de 150 W. La figure III.1 résume les conditions de dépôt utilisées pour l'élaboration des couches minces de vanadium métallique.

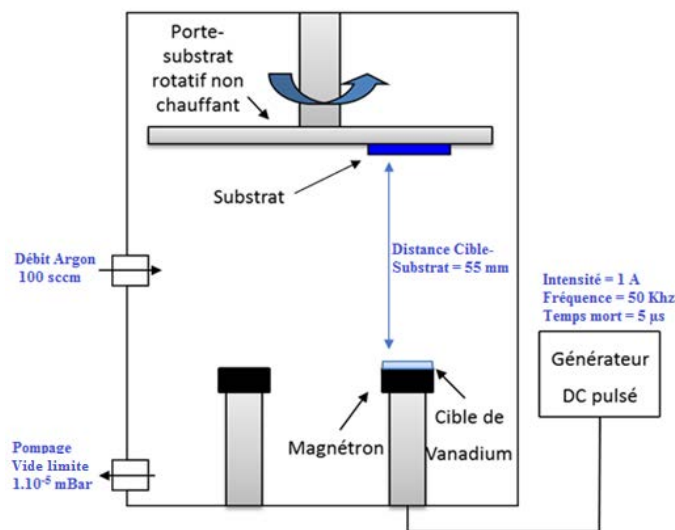


Figure III.1 : Schéma de l'enceinte de pulvérisation cathodique magnétron dans la configuration de pulvérisation avec un porte-substrat rotatif chauffant non actif

Un premier dépôt a été réalisé à une pression de travail de 1 Pa afin de vérifier la bonne homogénéité en épaisseur des couches minces obtenues dans notre enceinte de pulvérisation, et par la même occasion, de mesurer la vitesse de dépôt du vanadium. Une lame de verre est placée au centre du porte-substrat (dans l'axe des magnétrons) et un dépôt de vanadium est effectué pendant 45 minutes (cible de vanadium à 55 mm de la lame de verre). La moitié de la lame de verre est recouverte de kapton (film de polyimide). Après dépôt, le kapton est retiré et l'épaisseur de la couche mince obtenue est mesurée tous les 4 millimètres à l'aide d'un profilomètre tactile. Les variations d'épaisseur, en fonction de la position de l'échantillon par rapport à l'axe des magnétrons, ont été reportées sur la figure III.2

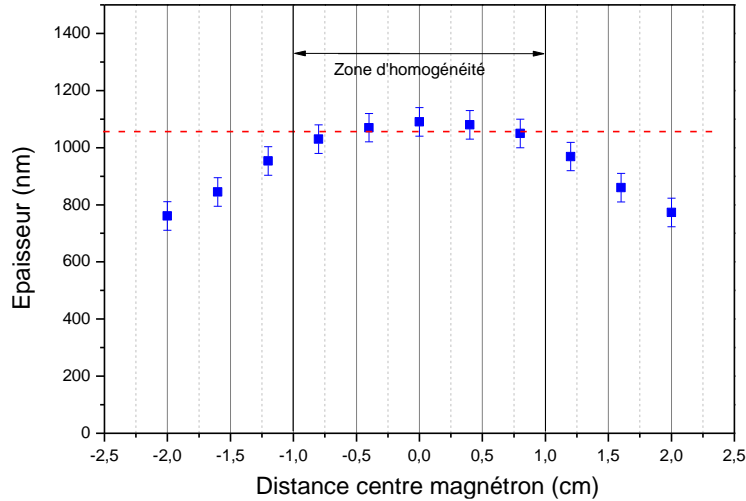


Figure III.2 : Épaisseur des films de vanadium en fonction de la position du substrat par rapport au centre de l'axe du magnétron (distance cible-substrat : 55 mm, pression de travail : 1 Pa)

Comme attendu, la distribution spatiale du vanadium pulvérisé modifie l'épaisseur du dépôt qui diminue en s'éloignant de l'axe des magnétrons [1]. Pour les paramètres de dépôt choisis, une zone d'homogénéité est obtenue, d'environ deux centimètres centrée sur l'axe du magnétron. Ainsi, pour obtenir des couches minces homogènes, avec une faible variation d'épaisseur, les substrats (verre, silicium et aluminium) seront toujours placés dans cette zone. La vitesse de dépôt est quant à elle estimée à 23 nm par minute (1,38 nm par heure).

A2. Structure cristalline des films minces de vanadium

Dans un premier temps, la structure cristalline des films de vanadium, sans traitement thermique, a été étudiée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre, en mode rasant, équipé d'une anticathode de cobalt ($\lambda = 1,788900 \text{ \AA}$) avec un angle d'incidence fixé à 4° . Les films ont été déposés sur des substrats d'aluminium industriel de $400 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur et d'une pureté de 99,8 %. Ceux-ci sont de grande taille et nécessitent d'être redimensionnés en carrés de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ avant utilisation. La découpe entraîne une légère déformation qu'il faut prendre en compte (les échantillons ne sont plus parfaitement plans) ce qui entraîne un décalage en 2θ des diffractogrammes. Pour supprimer cet effet, tous les pics de diffraction (111) du substrat d'aluminium ont été ajustés sur la position de référence du pic (111) de l'aluminium qui se trouve à $44,97^\circ$ (JCPDS 00-004-0787). Les structures des différentes couches de vanadium en fonction de la pression de travail ont été

étudiées (0,3 ; 1,0 et 1,5 Pa). La figure III.3 présente les diffractogrammes obtenus pour une couche de vanadium métallique de 200 ± 20 nm, déposée sur un substrat d'aluminium aux 3 pressions de travail (0,3 ; 1,0 et 1,5 Pa).

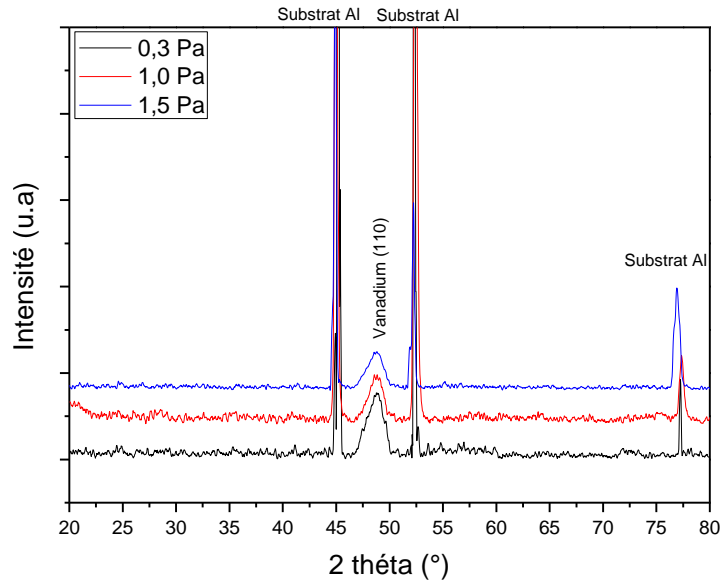


Figure III.3 : Diffractogrammes de couches minces de vanadium de 200 ± 20 nm d'épaisseur déposées sur substrat d'aluminium à différentes pressions de dépôt

En raison de la faible épaisseur de la couche de vanadium, le substrat d'aluminium est observé pour toutes les pressions de travail, et ce malgré un angle d'incidence faible (4°). Ce dernier présente une structure cristalline cubique face centrée. Les analyses par DRX montrent que les dépôts de vanadium présentent un caractère nano-cristallisé avec la seule présence d'un pic au voisinage de 48° correspondant au pic (110) de la structure cubique centrée du vanadium. Dans notre cas, les dépôts de vanadium métallique semblent faiblement cristallisés. L'origine de cette faible cristallinité a été étudiée en effectuant des mesures de composition à l'aide d'une microsonde de Castaing. Les résultats obtenus montrent une teneur en oxygène dans les films de l'ordre de 5 à 6 at. % ce qui explique la mauvaise cristallisation des films. Cet oxygène présent dans les films métalliques provient probablement de l'étape d'élaboration (impuretés oxygénées contenues dans les gaz, microfuites du réacteur, vapeur d'eau ...).

A3. Morphologie des films minces de vanadium

L'évolution de la morphologie de surface ainsi que les sections transverses des couches minces de vanadium métallique (sans traitement thermique) ont été observées en fonction de la pression de dépôt utilisée (de 0,3 ; 1 et 1,5 Pa). Les dépôts ont été réalisés sur des substrats d'aluminium, pour l'étude de la morphologie de surface, et de silicium, pour les micrographies en sections transverses.

Une micrographie prise à faible grossissement (figure III.4A) montre de nombreuses fissures sur les bords des échantillons. Pour rappel, le substrat d'aluminium provient d'une bobine industrielle. Il est donc nécessaire de couper des morceaux de taille adéquate afin de les utiliser comme substrat. Cette étape entraîne une déformation de l'aluminium, bien que remis à plat, ce dernier conserve des bords légèrement incurvés. Ces déformations du substrat ont pour conséquence la formation de fissures. La zone centrale de l'échantillon n'est pas affectée et ne présente pas de microfissures, seules les stries de laminage de l'aluminium sont visibles (figure III.4B).

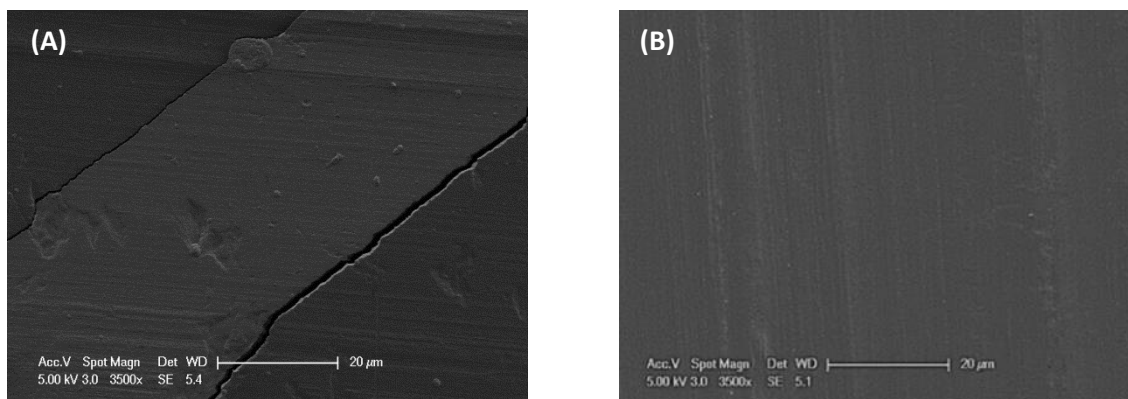


Figure III.4 : Micrographie d'une couche de vanadium déposée à 1,0 Pa sur substrat d'aluminium
(A) : Bord de l'échantillon présentant des microfissures
(B) : Centre de l'échantillon

Par la suite, la morphologie de surface des couches minces élaborées à basse pression (0,3 Pa) et à haute pression (1,5 Pa) sur substrat d'aluminium est observée par MEB en utilisant le mode haute résolution. Les micrographies obtenues sont présentées dans la figure III.5.

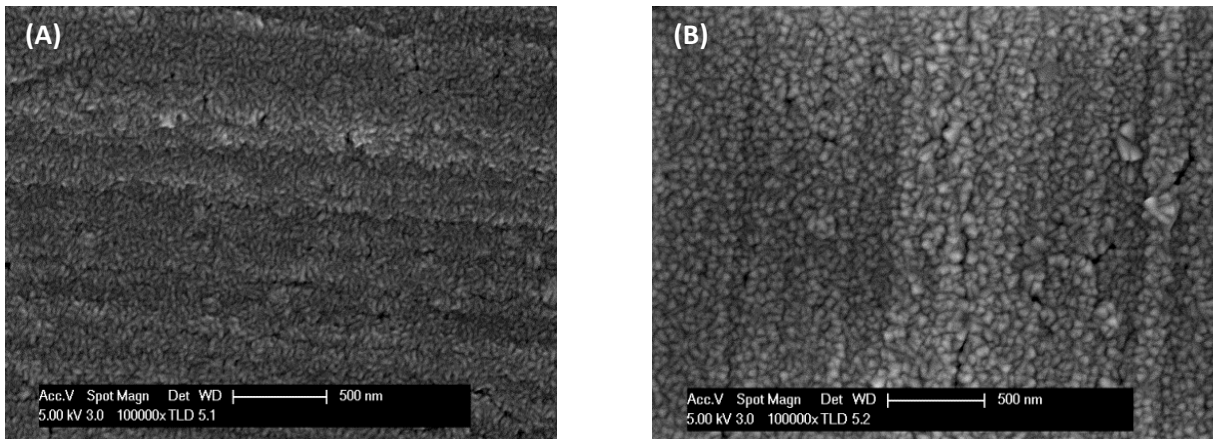


Figure III.5 : Micrographies de la surface d'une couche mince réalisée à 0,3 Pa (A) et de la surface d'une couche mince réalisée à 1,5 Pa (B) n'ayant pas subi de traitement thermique (films déposés sur aluminium)

Les micrographies ci-dessus montrent la présence de cristallites de petites tailles (inférieures à 50 nm) quelle que soit la pression de dépôt utilisée. Cependant, des différences entre les échantillons élaborés à basse et haute pression sont observées. A basse pression, les cristallites ont une forme allongée, alors que pour le film réalisé à haute pression, les cristallites présentent deux dimensions sensiblement identiques. L'augmentation de la pression de dépôt conduit également à une augmentation de la taille moyenne des cristallites. Le film haute pression est également plus rugueux [2] [3]. Ces images MEB permettent également de montrer la présence de porosités dans les couches minces qui semblent être alignées le long des stries de laminage du substrat aluminium. Compte tenu de l'épaisseur de nos films de vanadium (environ 200 nm), la présence de rayures profondes dans le substrat explique la concentration des porosités sur les stries de laminage.

Pour compléter cette étude morphologique, les sections transverses des deux films précédemment étudiés sont présentées dans la figure III.6. Cette fois, les films sont déposés sur silicium et les clichés montrent une microstructure colonnaire, quelle que soit la pression de dépôt utilisée. Etant donné la pression de dépôt et la température de fusion du vanadium, cette microstructure est en accord avec le diagramme de Thornton [4]. La différence de pression ne semble pas avoir d'influence particulière sur la largeur des colonnes qui reste proche d'une centaine de nanomètres pour des films de plus d'un micron d'épaisseur.

Ce constat n'est pas en accord avec les observations obtenues en surface où l'on voyait clairement un changement de morphologie des cristallites. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer en considérant un mécanisme de croissance différent selon la nature du substrat (Al ou Si).

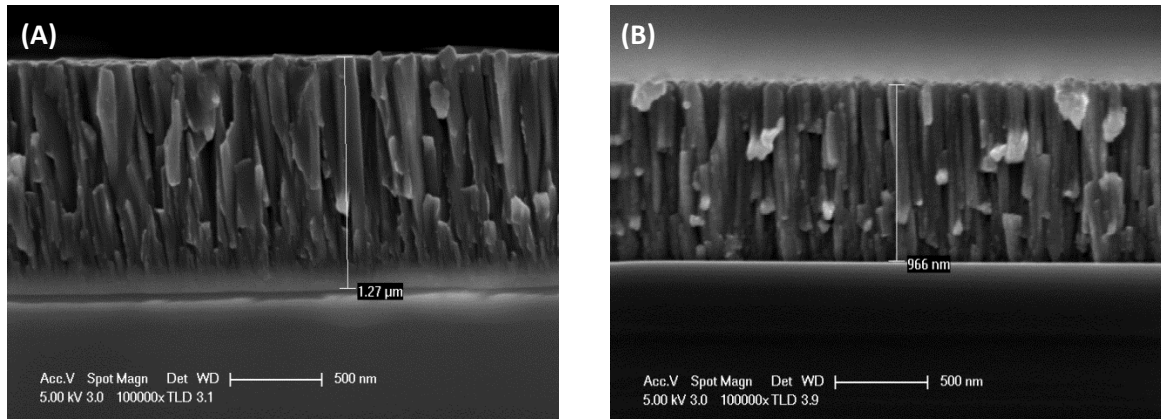


Figure III.6 : Micrographies en section transverse d'une couche mince réalisée à 0,3 Pa (A) et d'une couche mince réalisée à 1,5 Pa (B) n'ayant pas subi de traitement thermique (films déposés sur silicium)

A4. Etude de la densité par réflectométrie X

La réflectométrie X a été utilisée afin d'avoir une estimation de la densité des films minces en fonction de la pression de travail. Un film mince d'environ 80 nm de vanadium métallique a été déposé sur un substrat de silicium en utilisant les 3 pressions de travail (0,3 ; 1,0 et 1,5 Pa).

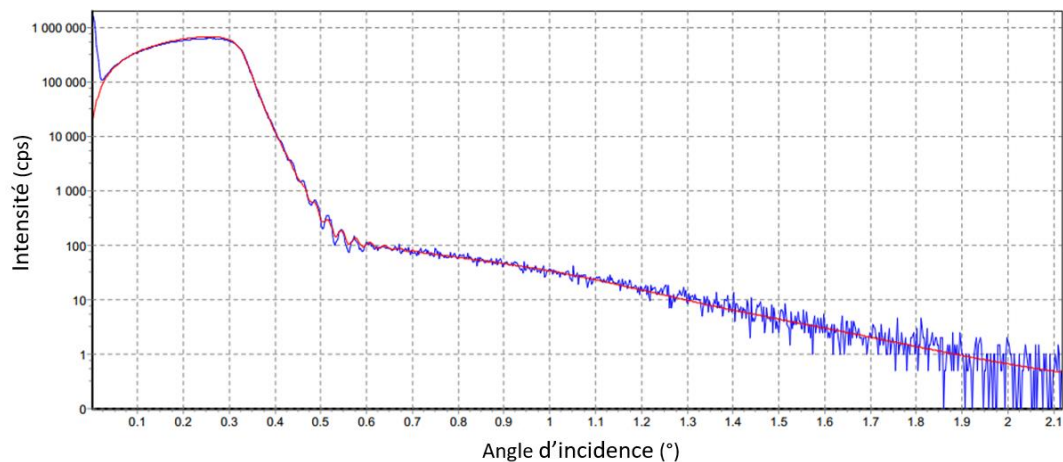


Figure III.7 : Spectre de réflectométrie X obtenu pour une couche mince de vanadium de 80 nm déposée sur un substrat de silicium à 1,5 Pa (courbe bleue) et sa simulation (courbe rouge)

L'analyse des résultats obtenus a permis de mettre en évidence la présence résiduelle d'une couche de passivation SiO_2 de quelques nanomètres d'épaisseur, impliquant que le nettoyage du substrat par etching de 5 minutes n'est pas suffisant. C'est pourquoi, afin d'éviter toute pollution par SiO_2 , le nettoyage effectué sur chaque substrat sera par la suite de 10 minutes. La détermination de la rugosité donne des valeurs élevées, aux alentours de 4 nm. Cette rugosité importante a également été observée par l'équipe de M. A. Mamum [5]. Dans leur étude, la rugosité d'une couche de vanadium métallique déposée à une pression de travail de 0,4 Pa par pulvérisation, est mesurée à 3,2 nm pour un film de 100 nm d'épaisseur. Au vu de ces valeurs, les résultats obtenus sur nos films minces de vanadium sont cohérents et d'un ordre de grandeur similaire à ceux de la littérature.

En terme de densité, le vanadium de l'échantillon déposé à une pression de travail de 1,5 Pa présente une densité de l'ordre de 5, celui-ci, élaboré à 1,0 Pa, est proche de 5,5 et pour finir la couche mince déposée à la plus faible pression (0,3 Pa) montrait une densité de l'ordre de 5,8 (densité théorique de 6,0 [6]). La diminution de la densité, lorsque la pression de dépôt augmente, peut s'expliquer par la diminution du libre parcours moyen des atomes pulvérisés. Le plus grand nombre de chocs en phase vapeur induit alors une diminution de l'énergie des atomes métalliques, entraînant ainsi une diffusion de surface à plus petite échelle. Cette dernière se traduit par une augmentation du nombre de défauts dans les couches minces et donc une diminution de la densité des films [7].

Conclusion partielle

Dans cette première partie, les différences obtenues en fonction de la pression de dépôt pour des couches minces de vanadium métallique ont été étudiées. En effet, une microstructure colonnaire et nanocristalline est observée à 0,3 ; 1 et 1,5 Pa. Différentes morphologies de surface ont également été observées avec une forme allongée à 0,3 Pa. Pour finir, la réflectométrie X permet de mettre en évidence une diminution de la densité des films avec l'augmentation de la pression de travail. Ces variations de densité et de morphologie sont particulièrement importantes pour la suite de notre étude, car les films de VO_2 sont obtenus après oxydation des films métalliques sous air. Nous devons donc tenir compte de ces résultats, afin d'optimiser le processus d'oxydation-cristallisation. En effet, plus la pression de dépôt sera importante, plus la densité des films sera faible ce qui devrait favoriser la diffusion de l'oxygène dans les films.

IIIB. Optimisation de l'étape de cristallisation de VO₂

Différentes équipes de recherche ont étudié ce mode d'élaboration de VO₂ avec un recuit d'oxydation sous air [8][9][10], sous oxygène [11][12][13] ou en utilisant un mélange N₂+SO₂ [14]. Leurs travaux montrent qu'un recuit de 250 secondes dans un four à 470 °C, sous air, permet d'oxyder une couche mince de 85 nm de vanadium métallique en dioxyde de vanadium d'environ 200 nm d'épaisseur sans pour autant entraîner la formation d'autres phases telles suroxydées tels que V₂O₅ ou encore V₄O₉. Dans notre étude, nous cherchons à optimiser les conditions de recuit de notre couche mince de vanadium en dioxyde de vanadium pour permettre un transfert industriel simple et rapide tout en améliorant les propriétés optiques de notre matériau. Pour le procédé de fabrication, nous avons choisi d'augmenter la température afin de diminuer le temps de cristallisation. Dans un premier temps, nous effectuons des recuits d'une durée de 2 minutes et 30 secondes dans un four à moufle, sous air, à une température de 550 °C. Une série d'échantillons a été réalisée afin d'étudier l'influence de la température de recuit et de déterminer la température de recuit optimale. Une autre série a permis d'étudier l'influence de la pression de travail et de déterminer la pression de dépôt permettant d'obtenir les meilleures propriétés optiques lors de la transition de phases. Pour finir, nous nous sommes intéressés à l'influence du temps de recuit, le but étant d'optimiser les films minces tout en évitant l'apparition de phases secondaires.

B1. Détermination de la température de recuit optimale

Le but de cette étude est de parvenir à l'obtention d'une couche thermochrome suivant une méthode d'élaboration permettant un transfert technologique rapide vers une application industrielle. La société Viessmann possède un four à sustentation permettant d'effectuer les recuits, sous air, à des températures variant de 400 à 650 °C. Ce four permet aussi de faire varier le temps de recuit sur une durée de quelques minutes. Nous avons donc choisi de commencer avec des temps et des températures restant proches de la gamme que le partenaire industriel peut reproduire avec facilité. En pratique, nous avons donc choisi de débiter cette étude avec un temps de recuit de 2 minutes et 30 secondes et une température variant entre 520 et 580 °C. La caractérisation des couches obtenues après différents recuits d'oxydation commence avec une étude par diffraction des rayons X (en mode rasant avec une anticathode au cobalt). La figure III.8 présente les diffractogrammes obtenus en fonction de la température de recuit.

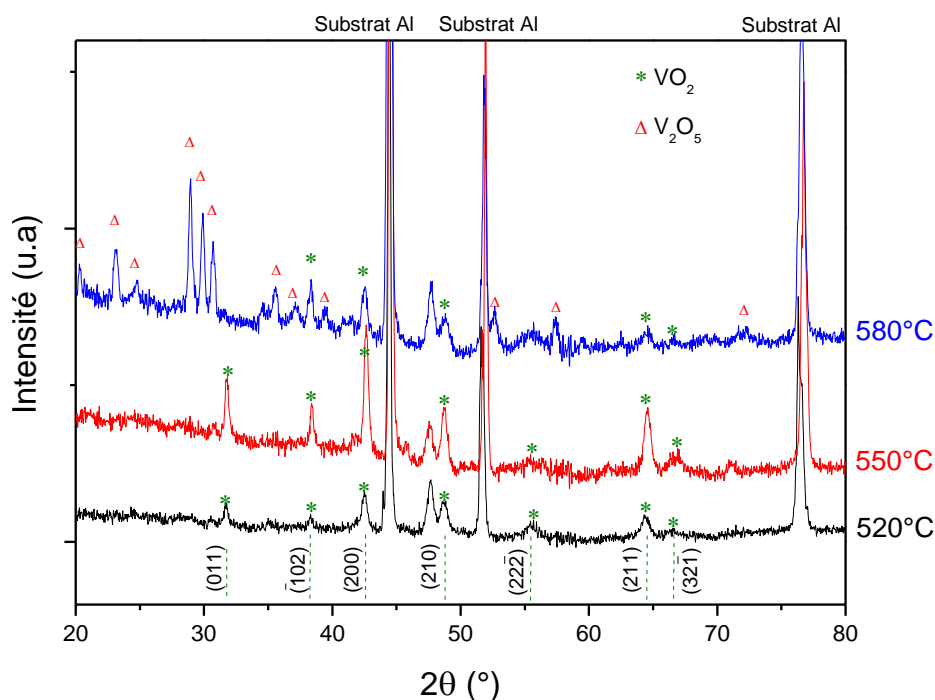


Figure III.8 : Clichés de diffraction des rayons X réalisés sur des couches de vanadium (sur substrat d'aluminium) ayant subi un recuit d'oxydation à différentes températures

Les pics de diffraction obtenus pour les recuits à 520 et 550 °C peuvent être indexés comme appartenant à la phase monoclinique M1 [15]. Un recuit à 520 °C permet d'obtenir du dioxyde de vanadium cristallisé, mais l'intensité des pics de diffraction continue d'augmenter lorsque la température de recuit passe à 550 °C. A cette température, nous observons une couche mince contenant uniquement du dioxyde de vanadium. Mais à 580 °C, une suroxydation se produit avec la formation d'une nouvelle phase : V_2O_5 . Notons que les quatre pics non indexés présents aux angles $44,4^\circ / 47,6^\circ / 51,6^\circ$ et $76,4^\circ$ appartiennent au substrat d'aluminium.

Les propriétés optiques des couches minces de vanadium, déposées sur un substrat en aluminium, et ayant subi un recuit, sous air, de 2 minutes et 30 secondes, à une température de 520, 550 et 580 °C, ont été caractérisées par des mesures de la réflectance en fonction de la température (entre 30 et 110 °C). Pour réaliser ces caractérisations, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier est utilisé. Ce dernier est équipé d'un dispositif chauffant (Linkam) permettant de faire varier la température de l'échantillon. La gamme de longueur d'onde étudiée par celui-ci est comprise entre 2,5 et 25 μm nous prenons comme référence un miroir d'argent.

La figure III.9 montre les différentes courbes de réflectance obtenues en fonction de la température pour un échantillon de 200 ± 20 nm de vanadium déposé à 1,5 Pa et ayant subi un recuit de 2 minutes et 30 seconde à 550 °C. Si l'intégralité de la couche de vanadium est oxydée, l'épaisseur des films après recuit est d'environ $450 \text{ nm} \pm 40 \text{ nm}$. En effet, l'expansion volumique lors de la phase d'oxydation est d'environ 2,2 à 2,5 [10]. Les mesures de réflectance sont effectuées tous les 10 °C entre 30 et 60 °C, puis tous les 2 °C au voisinage de la température de transition du matériau.

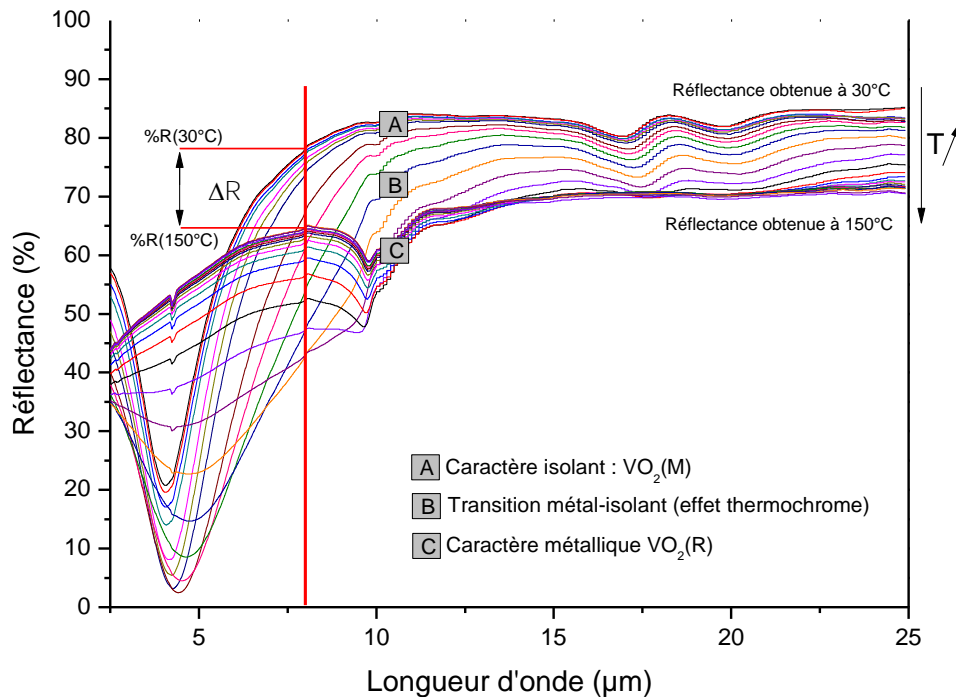


Figure III.9 : Courbes de réflectance à différentes températures pour un film de vanadium ayant subi un recuit de 2 minutes et 30 secondes à 550 °C (déposé sur un substrat d'aluminium)

Comme le montre les courbes de réflectance présentées ci-dessus, les propriétés optiques du film mince restent quasiment inchangées entre 30 et 60 °C. Lorsque la température approche de la température de transition, une forte diminution de la réflectance est observée, puis une augmentation, mais les valeurs obtenues, une fois le matériau stabilisé (110 °C) restent en dessous des valeurs obtenues à température ambiante (30 °C). Cette variation de la réflectance (et donc de l'émissivité) s'appelle l'effet thermochrome [16][17]. Il s'agit du cœur même de cette étude qui vise à augmenter le plus possible cette modification des propriétés optiques en fonction de la variation de la température du matériau.

Les courbes de réflectance ainsi obtenues, sont donc utilisées pour déterminer l'émissivité des échantillons, en fonction de la température, à l'aide de la formule $\varepsilon(\lambda) = 1 - R(\lambda)$. Les variations d'émissivité en fonction de la température de recuit, à la longueur d'onde de 8 μm , sont présentées dans la figure III.10 :

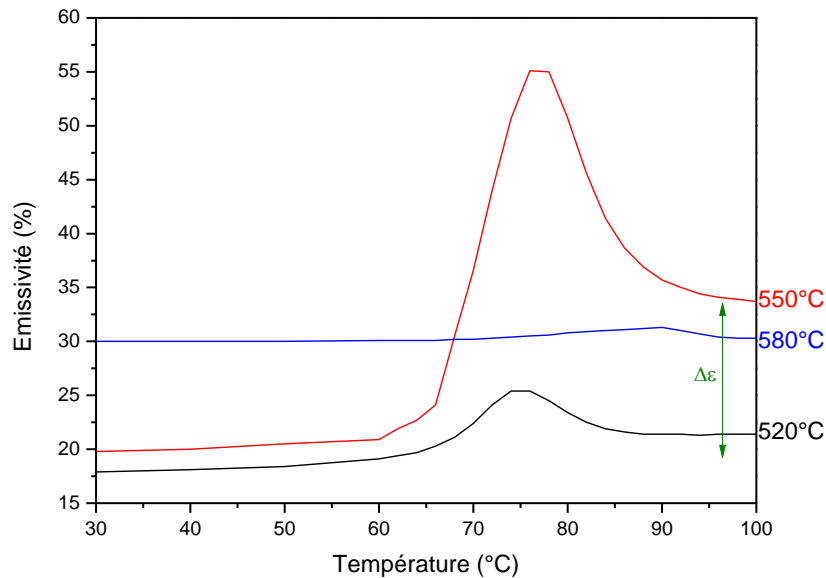


Figure III.10 : Variations d'émissivité des couches de vanadium oxydées en fonction de la température de recuit, à une longueur d'onde de 8 μm

On utilise la longueur d'onde de 8 μm car elle correspond à la température de fonctionnement du capteur et sera représentative de la régulation thermique apportée par la couche sélective. Comme le montre la figure III.10, un recuit de 2 minutes et 30 secondes, à une température de 520°C, ne permet pas d'obtenir une couche mince possédant l'effet thermochrome recherché. Ceci est dû à la faible quantité de dioxyde de vanadium formée pendant le recuit d'oxydation, par conséquent, la température n'est pas suffisante (ou le temps de recuit). Les résultats obtenus pour un recuit à 550 °C, montrent la présence d'un effet thermochrome. Dans ce cas, l'émissivité entre la phase basse et haute température diffère d'environ 12 %. Un recuit de 2 minutes et 30 secondes permet donc la formation d'une couche de dioxyde de vanadium, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment par diffraction des rayons X. Pour finir, l'observation des propriétés optiques obtenues, après recuit à 580 °C, montre une disparition de l'effet thermochrome liée à l'apparition d'une nouvelle phase dans la couche mince (V_2O_5). Pour rappel, la phase V_2O_5 ne présente pas d'effet thermochrome dans la gamme de températures 30-200 °C [18], par conséquent, il faut absolument éviter la formation de celle-ci dans notre matériau.

En conclusion, l'étude de la température de recuit optimale nous a permis de montrer que pour un temps de recuit de 2 minutes et 30 secondes la température la plus propice à la formation d'une couche de VO₂ possédant l'effet thermochrome recherché est de 550 °C. En dessous de cette température, la quantité de dioxyde de vanadium formée est faible, et la vitesse d'oxydation peu rapide au vu d'une application industrielle. En revanche, un recuit à 580 °C provoque une suroxydation de la couche de vanadium entraînant la formation de V₂O₅, nocif et inintéressant pour l'application visée.

B2. Influence de la pression de dépôt de vanadium pour la formation de VO₂ lors du recuit d'oxydation-cristallisation

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe A, la pression de dépôt des films de vanadium métallique influe sur la morphologie et la densité des couches minces. De telles modifications devraient induire des comportements différents face au traitement d'oxydation. Dans l'objectif de mieux appréhender ces phénomènes, des films de 200 nm de vanadium métallique ont été déposés par pulvérisation cathodique sur un substrat d'aluminium à 3 pressions différentes, nous avons repris la pression de travail du paragraphe précédent (1,5 Pa) et nous avons diminué la pression à 1 puis 0,3 Pa. Les films de vanadium ainsi obtenus sont recuits à 550 °C dans un four à moufle, sous air, pendant 150 secondes afin d'obtenir une couche mince de dioxyde de vanadium.

Comme précédemment, la structure cristalline des films est analysée après recuit d'oxydation par diffraction des rayons X en mode rasant (figure III.11). Les diffractogrammes obtenus en fonction de la pression de dépôt du vanadium métallique sont tous indexés comme appartenant à la phase monoclinique M1 du dioxyde de vanadium.

Des diffractogrammes relativement similaires sont obtenus pour les pressions de travail de 0,3 et 1,0 Pa. Une légère augmentation de l'intensité du signal est obtenue pour l'échantillon élaboré à 1,5 Pa. Cette modification du signal peut avoir deux origines : une amélioration de la cristallinité du film ou une augmentation de la quantité de dioxyde de vanadium formée au cours du recuit d'oxydation. L'augmentation de la quantité de dioxyde de vanadium paraît, au vu des prochains résultats, être l'option la plus probable.

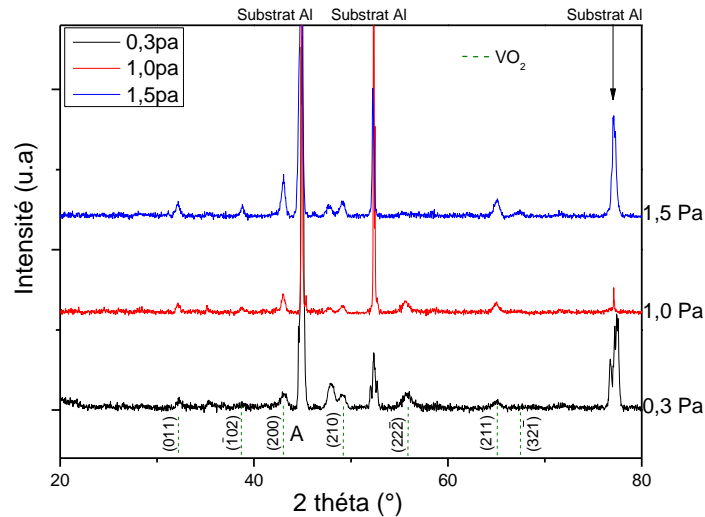


Figure III.11 : Diffractogrammes des rayons X obtenus pour différentes pressions de travail. (films de vanadium de 200 nm d'épaisseur déposés sur aluminium, après recuit, sous air, à 550 °C)

Des mesures en spectroscopie infrarouge vont également être réalisées, afin de vérifier que les différents échantillons présentent bien des propriétés thermochromes. La figure III.12 présente l'émissivité à 8 μm en fonction de la température.

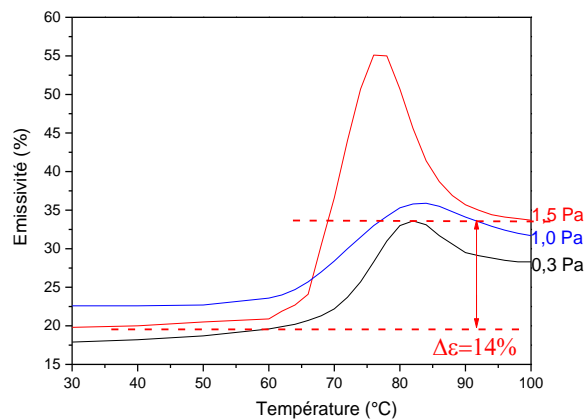


Figure III.12 : Evolution de l'émissivité à 8 μm en fonction de la température des couches minces de 200 \pm 20 nm de vanadium déposées à différentes pressions et ayant subi un recuit d'oxydation-cristallisation de 2 minutes et 30 secondes, sous air, à 550 °C

Une augmentation de la variation d'émissivité ($\Delta\varepsilon$) avec l'augmentation de la pression de travail est mesurée. Pour 0,3 ; 1,0 et 1,5 Pa la variation d'émissivité est respectivement de 9,5 ; 10,2 et 14 %. L'amélioration des propriétés optiques ne provient probablement pas d'une modification de la structure cristalline. En effet, les diffractogrammes réalisés précédemment, montrent que l'augmentation de la pression de travail n'a quasiment pas d'impact sur la structure cristalline des films.

En revanche, une augmentation de la pression de travail entraîne une plus faible densité des films, ce qui a pour conséquence une meilleure diffusion de l'oxygène lors du recuit. Une augmentation de la quantité de dioxyde de vanadium formée est donc attendue avec l'augmentation de la pression de travail, ce qui peut également se traduire par une augmentation de l'épaisseur de la couche oxydée pendant le recuit.

La spectroscopie de masse d'ions secondaires va permettre de confirmer ces résultats. Les profils de composition chimique des couches minces déposées sur aluminium à 0,3 ; 1,0 et 1,5 Pa et recuites pendant 2 minutes et 30 secondes sont présentés dans la figure III.13.

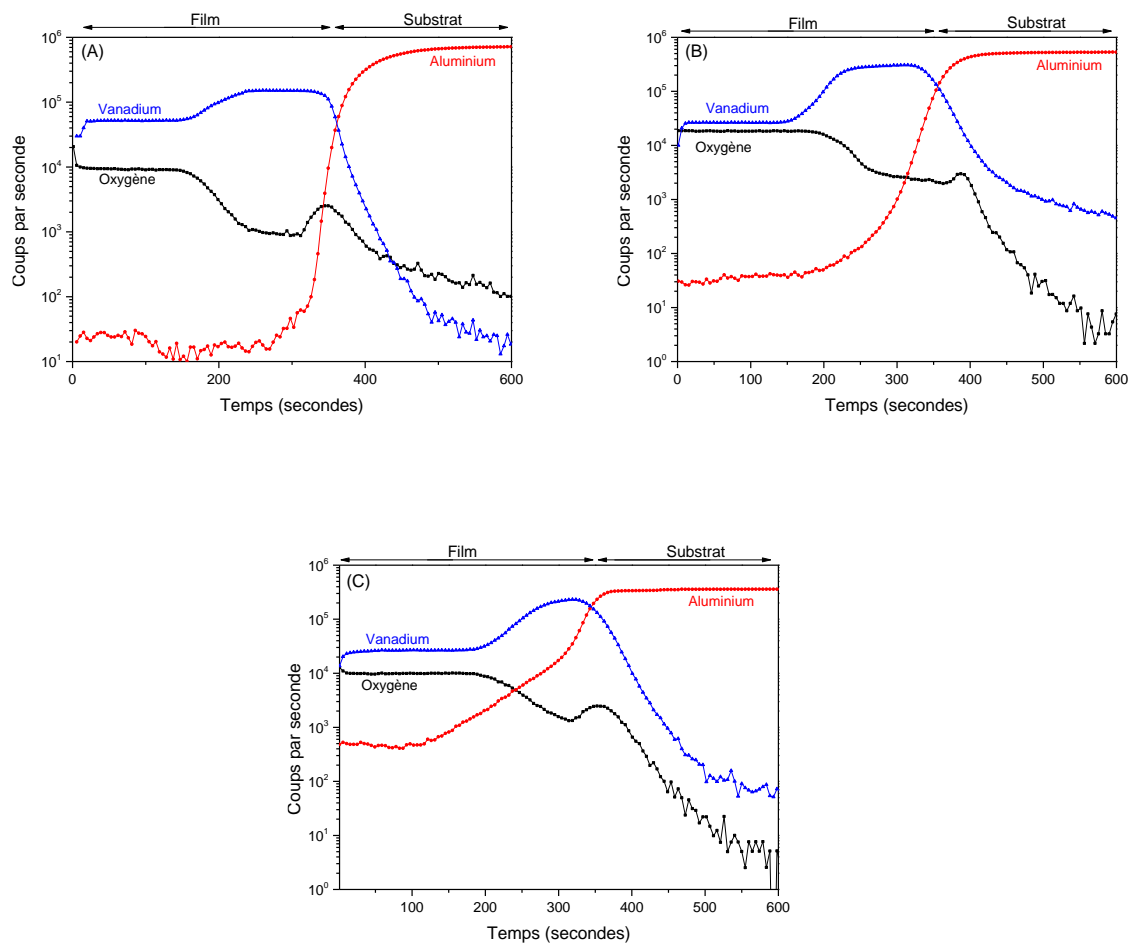


Figure III.13 : Profils de concentration SIMS obtenus sur des films de 200 nm de vanadium déposés sur un substrat aluminium recuit 2 minutes et 30 secondes à 550 °C. (A) : déposé à 0,3 Pa. (B) : déposé à 1,0 Pa. (C) : déposé à 1,5 Pa

Les profils de concentration obtenus par SIMS montrent le rôle important de la pression de travail sur la cinétique d'oxydation de la couche de vanadium. Comme le montre la figure III.13, avec un film « relativement » dense (déposé à 0,3 Pa), il reste une couche de vanadium non oxydée importante à l'interface film/substrat. Des résultats relativement similaires sont obtenus pour la couche réalisée à une pression de 1,0 Pa. L'échantillon déposé avec une pression de 1,5 Pa présente une plus forte diminution de la quantité de vanadium résiduelle, ce qui s'accompagne logiquement par une augmentation de l'épaisseur de VO₂ mesurée. Ces résultats SIMS semblent cohérents avec les résultats obtenus par DRX précédemment. Ces constatations indiquent que l'augmentation de la pression de travail permet donc d'améliorer la quantité de VO₂ formée pendant le recuit, ce qui se traduit également par une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cette différence de vitesse d'oxydation de la couche de vanadium permet d'expliquer en partie l'amélioration des propriétés optiques pour les couches réalisées à haute pression (1,5 Pa). Pour finir, une différence d'intensité des signaux est observée. Les rapports d'intensité SIMS V/O ne sont pas identiques pour tous les échantillons. Ces différences peuvent provenir de la modification de la densité des couches ou encore être des artefacts de mesure.

Les profils SIMS révèlent aussi qu'un autre phénomène se produit simultanément. Il s'agit du dopage à l'aluminium provenant de la diffusion du substrat dans la couche de dioxyde de vanadium lors du recuit d'oxydation-cristallisation. Pour plus de clarté, les profils en aluminium obtenus précédemment sont isolés dans la figure III.14.

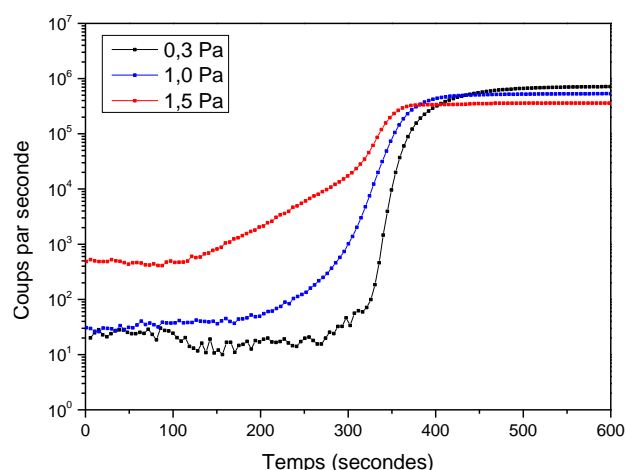
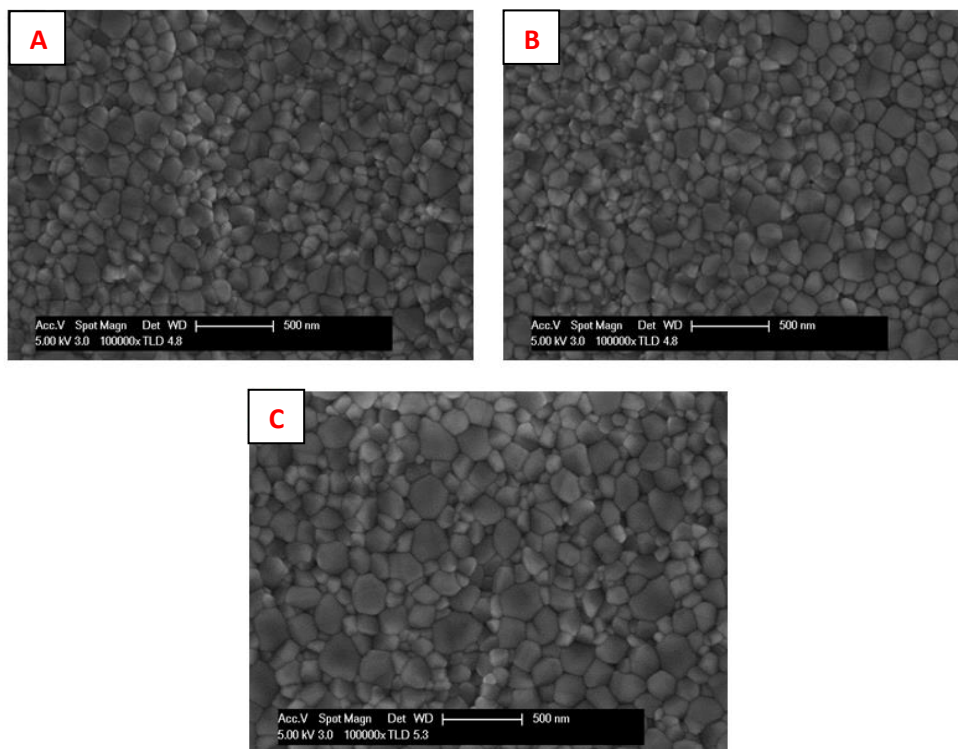


Figure III.14 : Profils de concentration en aluminium dans les films oxydés en fonction de la pression de dépôt

La diffusion de l'aluminium est plus marquée dans les dépôts élaborés à haute pression (en raison de la diminution de la densité de la couche qui facilite la diffusion). De plus, la température de fusion de l'aluminium est de 660 °C et les recuits d'oxydation sont effectués à une température de 550 °C, ce qui est bien au-dessus de $0,5 T_F \text{ Al}$, il est donc normal de trouver de l'aluminium dans la couche de VO_2 . A cela s'ajoute également le décapage réalisé sur tous les substrats avant dépôt. Ce dernier a éliminé toutes traces d'alumine pouvant faire barrière de diffusion. Par conséquent, un dopage par l'aluminium pourrait aussi expliquer l'amélioration des propriétés optiques observée. Les effets d'un dopage seront étudiés dans le chapitre 4 et viendront confirmer cette hypothèse. La présence d'oxygène au niveau de l'interface vanadium/aluminium est observée. Cette dernière provient de l'oxydation de la cible de vanadium (présence d'une couche native d'oxyde). Quelques couches atomiques, contenant de l'oxygène, sont alors pulvérisées au début du dépôt et se retrouvent sur les premiers nanomètres de celui-ci.

Pour finir, la morphologie de surface des échantillons a été observée par microscopie électronique à balayage en haute résolution. Les micrographies obtenues sont présentées dans la figure III.15



**Figure III.15 : (A) : Couche mince de vanadium déposée à 0,3 Pa recuit à 550 °C pendant 2 min 30 sec
(B) : Couche mince de vanadium déposée à 1,0 Pa recuit à 550 °C pendant 2 min 30 sec
(C) : Couche mince de vanadium déposée à 1,5 Pa recuit à 550 °C pendant 2 min 30 sec**

Dans les trois cas, quelle que soit la pression de travail utilisée lors de la phase de pulvérisation du vanadium, les films présentent une morphologie similaire après recuit qui est fortement différente de celle des films métalliques (figure III.5). La surface ne présente ni trou, ni craquelure et, celle-ci est sans défaut apparent avec des cristallites de taille variant entre 20 et 100 nanomètres. Pour compléter ces observations, des lames FIB ont été prélevées en vue d'analyses en microscopie électronique en transmission.

La figure III.16 présente une micrographie réalisée au MET d'une lame FIB. Il s'agit d'une section transverse d'un échantillon de vanadium déposé à une pression de travail de 1,5 Pa et recuit, sous air, pendant 2 minutes et 30 secondes à 550 °C. Comme le montre cette micrographie, la couche est partiellement oxydée car le dioxyde de vanadium est accompagné d'une couche résiduelle de vanadium métallique au niveau de l'interface. Ces observations sont en accord avec les résultats précédemment obtenus par spectroscopie de masse à ions secondaires.

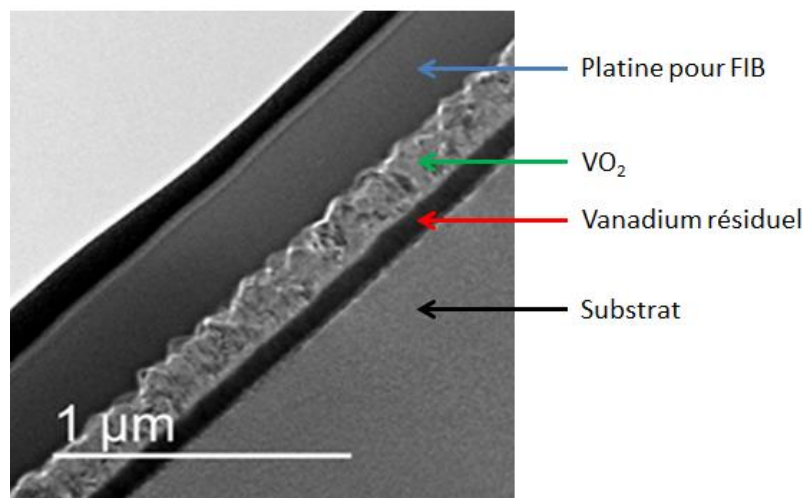


Figure III.16 : Micrographie d'une lame FIB d'un échantillon de dioxyde de vanadium obtenue par microscopie électronique en transmission

En conclusion, l'étude de l'influence de la pression de travail a montré que l'augmentation de cette dernière permet d'améliorer les propriétés optiques. Nous avons réussi à obtenir une couche présentant une variation d'émissivité entre la phase basse et haute température de 14 %. Nous avons également montré que la pression de travail en modifiant la morphologie des films joue un rôle sur la diffusion de l'oxygène dans le film lors du recuit sous air et donc, sur la vitesse d'oxydation de la couche de vanadium.

B3. Détermination du temps de recuit optimal

Pour terminer l'étude des paramètres de synthèse, nous allons dans cette dernière partie étudier l'influence du temps de recuit. Le but restant d'obtenir des couches minces de VO₂ dépourvues de V₂O₅. Puis, nous allons observer les propriétés optiques afin de trouver le meilleur compromis entre le temps de recuit et l'effet thermochrome de la couche. Pour rappel, dans les parties précédentes, nous avons étudié la pression de travail ainsi que la température de recuit, nous avons déterminé qu'il faut déposer la couche de vanadium à 1.5 Pa et effectuer un recuit à 550 °C. Nous allons donc fixer ces deux paramètres et faire varier le temps de recuit qui jusqu'à présent était fixé à 2 minutes et 30 secondes.

Nous commençons par étudier la structure cristalline des films par DRX en fonction du temps de recuit. La figure III.17 présente les diffractogrammes de couches de 200 nm de vanadium déposées sur aluminium ayant subi différents recuits (de 0 à 8 minutes) à 550 °C.

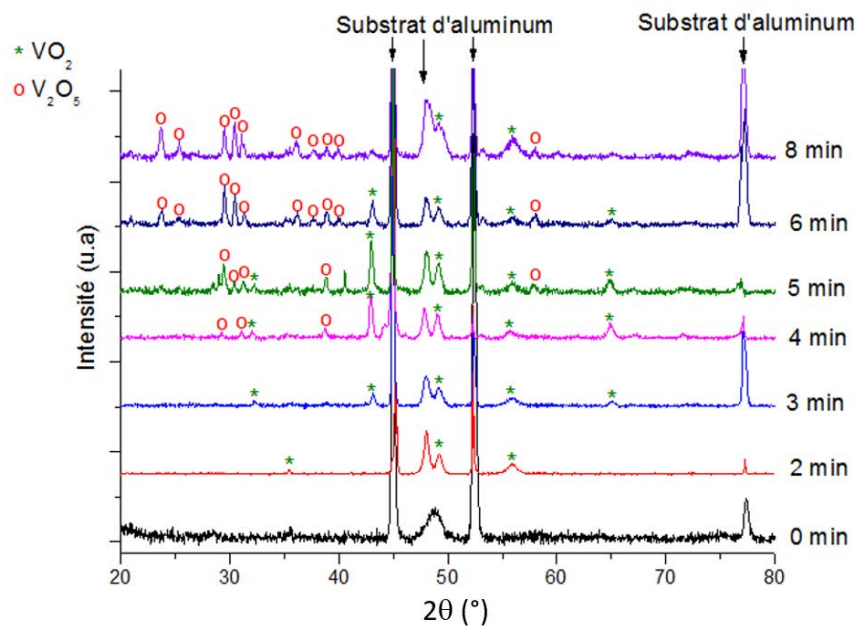


Figure III.17 : Diffractogrammes de couches de 200 nm de vanadium déposées sur aluminium ayant subi différents recuits (de 0 à 8 minutes) à 550 °C

Le diffractogramme obtenu pour un film de vanadium brut d'élaboration montre un caractère nanocristallin. Cette série de mesures met en évidence les différentes étapes se produisant lors du recuit d'oxydation du vanadium : la première étape correspond au début de la cristallisation du dioxyde de vanadium, elle se produit après un recuit de 2 minutes. Lorsque le temps de recuit

est augmenté à 3 minutes, de nouveaux pics de diffraction appartenant à la phase $\text{VO}_2(\text{M})$ sont observés sans pour autant entraîner l'apparition de suroxydes. Après 4 minutes de recuit, la présence du dioxyde de vanadium est marquée, mais des pics de diffraction appartenant à la phase V_2O_5 apparaissent. Les recuits suivants, de 5 et 6 minutes, montrent une diminution des pics appartenant au dioxyde de vanadium au profit de la phase V_2O_5 ce qui indique une suroxydation de la couche mince. Pour finir, un recuit de 8 minutes présente une majorité de pentoxyde de vanadium, ce qui indique que l'échantillon est en grande partie suroxydé. Pour une température de $550\text{ }^\circ\text{C}$, le temps de recuit optimal est voisin de 3 minutes.

Nous allons maintenant étudier les propriétés optiques des couches précédemment étudiées par diffraction des rayons X afin de confirmer que le temps de recuit optimal est de 3 minutes. Les variations des propriétés optiques sont étudiées par spectroscopie infrarouge en fonction de la température, pour les différents temps de recuit. La figure III.18 présente les courbes d'émissivité obtenues pour les échantillons ayant subi un recuit entre 2 et 5 minutes. Les deux échantillons ayant été recuits pendant 6 et 8 minutes ne présentent pas de transition thermochrome dans la gamme de température étudiée en raison de la trop forte présence de V_2O_5 .

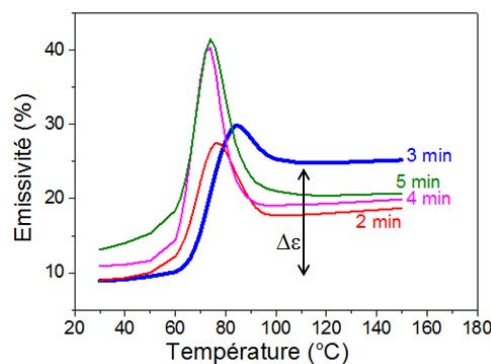


Figure III.18 : Variations d'émissivité en fonction du temps de recuit

Les résultats fournis par spectroscopie infrarouge sont en accord avec les précédentes mesures obtenues par diffraction des rayons X. Pour un recuit de 2 minutes, le dioxyde de vanadium est présent mais en faible quantité, ce qui est confirmé par les spectres de variation d'émissivité. Une transition thermochrome est obtenue entre la phase basse température ($30\text{ }^\circ\text{C}$) et la phase haute température ($110\text{ }^\circ\text{C}$), mais celle-ci reste faible, avec seulement 7,6 % de variation. Cette variation passe à 17 % pour un recuit de 3 minutes, cette augmentation de l'effet thermochrome est liée à l'augmentation de la quantité de VO_2 présent dans le film. Lorsque le temps de recuit

augmente au-delà de 3 minutes, les propriétés optiques se dégradent. Cette diminution est un résultat attendu, puisqu'au-delà de 4 minutes de recuit, la phase V_2O_5 est formée. Cette dernière ne possède pas les propriétés optiques recherchées, ce qui entraîne une diminution de la transition thermochrome. A la vue de ces résultats, le temps de recuit optimal de 3 minutes est confirmé.

L'influence de la durée de recuit sur le profil de concentration des espèces, a également été étudiée. Pour cela, des échantillons de 200 nm de vanadium déposés à une pression de travail de 1,5 Pa et ayant subi des recuits à 550 °C de 2, 3 et 5 minutes, ont été étudiés par SIMS. Les résultats obtenus sont présents dans la figure III.19. Le but de ces mesures est d'observer la quantité de vanadium oxydée (diffusion de l'oxygène de l'air dans le film), ainsi que la diffusion de l'aluminium du substrat dans la couche en fonction de la durée du recuit.

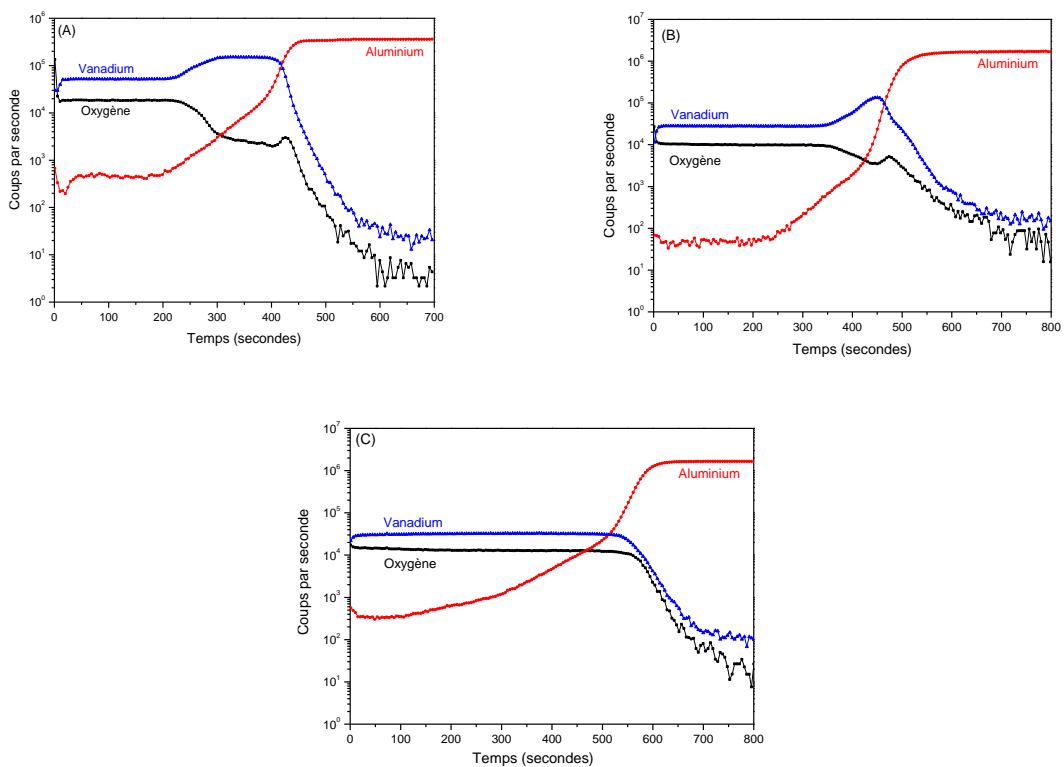


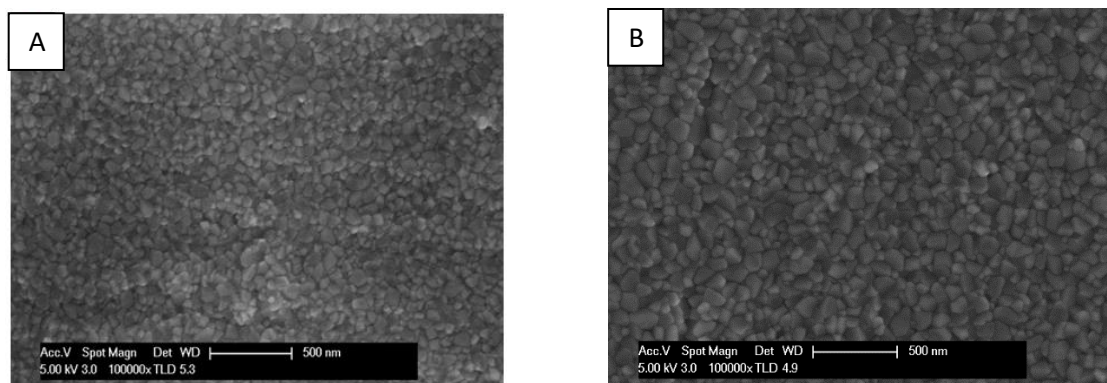
Figure III.19 : Profils de concentration SIMS obtenus sur des couches de 200 nm de vanadium déposées à 1,5 Pa sur un substrat aluminium recuit à 550 °C pendant :

(A) : 2 minutes. (B) : 3 minutes. (C) : 5 minutes

Les spectres SIMS mettent en évidence l'épaisseur de vanadium métallique non oxydé dans les films en fonction de la durée du traitement thermique. Après un recuit de 2 minutes, une importante quantité de vanadium non oxydé est toujours observée au niveau de l'interface film-substrat. Cette quantité diminue avec un recuit de 3 minutes et l'oxydation complète du film est obtenue après un recuit de 5 minutes. Pour finir cette analyse par SIMS, la diffusion de l'aluminium est observée. Pour le film recuit pendant 2 minutes, l'aluminium du substrat commence à diffuser, mais celui-ci se trouve majoritairement dans la couche résiduelle de vanadium métallique. Pour le film recuit pendant 3 minutes, la profondeur de pénétration de l'aluminium reste globalement identique au film recuit 2 minutes. En revanche, une partie de cet aluminium se trouve maintenant dans le film de VO₂. Le dernier spectre, obtenu pour un recuit de 5 minutes, montre quant à lui une diffusion marquée de l'aluminium du substrat vers le film de VO₂. Une nouvelle fois, la présence d'oxygène est observée au niveau de l'interface film-substrat provenant de l'oxydation native de l'aluminium et de la pollution de la cible. Au vu de la quantité d'oxyde formée et de la durée limite afin d'éviter la formation de V₂O₅, le temps optimal est de 3 minutes.

Pour finir cette partie, la morphologie de surface des films en fonction du temps de recuit est étudiée par MEB. Les micrographies de la figure III.20 présentent les différents résultats obtenus pour des recuits de 2, 3 et 5 minutes à 550 °C, sous air.

Les trois films minces de dioxyde de vanadium présentent une morphologie granulaire. En revanche, une différence marquée de la taille des cristallites est observée en fonction de la durée du recuit. La taille de ceux-ci augmente nettement avec l'augmentation de la durée du recuit.



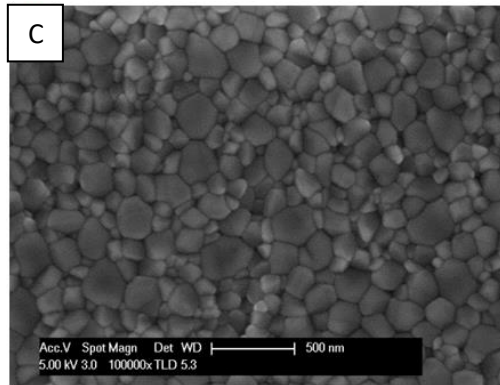


Figure III.20 : (A): Couche mince de vanadium déposée à 1.5 Pa recuit à 550 °C pendant 2 minutes, (B) : Couche mince de vanadium déposée à 1.5 Pa recuit à 550 °C pendant 3 minutes, (C) : Couche mince de vanadium déposée à 1.5 Pa recuit à 550 °C pendant 5 minutes

B4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les différents paramètres d'élaboration afin d'obtenir une couche mince de dioxyde de vanadium ayant les meilleures propriétés thermochromes possibles. Pour ce faire, nous avons commencé par la caractérisation de la couche mince de vanadium métallique avant recuit d'oxydation. Nous avons étudié l'influence de la pression sur la densité de cette dernière. Le but recherché est d'avoir une densité permettant une oxydation rapide de la couche de vanadium, tout en évitant la formation d'autres phases qui viendraient parasiter les propriétés thermochromes du dioxyde de vanadium.

Nous avons ensuite examiné différents paramètres d'élaboration et plusieurs séries d'échantillons couvrant une large gamme de pression de travail (0,3 ; 1 et 1,5 Pa) de température (520, 550 et 580°C) et de temps de recuits (2 à 8min.) ont été réalisées. Les propriétés optiques de ces films ont ensuite été analysées par spectroscopie.

Les différentes analyses réalisées montrent qu'une couche mince de vanadium déposée à une pression de travail de 1,5 Pa, recuit à 550 °C pendant 3 minutes donne les meilleurs résultats en terme de variation d'émissivité entre la phase basse et haute température (environ 20 %). Le chapitre suivant est consacré à l'amélioration des performances optiques de notre système en introduisant le dopage à l'aluminium.

B5. Références

- [1] D. Horwat, J.F. Pierson, A. Billard, “**Magnetron sputtering of NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) thin films Part II: A novel approach**”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201 (2007) p. 7060-7065
- [2] J. A. Thornton, “**High rate thick film growth**”, *Annual review of materials science*, Vol. 7 (1977) p. 239-260
- [3] Zhangli Huang, Sihai Chen, et al., “**Vanadium dioxide thin film with low phase transition temperature deposited on borosilicate glass substrate**”, *Thin Solid Films*, Vol. 519 (2011) p. 4246-4248
- [4] Zhenfei Luo, Zhiming Wu, Xiangdong Xu, Tao Wang, Yadong Jiang, “**Electrical and optical properties of nanostructured VO_x thin films prepared by direct current magnetron reactive sputtering and post-annealing in oxygen**”, *Thin Solid Films*, Vol. 519 (2011) p. 6203-6207
- [5] M. A. Mamun, K. Zhang, H. Baumgart, A. A. Almstafa, “**Evaluation of the nanomechanical properties of vanadium and native oxide vanadium thin films prepared by RF magnetron sputtering**”, *Applied Surface Science*, Vol. 359 (2015) p. 30-35
- [6] P. Villars, **Pearson’s Handbook Desk Edition : Crystallographic Data**, *ASM International(OH)*, (1991)
- [7] A. Anders, “**A structure zone diagram including plasma based deposition and ion etching**”, *Thin Solid Film*, Vol. 518 (2009) p. 4087-4090
- [8] Xiaofeng Xu, et al., “**A novel sputtering oxidation coupling (SOC) method to fabricate VO_2 thin film**”, *App. Surf. Sci.*, Vol. 256, Issue. 9 (2010) p. 2750-2753
- [9] X. Xu, X. He, G. Wang, et al., “**The study of optimal oxidation time and different temperatures for high quality VO_2 thin film based on the sputtering oxidation coupling method**”, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 257 (2011) p. 8824-8827
- [10] S. J. Jiang, C. B. Ye, M. S. R. Khan, C. G. Granqvist, “**Evolution of the thermochromism during oxidation of evaporated vanadium films**”, *App. Optics* Vol. 30, (1991) p. 847-851
- [11] M. Gurvitch, S. Luryi, A. Shabalov, et al., “ **VO_2 films with strong semiconductor to metal phase transition prepared by the precursor oxidation process**”, *J. Appl. Phys.* Vol. 102 (2007) p. 033504
- [12] C. Ba. S. T. Bah, M. D’auteuil, P. V. Ashrit, R. Vallée, “**Fabrication of high-quality VO_2 thin films by ion-assisted dual ac magnetron sputtering**”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* Vol. 5 (2013) p. 12520-12525
- [13] J. Yoon, C. Park, S. Park, B. S. Mun, H. Ju, “**Correlation between surface morphology and electrical properties of VO_2 films grow by different thermal oxidation method**”, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 353 (2015) p. 1082-1086
- [14] Y. X. Ji, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, M. Boman, “**Thermochromic VO_2 films by thermal oxidation of vanadium in SO_2** ”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Vol. 144 (2016) p. 713-716
- [15] L. Zhenfei, Z. Xun, Y. Dawai, et al., “**Effects of thickness on the nanocrystalline structure and semiconductor-metal transition characteristics of vanadium dioxide thin films**”, *Thin Solid Films*, Vol. 550 (2014) p. 227-232
- [16] Haiyang Wang, Weiwei He, Guoliang Yuan, et al., “**Large change of visible transmittance with VO_2 phase transition in VO_2/TiO_2 polycrystalline films**”, *Thin Solid Films* Vol. 540 (2013) p. 168-172
- [17] F. Guinneton, et al., “**Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure**”, *Thin Solid Films* Vol. 446 (2004) p. 287-295
- [18] M. Nazemiyani and Y. S. Jalili, “**Record low temperature Mo doped V_2O_5 thermochromic thin films for optoelectronic applications**”, *AIP Advances* Vol. 3 (2013) p. 112103

Chapitre IV : Amélioration des propriétés optiques avec un dopage à l'aluminium : diminution de la température du fluide caloporteur

Ce chapitre est dédié à l'amélioration des propriétés optiques des films minces de dioxyde de vanadium. Nous allons étudier l'influence du dopage par un élément de valence +III comme l'aluminium, dans l'objectif d'augmenter la variation d'émissivité ($\Delta\varepsilon$) entre la phase basse et haute température. Nous souhaitons doubler le $\Delta\varepsilon$ du VO₂ que nous avons optimisé dans le chapitre précédent pour parvenir à 40 % et ainsi former une couche thermochrome suffisamment performante pour éviter la surchauffe du fluide caloporteur.

Une première partie sera consacrée à l'influence des paramètres de dépôt sur la structure et la morphologie des films de VO₂ dopés Al, l'objectif étant de réaliser des couches minces avec un dopage aluminium tout en conservant l'effet thermochrome. Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons à l'influence de l'aluminium sur les propriétés optiques des films minces. Dans un troisième paragraphe, nous présenterons les résultats obtenus par Viessmann lors du transfert à l'échelle industrielle du procédé d'élaboration des films dopés Al.

IVA. Etude des paramètres de dépôt

A1. Elaboration : co-pulvérisation vanadium-aluminium

Pour élaborer nos films minces de dioxyde de vanadium dopés avec de l'aluminium, nous avons utilisé la co-pulvérisation cathodique magnétron. Pour ce faire, nous disposons d'un réacteur avec deux cathodes magnétron permettant de pulvériser simultanément les deux cibles de vanadium et d'aluminium. Comme décrit sur la figure IV.1, la cible de vanadium est reliée à un générateur DC pulsé et les paramètres de dépôt sont les mêmes que dans le chapitre précédent (intensité : 1 A / fréquence : 50 kHz / temps off : 5 μ s / distance : 55 mm). La cible d'aluminium est, quant à elle, reliée à un générateur de courant continu permettant la pulvérisation à de plus faibles intensités (de 0,03 à 0,3 A). Le débit d'argon est maintenu à 100 sccm, ce qui nous permet de travailler à la pression totale de 1,5 Pa.

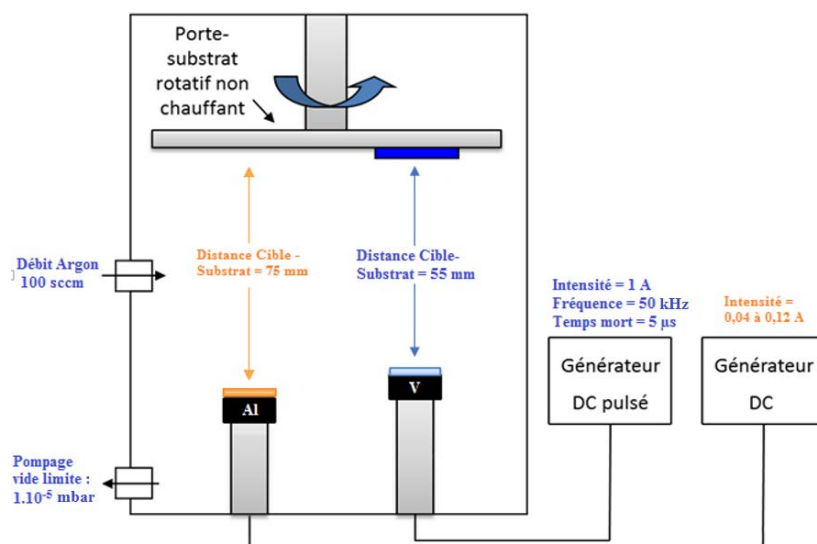


Figure IV.1 : Schéma de la machine de pulvérisation cathodique en mode co-pulvérisation

A2. Variation de la teneur en aluminium des films minces

Pour débiter cette étude, nous devons connaître les paramètres à mettre en place dans l'enceinte afin d'atteindre le dopage en aluminium souhaité. La première série de couches minces ont été déposées avec une distance cible-substrat, pour la cible de vanadium de 55 mm et de 75 mm pour la cible d'aluminium. Les dépôts d'aluminium ont été réalisés avec une intensité variant de 0,1 à 0,3 A avec une durée fixe d'une heure dans le but d'obtenir une couche d'environ 1 μm d'épaisseur. Cette épaisseur permet d'effectuer les études de composition EDS sans être gêné par le substrat. Habituellement, les dépôts sont réalisés sur un substrat d'aluminium mais afin de pouvoir quantifier cet élément dans le film, certains des dépôts sont effectués sur un substrat de silicium. La figure IV.2 illustre les compositions (en % atomique) obtenues par EDS des éléments métalliques présents dans nos couches minces.

On remarque que la quantité d'aluminium présente dans le film varie de façon quasi linéaire avec l'intensité appliquée sur la cible d'aluminium. Le but étant de trouver une quantité permettant d'améliorer la variation d'émissivité du système sans dégrader les propriétés d'absorption de ce dernier.

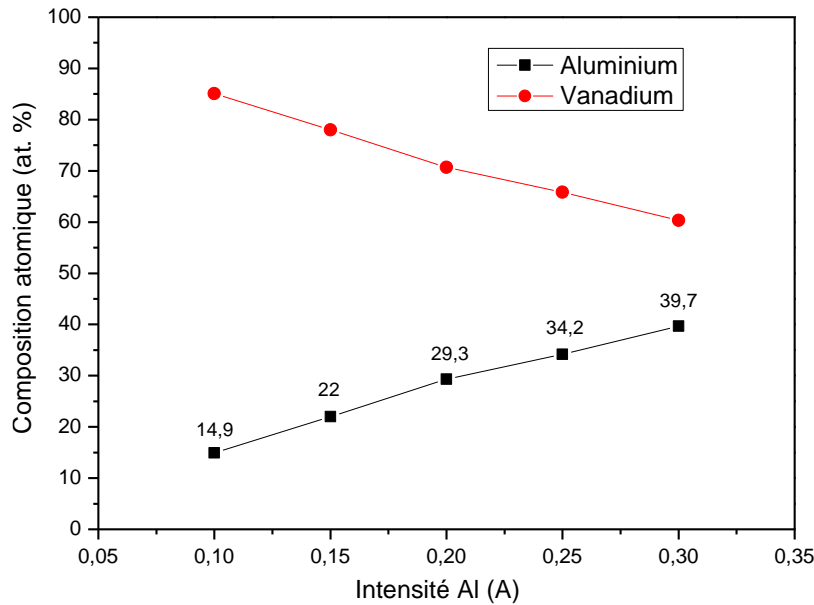


Figure IV.2 : Variation de la composition des films métalliques V-Al en fonction de l'intensité appliquée sur la cible d'aluminium (Cible V : 55 mm, 1 A ; Cible Al : 75 mm)

Ces conditions de dépôt entraînent la formation de film avec une composition d'aluminium relativement importante. Une diminution du courant en deçà de 0,04 A conduirait à une non linéarité dans la composition en aluminium car le plasma n'est plus stable pour de telles valeurs de courant. C'est pourquoi, la solution choisie est d'augmenter la distance cible Al substrat à 90 mm.

Une seconde série de couches minces a donc été effectuée avec comme paramètres : une distance cible-substrat pour la cible de vanadium de 55 mm, et de 90 mm pour la cible d'aluminium. L'intensité sur la cible de vanadium est fixée à 1 Ampère (comme précédemment) et celle appliquée sur la cible d'aluminium est variable. Une nouvelle fois, des dépôts d'une heure sont réalisés sur substrat de silicium afin de vérifier l'évolution de la composition.

La figure IV.3 présente la variation de l'épaisseur (ordonnée de droite) et de la quantité d'aluminium au sein de la couche mince (ordonnée de gauche) en fonction de l'intensité appliquée sur la cible d'aluminium dans ces nouvelles conditions opératoires.

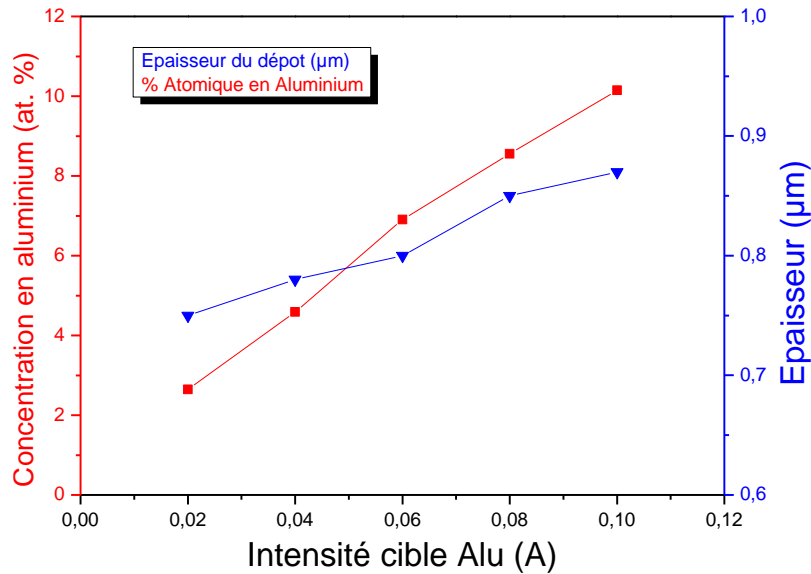


Figure IV.3 : Variation de l'épaisseur et de la quantité d'aluminium au sein des films métalliques V-Al en fonction de l'intensité appliquée sur la cible d'aluminium (Cible V : 55 mm, 1 A ; Cible Al : 90 mm)

La quantité d'aluminium au sein de la couche continue d'augmenter linéairement avec l'intensité appliquée sur la cible d'aluminium. A cela s'ajoute une augmentation linéaire de l'épaisseur des films avec l'augmentation de l'intensité (la quantité de vanadium pulvérisée reste identique dans tous les dépôts, mais la quantité d'aluminium augmente).

La vitesse de croissance d'une couche mince en pulvérisation cathodique est proportionnelle à l'inverse du carré de la distance cible-substrat (en $1/d^2$). L'augmentation de la distance de 75 à 90 mm devrait donc amener une diminution de la quantité d'aluminium d'un facteur η égal à $\eta = \frac{75^2}{90^2} = 0,69$. La figure IV.2 a montré que pour une intensité cible de 0,1 A, la teneur en aluminium des films est de 14,9 % at. lorsque la distance cible substrat est de 75 mm. Ainsi, une concentration d'aluminium de 10,3 % at. (i.e., $14,9 * 0,69$) est attendue pour les films élaborés avec 0,1 A pour une distance de 90 mm. Les résultats présentés sur la figure IV.3 sont en parfait accord avec l'extrapolation précédente puisque pour une intensité cible de 0,1 A et avec une distance cible-substrat de 90 mm, la teneur en aluminium des films est de 10,1 % at.

En conclusion, à condition d'éloigner la cible d'aluminium, l'élaboration par co-pulvérisation permet d'obtenir des couches minces de vanadium dopées aluminium dans une gamme 0-12% at. Ces valeurs seront donc utilisées dans le reste de ce chapitre traitant de l'amélioration des propriétés optiques par dopage du vanadium avec de l'aluminium.

A.3 Variation de la teneur en aluminium des films minces

Une fois les paramètres de dépôt établis, nous nous sommes intéressés à la structure cristalline des couches de vanadium dopées. Les dépôts ont été étudiés par DRX en fonction de leur teneur en aluminium. Le but de cette étude est de vérifier si nous pouvons déceler la présence d'aluminium métallique dans nos films, ce qui signifierait que celui-ci n'est pas dissout de manière homogène dans le vanadium. La figure IV.4 montre les différents diffractogrammes obtenus.

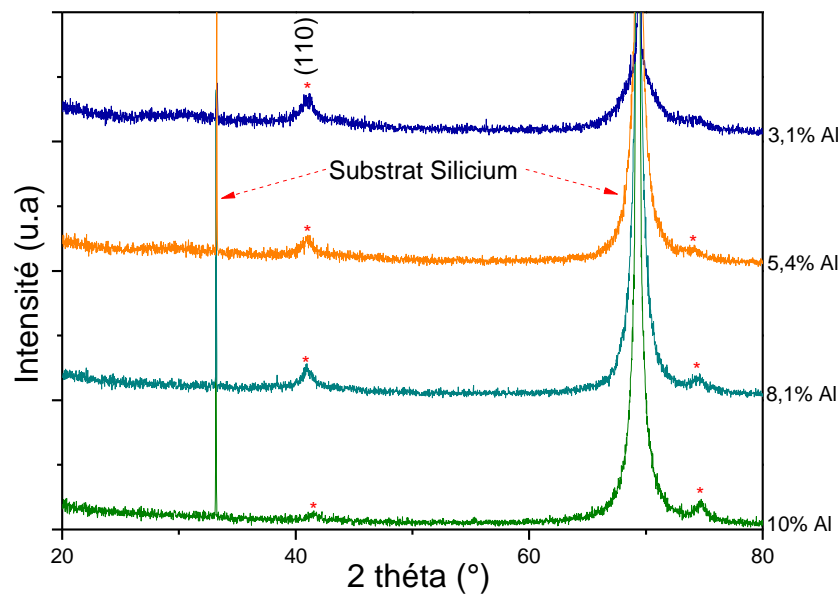


Figure IV.4 : Diffractogrammes de couches minces de vanadium déposées sur silicium en fonction de la quantité d'aluminium

La diffraction des rayons X ne révèle pas de trace d'aluminium ou de composés intermétalliques Al-V. Seuls les pics du substrat de silicium et les pics du vanadium (nano-cristallisé) sont observés. Nous pouvons supposer que l'aluminium n'a pas formé d'agrégat au cours de l'élaboration de la couche et qu'il est dissout dans la matrice cubique centrée de vanadium. Ce résultat est en accord avec le diagramme de phases du système Al-V où il apparaît que la solubilité d'aluminium dans le vanadium est de l'ordre de 40 % at. à température ambiante [1]. La figure IV.4 montre également que l'introduction d'aluminium dans le vanadium induit une diminution progressive de l'intensité du pic de diffraction (110) de la phase CC du vanadium, traduisant une diminution de la cristallinité des revêtements.

A.4 Propriétés électriques en fonction de la quantité d'aluminium

Afin de déterminer la résistivité électrique des films, les mesures d'épaisseur de dépôts ont été réalisées à partir de micrographies en section transverse obtenues à l'aide d'un MEB. Les films ont été déposés sur un substrat isolant (verre ou silicium) afin d'éviter toute fuite du courant par le substrat.

Une fois l'épaisseur connue, les propriétés électriques sont mesurées à l'aide d'un montage « quatre pointes » avec les contacts alignés. L'intensité appliquée sur les films est fixée à 50 mA. La figure IV.5 présente les valeurs de résistivité obtenues en fonction de la quantité d'aluminium dans les couches minces. (Remarque : les mesures données sont des moyennes de cinq points pris aléatoirement sur les couches minces).

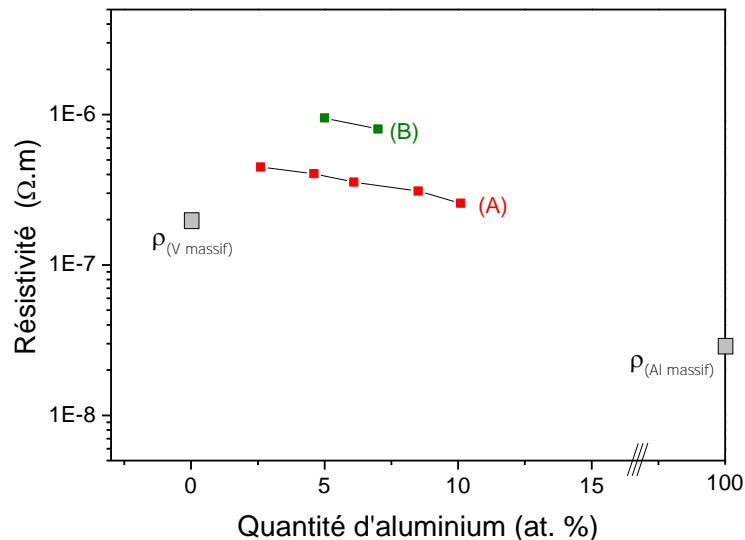


Figure IV.5 : (A) : Résistivité des couches minces de vanadium en fonction du dopage par l'aluminium
(B) : Résistivité obtenue par B. Stolecki sur des films minces V-Al [2]

Les valeurs de résistivité sont dans la gamme 10^{-7} Ω.m, ce qui est proche des valeurs théoriques (résistivité du vanadium = 2×10^{-7} Ω.m, résistivité de l'aluminium = 2.8×10^{-8} Ω.m) [3] [4]. Toutefois, des valeurs légèrement supérieures aux valeurs théoriques sont obtenues, celles-ci s'expliquent par la présence de défauts dans les couches minces (microfissures, porosité), à cela vient s'ajouter le caractère nano-cristallisé des films. Néanmoins les valeurs de résistivité de nos films à peine deux fois supérieures à celle du vanadium massif démontrent la très bonne qualité de nos films et leur faible taux de contamination par d'autres éléments comme l'oxygène par exemple.

A.5 Etude de la variation de la morphologie

Les morphologies de surface des couches de vanadium avec un dopage de 0, 10 et 30 % atomique d'aluminium déposées sur substrat d'aluminium ont été étudiées par MEB. Les micrographies ultra haute résolution (UHR) sont présentées dans les figures suivantes (figures IV.6-7-8).

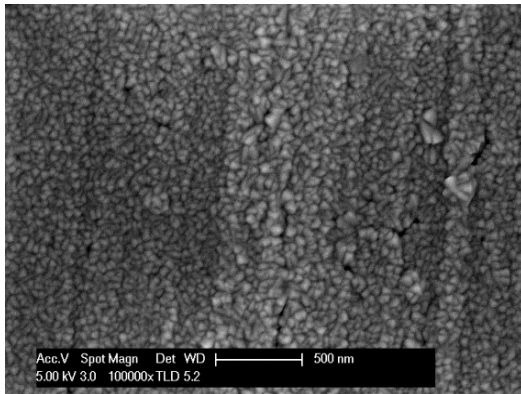


Figure IV.6 : Couche mince de vanadium sans aluminium déposée à 1,5 Pa sur aluminium sans traitement thermique

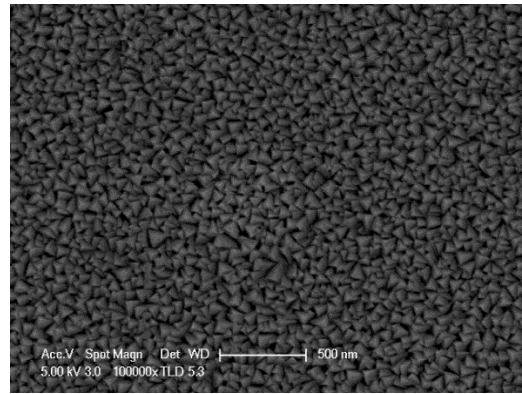


Figure IV.7 : Couche mince de vanadium dopée avec 10 % aluminium déposée à 1,5 Pa sur aluminium sans traitement thermique

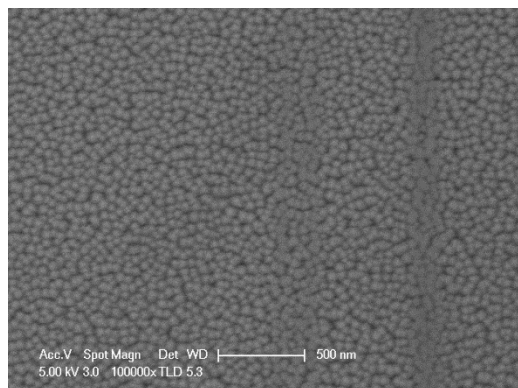


Figure IV.8 : Couche mince de vanadium dopée avec 30 % aluminium déposée à 1,5 Pa sur aluminium sans traitement thermique

Les micrographies précédentes montrent des grains de taille allant de 30 à 50 nanomètres. Ces résultats confirment ceux obtenus par diffraction des rayons X, où nous observons des pics du vanadium de très faible intensité avec une largeur à mi-hauteur très importante indiquant une faible cristallinité du système. Une forte différence de morphologie apparaît en fonction de la quantité d'aluminium dans les films. En effet, le film sans dopage présente de petits grains apparemment facettés et, lorsque la teneur en aluminium est de 10 % at., la morphologie change et présente clairement des grains pyramidaux. Pour finir, lorsque la quantité d'aluminium est

augmentée de manière importante jusqu'à 30 % at., une forte modification de la morphologie est observée puisque les grains deviennent sphériques.

Nous avons également réalisé une section transverse d'un film dopé 10 % Al (figure IV.9). Ce film a été réalisé avec une épaisseur importante afin de permettre la bonne visualisation de la microstructure. Pour une pression de travail importante (dans notre cas 1,5 Pa), le type de microstructure colonnaire était prévisible (diagramme de Thornton [5] [6]).

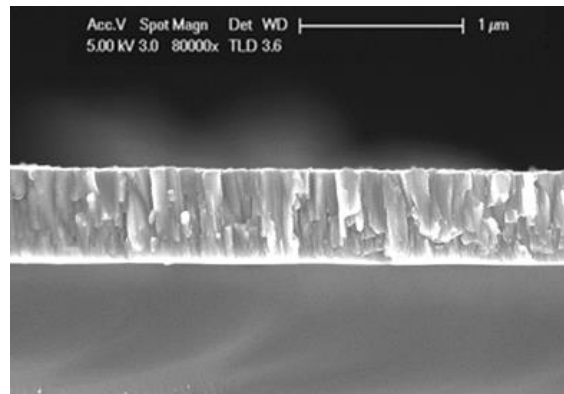


Figure IV.9 : Micrographie en section transverse d'une couche mince de vanadium dopée 10 % at. aluminium déposée sur un substrat de silicium

IVB. Etude des propriétés optiques avec traitement thermique

B1. Influence de la quantité de dopant sur la structure cristalline des films minces de dioxyde de vanadium

Dans cette deuxième partie, nous présentons le recuit d'oxydation – cristallisation des films de vanadium dopés à l'aluminium et élaborés selon le processus décrit dans le chapitre précédent : dépôt de 150-160 nm d'un alliage métallique V-Al suivi d'un recuit de 3 minutes dans un four à 550 °C sous air. Une fois le recuit effectué, les films de dioxyde de vanadium dopés aluminium sont étudiés par diffraction des rayons X. La figure IV.10 présente les résultats obtenus pour des films de dioxyde de vanadium contenant de 0 à 12 % at. d'aluminium.

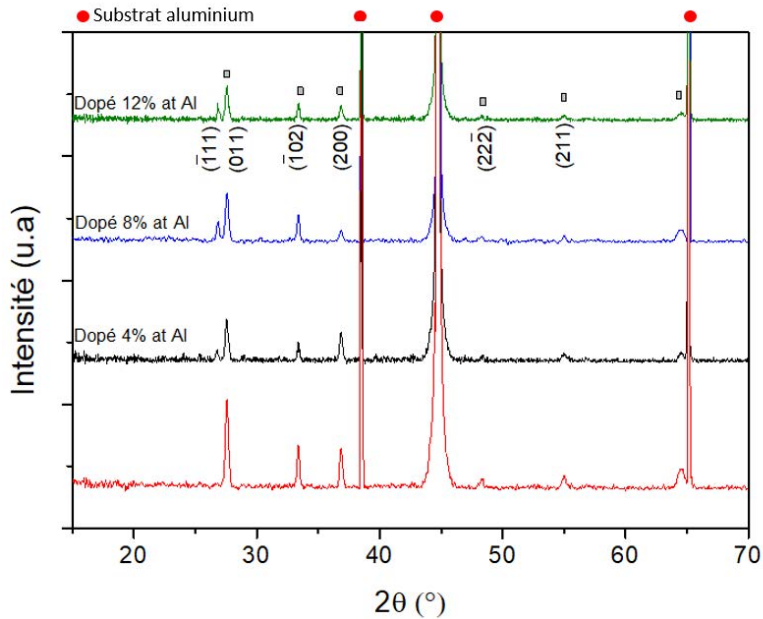


Figure IV.10 : Diffractogrammes des couches de dioxyde de vanadium en fonction de la quantité d'aluminium dans la couche avant recuit

Comme le montre la figure précédente, après 180 secondes de recuit, les échantillons présentent des diffractogrammes des rayons X très bien définis. Des pics de diffraction sont mesurés à $2\theta = 26,6 ; 27,8 ; 33,4 ; 37,1 ; 48,8$ et $55,5^\circ$, ce qui confirme la cristallisation des échantillons. Ces pics peuvent être attribués à la phase monoclinique M1 ou M2 du dioxyde de vanadium VO_2 . Les deux pics supplémentaires apparaissant aux angles $2\theta = 38,6^\circ$ et $44,7^\circ$ coïncident avec la diffraction de plans (111) et (200) du substrat d'aluminium (CFC). Il n'y a pas de pics supplémentaires dus à d'autres oxydes de vanadium ou à la couche métallique initiale, ce qui confirme une nouvelle fois que le traitement thermique appliqué permet d'obtenir des couches de dioxyde de vanadium pures. Les diffractogrammes des films minces non dopés et dopés sont très similaires en termes de nombre de pics et de positions à l'exception de la zone aux alentours de 27° . La présence d'un seul pic de diffraction se situant à $27,8^\circ$ est observée. Ce diffractogramme permet de confirmer la présence de VO_2 monoclinique M1. En revanche, lorsque de l'aluminium est ajouté dans le système, l'apparition d'un second pic de diffraction à $26,6^\circ$ est observée. Cette différence vient de la formation d'une nouvelle phase indexée VO_2 monoclinique M2. Cette modification de la structure cristalline, lorsque de l'aluminium est ajouté dans le système, est connue [7] [8]. Elle est également observée avec d'autres éléments appelés M2 formeurs [9] [10] [11]. Cette modification de structure a pour origine la substitution d'atomes de vanadium par des atomes d'aluminium, entraînant une modification des angles dans la structure « zigzag » et menant à la formation de cette nouvelle phase [12].

En conclusion, l'ajout d'aluminium dans notre couche n'affecte pas la présence du dioxyde de vanadium monoclinique mais entraîne la formation d'une phase M2. Dans le chapitre V, nous compléterons l'effet de la présence d'aluminium sur la structure des films de VO₂ en utilisant d'autres techniques comme la microscopie électronique en transmission ou la spectrométrie Raman. Nous verrons par la suite que la présence de cette phase M2 se traduit par une forte augmentation de la variation d'émissivité.

B2. Profil de concentration SIMS, augmentation et homogénéisation de la quantité d'aluminium dans les couches minces

Les profils de concentration en vanadium, aluminium et oxygène ont été analysés par SIMS sur un film non dopé ainsi que sur un film contenant 8 % at. d'aluminium. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.11. Ils montrent qu'après un recuit d'oxydation, sous air, de 180 secondes, une oxydation complète des films est réalisée (absence de trace de vanadium métallique au niveau de l'interface couche mince/substrat). Cette différence avec les profils SIMS obtenus précédemment est due au fait que nous avons diminué l'épaisseur des films afin de les ajuster au mieux avec le recuit d'oxydation.

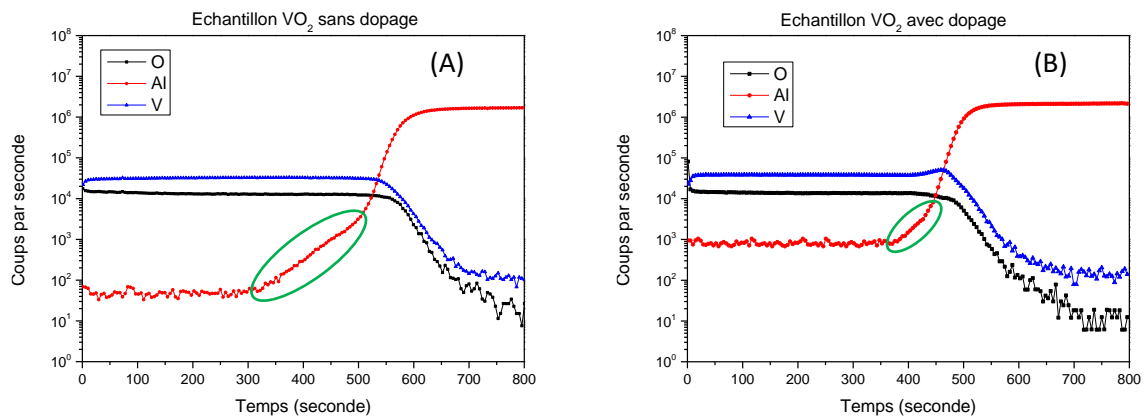


Figure IV.11 : Profils SIMS de films à base de VO₂ (A) : échantillon de VO₂ non dopé, (B) : échantillon de VO₂ dopé 8 %at

Le profil de concentration du film mince de dioxyde de vanadium pur (sans dopage Al) montre une quantité d'oxygène constante dans le film ainsi que la présence d'aluminium qui a diffusé au sein de la couche de vanadium, dans la région proche de l'interface (ellipse verte).

La couche mince de dioxyde de vanadium dopée à l'aluminium montre également une oxydation complète et homogène donc pas de perturbation de la diffusion de l'oxygène par la présence d'aluminium. En revanche, le profil de concentration de l'aluminium montre logiquement une teneur en aluminium plus importante dans le film. Sa répartition est constante sur toute l'épaisseur du film, et cette fois la diffusion de l'aluminium du substrat peut être considérée comme quasiment négligeable.

B3. Optimisation des propriétés optiques

Après avoir mis en évidence la présence de dioxyde de vanadium monoclinique dans les dépôts dopés et traités thermiquement, leurs propriétés optiques ont été étudiées. Nous avons réalisé une étude de la réflectance par spectroscopie infrarouge. L'émissivité des échantillons est ensuite calculée en utilisant la méthode décrite dans le chapitre II. La figure IV.12 présente les valeurs d'émissivité calculées pour des échantillons de vanadium dopés par 0 ; 2,6 ; 4,6 ; 6,1 ; 8,0 ; 10,1 et 12 % at. d'aluminium et recuits 3 minutes à 550 °C, sous air.

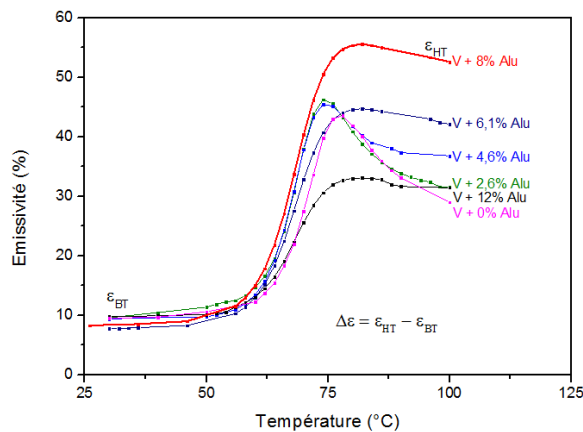


Figure IV.12 : Evolution de l'émissivité (à 8 μm) en phase de montée en température en fonction de la teneur en aluminium

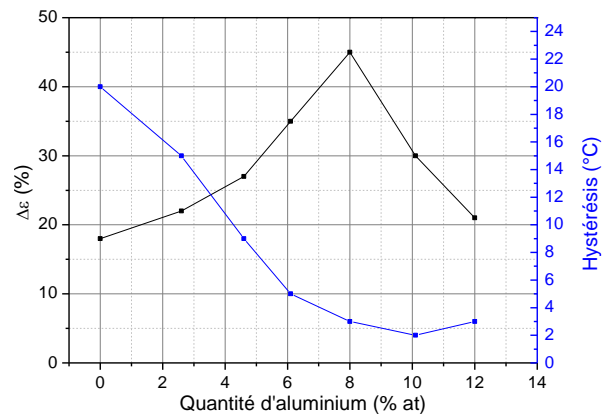


Figure IV.13 : En noir : évolution de la variation d'émissivité entre la phase basse et haute température, en bleu : évolution de la largeur de l'hystérésis en fonction de la teneur en aluminium

Ces mesures d'émissivité infrarouge en fonction de la température mettent en évidence 3 résultats importants :

- toutes les couches de dioxyde de vanadium dopées jusqu'à 12% conservent leurs propriétés thermochromes. Quelle que soit la quantité d'aluminium, nous conservons une très faible

émissivité à basse température (inférieure à 10 %) et nous obtenons une émissivité bien plus élevée lorsque la température passe au-delà de 70 °C,

- nous notons une forte influence du dopage sur les propriétés optiques. La figure IV.13 résume les valeurs d'émissivité calculées (en fonction de la température) des couches de dioxyde de vanadium obtenues en fonction du dopage. La couche sans dopage présente un effet thermochrome avec une variation de son émissivité d'environ 18 % (entre 30 et 100 °C). Lorsqu'un dopage avec de l'aluminium est réalisé, une augmentation de la variation d'émissivité $\Delta\epsilon$ est obtenue. Cette augmentation se poursuit jusqu'à atteindre un optimum pour 8 % at. d'aluminium. La couche présente alors une variation d'émissivité entre la phase basse et haute température de plus de 40 %. Si la teneur en aluminium devient trop importante, une diminution des propriétés optiques est alors observée [13],

- une hystérésis de presque 20 °C est obtenue pour la couche de dioxyde de vanadium sans dopage, alors que la couche avec un dopage à 8 % présente quant à elle, une hystérésis de seulement 3 °C [14] [15] [16].

Concernant l'absorption solaire de la couche thermochrome. La figure IV.14 présente les différentes courbes de réflexion obtenues dans la gamme de longueur d'onde 250 – 2500 nm (UV-VIS-PIR du spectre solaire) en fonction de la quantité d'aluminium introduite dans le film.

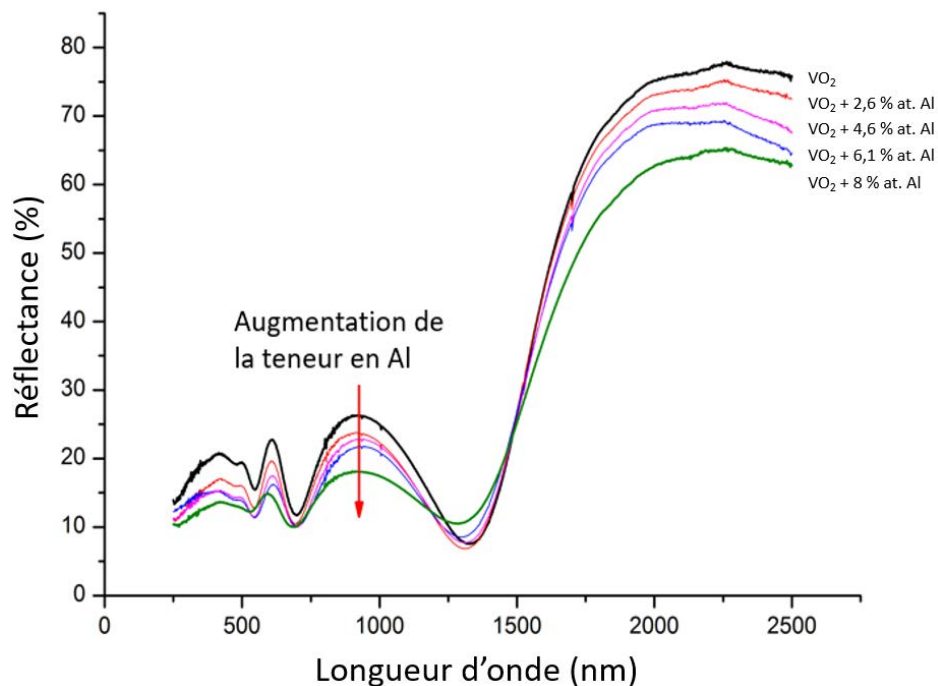


Figure IV.14 : Evolution de la réflexion dans l'UV-Visible en fonction de la quantité d'aluminium introduite dans le film de vanadium avant recuit.

L'étude des propriétés optiques dans le visible met en évidence une forte influence de l'aluminium sur les propriétés optiques finales de la couche thermochrome. En effet, lorsque l'on calcule l'absorption solaire $\alpha(s)$ de la couche sélective, on trouve une valeur de 77 % pour un film ne contenant pas d'aluminium. L'absorption croît progressivement avec l'augmentation de la quantité d'aluminium pour atteindre une valeur de 83 % lorsque la couche contient 8 % at. d'aluminium. Cette amélioration de l'absorption solaire peut s'expliquer de deux manières :

- la première étant que la phase $\text{VO}_2(\text{M2})$ présente de meilleures propriétés optiques dans l'UV-Visible.
- la seconde est la formation d'alumine avec l'augmentation de la quantité d'aluminium introduite. Une partie de l'aluminium n'irait pas en substitution du vanadium mais formerait des grains d'oxyde d'aluminium. Ce dernier présente de très bonnes propriétés anti réfléchives, ce qui permet d'expliquer l'augmentation de l'absorption solaire $\alpha(s)$.

Ces différentes observations : augmentation de la variation de l'émissivité, augmentation de l'absorption solaire due à la formation d'alumine seront étudiées en détail dans le chapitre suivant.

Le dopage optimal, afin d'obtenir les meilleures propriétés optiques, a été déterminé à 8 % atomique d'aluminium dans la couche de vanadium métallique avant recuit. Les films ainsi obtenus présentent une émissivité basse température inférieure à 10 % avec une absorption de 83 % et également une transition thermochrome marquée avec une variation d'émissivité de l'ordre de 40 %.

IVC. Scaling up : Production industrielle

Dans le laboratoire, les échantillons sont de faible taille (2x2 cm²). Il est donc facile d'obtenir des couches homogènes, tant au niveau de la composition que lors du processus d'oxydation. La production industrielle se fait quant à elle, avec une machine déposant la couche sur une bobine d'aluminium de 1 mètre de large sur 800 mètres de long et 0,4 mm d'épaisseur.

Cette étape a demandé beaucoup de travail à la société Viessmann, afin d'obtenir une couche homogène avec la bonne stœchiométrie sur de telle dimension, ne fut pas chose aisée. Après la

première thèse Cifre d'Alan Corvisier, la recherche en laboratoire s'est reportée sur l'oxydation de couche métallique car les autres procédés de fabrication n'ont pas permis le passage à l'étape industrielle. Néanmoins, plusieurs mois de travail ont été nécessaires au partenaire industriel afin d'obtenir une couche thermochrome homogène. Ce dernier a dû investir dans un four à sustentation et modifier légèrement les différents paramètres du recuit. Après de nombreux essais, cette étape fut accomplie avec succès. La couche de dioxyde de vanadium est à ce jour produite à une cadence de 120 m²/h. Cette troisième partie du chapitre est consacrée à l'étude de la couche réalisée par le partenaire industriel. Les propriétés structurales, optiques ainsi que la morphologie et la composition des films ont été étudiées afin de vérifier que la couche thermochrome produite par Viessmann était conforme à celle mise au point à l'IJL.

C1. Propriétés structurales des films minces industriels

La caractérisation du produit industriel est réalisée sur des échantillons prélevés au centre des panneaux solaires. La figure IV.15 présente le diffractogramme des rayons X obtenu pour une couche mince de dioxyde de vanadium dopée avec 8 % at. d'aluminium produite industriellement.

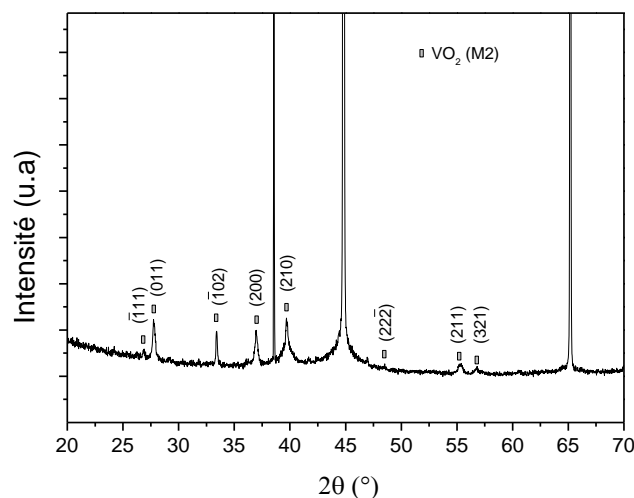


Figure IV.15 : Diffractogramme des rayons X obtenu pour un échantillon de la couche produite industriellement

Le diffractogramme présenté ci-dessus confirme que la couche produite par l'industriel est bien du dioxyde de vanadium monoclinique cristallisé similaire aux échantillons étudiés au laboratoire. Il n'y a pas de trace de phase parasite (exemple : V₂O₅), ce qui témoigne de la maîtrise du procédé d'oxydation par l'industriel et vient confirmer que le processus d'oxydation est maîtrisé.

C2. Profil de concentration SIMS : quantité d'aluminium constante dans le film

Nous nous sommes ensuite intéressés au profil de concentration des éléments de la couche thermochrome industrielle. Le but est de s'assurer que nous avons une quantité d'aluminium homogène dans la couche. Cette étude, par spectrométrie de masse des ions secondaires, a également pour but de vérifier que la couche de vanadium métallique est correctement oxydée au cours du recuit. La figure IV.16 présente le profil de concentration SIMS de l'échantillon précédent. Les éléments étudiés sont : le vanadium, l'aluminium et l'oxygène.

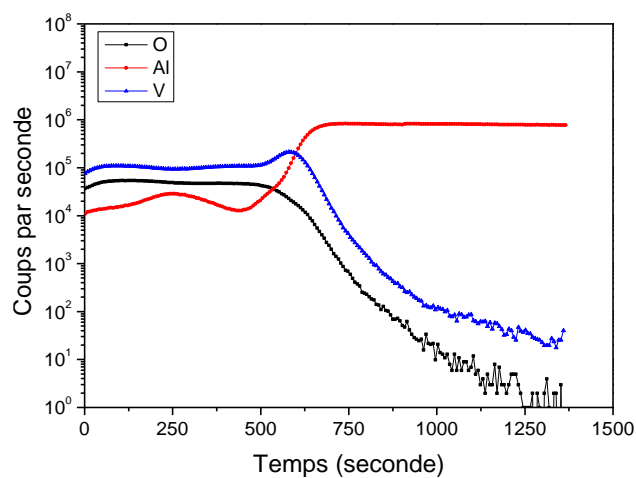


Figure IV.16 : Profils de concentration d'un échantillon de VO₂ prélevé sur un panneau solaire produit industriellement

On remarque sur la figure précédente que la quantité d'aluminium est quasi homogène sur toute l'épaisseur de la couche de dioxyde de vanadium. La « vaguelette » formée par le signal de l'aluminium au milieu du film provient de la géométrie de la machine de dépôt industrielle. En effet, cette dernière est composée de trois magnétons équipés respectivement d'une cible de vanadium, puis d'aluminium et enfin de vanadium. Les différents plasmas sont orientés de sorte que le substrat soit au niveau de l'intersection des trois cônes de pulvérisation. Le profil de concentration présenté précédemment montre que l'orientation des deux cibles de vanadium n'est pas parfaite. Suite à notre remarque, des essais ont été réalisés par la société Viessmann afin de corriger le problème. Depuis, les propriétés de la couche ont été améliorées mais la géométrie de la machine ne permet pas de faire mieux à l'heure actuelle et nous étudions actuellement la possibilité d'utiliser une cible d'alliage V/Al.

La présence d'un pic de vanadium métallique est observée au niveau de l'interface entre le substrat d'aluminium et la couche de VO₂. Ce pic montre que l'oxydation de la couche n'est pas totale après le recuit dans le four industriel. Cette dernière constatation n'a pas d'impact important sur le bon fonctionnement du système, car les propriétés optiques obtenues restent dans la gamme recherchée (cf. chap. 4 partie C4).

C3. Morphologie des films élaborés à partir de la machine industrielle

La caractérisation de la couche thermochrome produite industriellement a ensuite été faite par microscopie électronique à balayage. Cette étape, nous a permis de visualiser plus en détail la surface des films à la fin du cycle de production. La figure IV.17.A présente une vue à faible grossissement de la surface de film de dioxyde de vanadium sur le substrat d'aluminium. La figure IV.17.B présente, quant à elle, la morphologie des grains de dioxyde de vanadium.

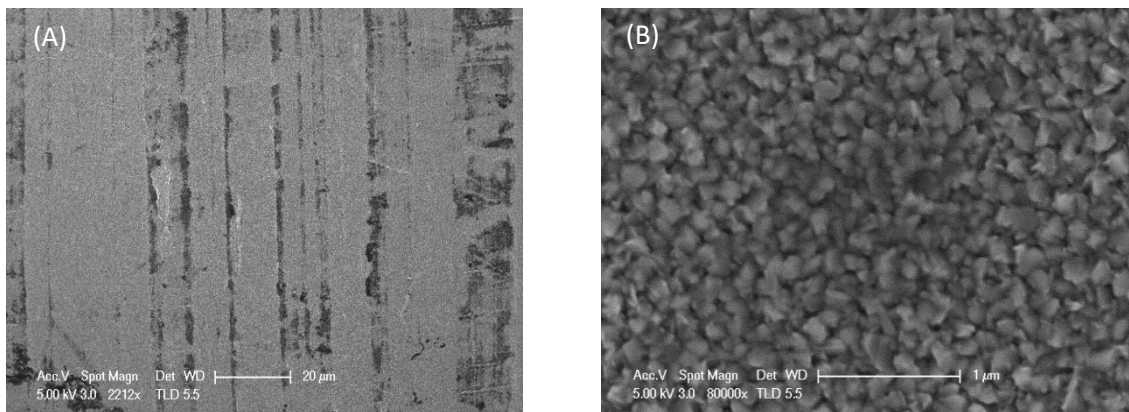


Figure IV.17 : Micrographie de la couche de VO₂ industrielle à deux grossissements différents

La figure de gauche met en évidence l'absence de défauts importants apparents sur la couche de dioxyde de vanadium. L'absence de fissures, de trous dans le film montre la bonne qualité de ce dernier. Les traces de laminage, présentes sur le substrat d'aluminium, entraînent une légère variation de la taille de grains, dans les zones sans relief, ces derniers sont légèrement plus gros.

La figure de droite montre que les grains de dioxyde de vanadium ont une taille de l'ordre d'une centaine de nanomètres avec une forme différente de celle observée sur les couches élaborées en laboratoire qui présentaient une morphologie de type pyramidale. Ici, les grains sont orientés aléatoirement et ne présentent donc pas de morphologie particulière. Cette différence vient

probablement de la vitesse de dépôt qui est bien plus élevée dans la machine industrielle (en raison du rendement nécessaire à la rentabilité de la machine, qui est de 100 mètres par heure, ce qui donne une vitesse de dépôt d'environ 200 nm par minute) mais également des conditions de recuit d'oxydation. Globalement, cette étude de surface nous a permis de montrer que la couche industrielle ne présente pas de défaut majeur, elle est dense et sans porosité.

C4 : Etude des propriétés optiques : FTIR et caméra thermique

Dans la dernière partie consacrée à la caractérisation de la couche thermochrome produite par le partenaire industriel, nous allons nous intéresser à ses propriétés optiques. Pour rappel, Viessmann a calculé que pour être efficace la couche sélective thermochrome doit présenter une émissivité à basse température inférieure à 8 % et une émissivité à haute température supérieure à 40 %. Les propriétés optiques sont mesurées à l'aide de deux techniques complémentaires : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la caméra thermique.

Un échantillon de panneau solaire a été soumis à une montée en température de 30 à 150 °C. Sa réflectance est mesurée par pas de 2 °C, et son émissivité en fonction de la température est calculée. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.18.

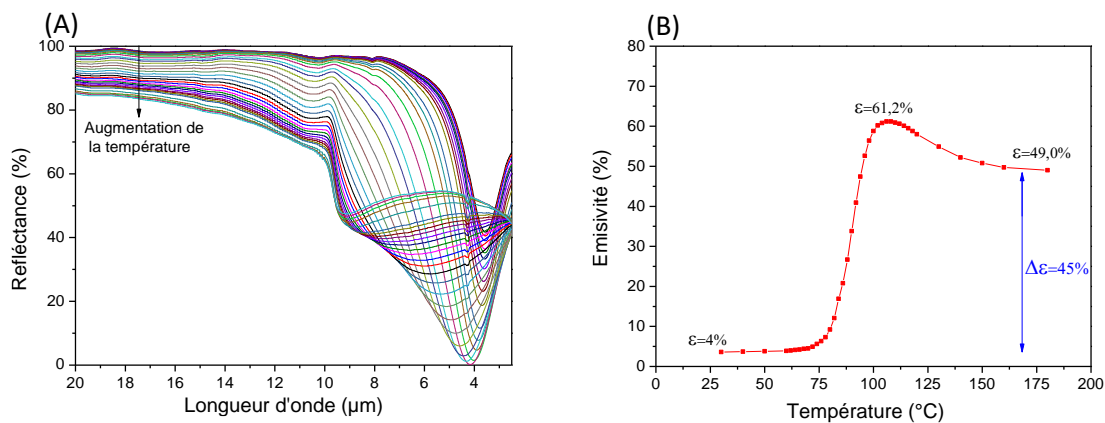


Figure IV.18 : Caractérisation par FTIR d'un échantillon industriel (A) Mesure de la réflectance en fonction de la longueur d'onde à différentes températures (B) Emissivité calculée en fonction de la température à 8 µm

A basse température, l'échantillon présente une émissivité proche de 4 % et augmente brutalement vers 80 °C. L'échantillon présente une émissivité haute température de l'ordre de 50 %. Le switch d'émissivité positif est de l'ordre de 45 %. Par conséquent, la couche de

dioxyde de vanadium industrielle présente des propriétés optiques excellentes et respecte le cahier des charges demandé par Viessmann.

Pour caractériser au mieux, le fonctionnement de la couche thermochrome, nous avons placé des échantillons au banc solaire. Afin de reproduire l'exposition solaire réelle, les films sont placés devant une lampe reproduisant le spectre solaire et la température infrarouge est mesurée à l'aide d'une caméra thermique. Un corps noir, dont l'émissivité est connue, est placé à côté des échantillons et servira de référence pour la température. La figure IV.19 présente la courbe de température infrarouge (température de la couche de VO₂) en fonction de la température réelle (température du corps noir). Le calcul de la pente, de part et d'autre de la transition métal-isolant, permet de déterminer l'émissivité de la couche de dioxyde de vanadium.

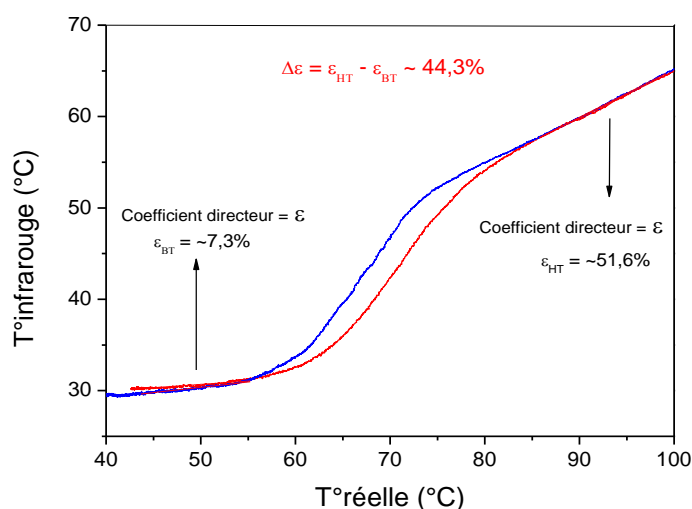
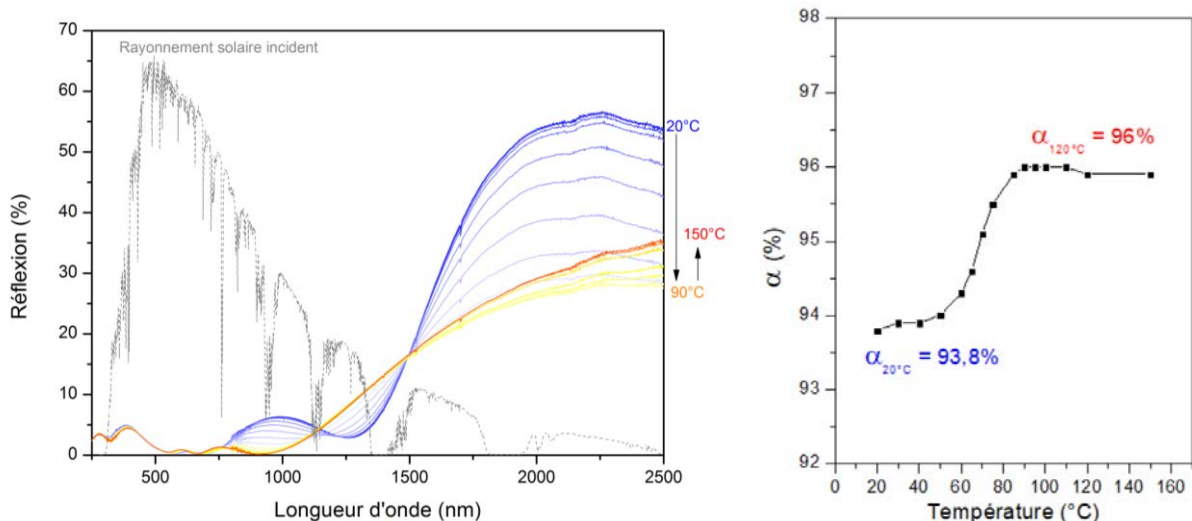


Figure IV.19 : Variation de la température infrarouge (panneau solaire) en fonction de la température réelle (corps noir) sous un rayonnement naturel

Nous retrouvons bien les données produites par la cellule Linkam avec un $\Delta\varepsilon=44,3\%$.

Pour finir cette partie consacrée à l'étude des propriétés optiques de la couche thermochrome Viessmann, nous mesurons la variation de la réflexion en fonction de la température dans la gamme $\lambda = 250 - 2500$ nm. Pour ce faire, l'échantillon est placé sur une platine chauffante, nous utilisons un spectromètre UV Visible équipé d'une sphère d'intégration. Ce dernier est également certifié et étalonné, ce qui nous permet d'obtenir des mesures précises et reproductibles. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.20 :



**Figure IV.20 : A : Mesure de la réflectance dans l'UV-Visible en fonction de la température
B : Absorption calculée en fonction de la température à partir de l'intégration du rayonnement solaire**

La figure ci-dessus présente les résultats obtenus pour un échantillon de dioxyde de vanadium dopé 8 % aluminium équipé d'une couche antireflet. On remarque, sur la figure de gauche, une très faible réflexion dans la gamme 250 – 1500 nm. Cette réflexion diminue encore avec l'augmentation de la température, ce qui signifie que l'absorption solaire de la couche thermochrome croît avec la température. Avec ce système, nous obtenons une absorption solaire à basse température de 93,8 % et haute température de 96 % (modification due à l'effet thermochrome et au changement de phase que ce dernier entraîne). Ces valeurs respectent le cahier des charges et assurent le bon fonctionnement des capteurs solaires en leur permettant d'avoir un très bon rendement de chauffe à basse température.

En conclusion, la couche thermochrome à base de VO₂ dopé aluminium élaborée en laboratoire et la couche de VO₂ obtenue à grande échelle sont quasiment identiques. Le transfert technologique est un succès. Les propriétés optiques de la couche finale produite à grande échelle sont :

- Pour $T < 70^\circ\text{C}$: $\alpha = 93,8\%$ et $\varepsilon = 7\%$
- Pour $T > 70^\circ\text{C}$: $\alpha = 96\%$ et $\varepsilon = 50\%$

IVD. Test de la couche thermochrome : prototype taille 1

D1. Création des prototypes

Les panneaux solaires thermiques fabriqués par la société Viessmann étaient historiquement constitués d'une succession de couches d'oxy-nitride de chrome sur un substrat d'aluminium, le tout étant recouvert d'une couche antireflet de SiO₂. Afin de pouvoir valider l'utilisation d'une couche de dioxyde de vanadium dopée à l'aluminium comme revêtement sélectif, la société Viessmann a conçu et réalisé des prototypes de panneaux solaires thermiques taille 1. Le but est de comparer les performances de la couche thermochrome avec le revêtement actuel d'oxy-nitride de chrome.

Pour ce faire, un panneau solaire standard (largeur : 1056 mm ; hauteur : 2380 mm ; profondeur : 90 mm) est installé sur le toit de la société à côté d'un capteur solaire thermochrome présentant les mêmes dimensions. Les deux capteurs ont le même angle d'incidence avec les rayons solaires, la même surface d'absorbeur et la même surface d'ouverture. Leur architecture est identique (cadre en aluminium, mousse isolante, serpentin en cuivre, vitre de protection antireflet). Dans ces conditions, les deux capteurs présentent des propriétés optiques quasi similaires à basse température et peuvent être comparés lors d'un test d'ensoleillement naturel.

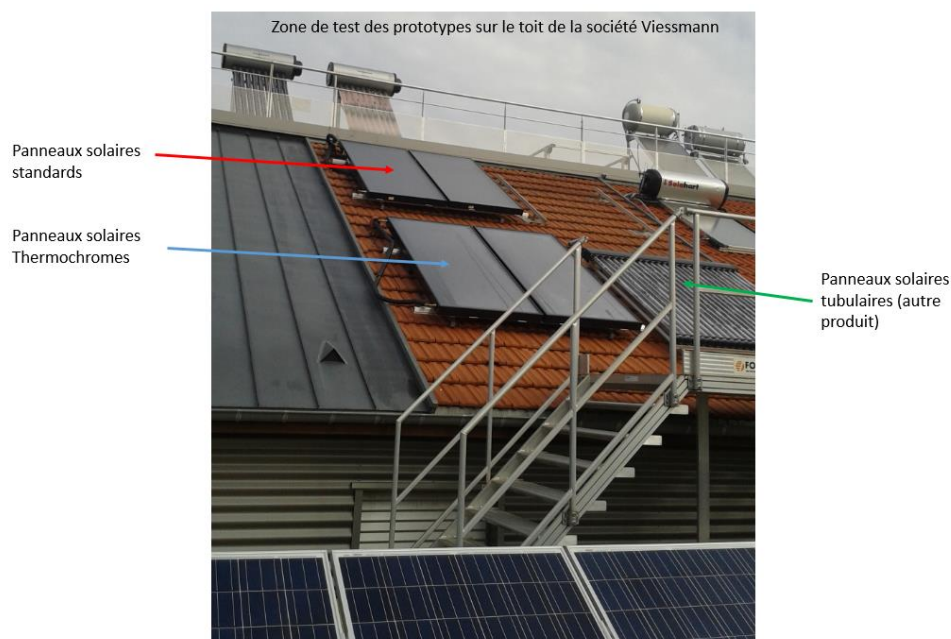


Figure IV.21 : Zone de test des prototypes sur le toit de la société Viessmann (Faulquemont 57)

La photographie ci-dessus présente l'installation des capteurs solaires (standards et thermochromes). Ils sont tous deux équipés de thermocouples pour suivre l'évolution de la température des absorbeurs en fonction du temps d'exposition. Ils disposent également de manomètres montés sur le serpentin de cuivre, afin de pouvoir suivre l'évolution de la pression dans le circuit du fluide caloporteur. Ces panneaux, ainsi équipés, permettent de vérifier et de comparer les performances des deux revêtements sélectifs, ainsi que de suivre en temps réel, la température du fluide caloporteur.

D2. Diminution de la température de la couche absorbante et du fluide caloporteur : suppression de la vaporisation du glycol.

Les capteurs ont été exposés pendant une journée ensoleillée « classique » du mois de juillet sur le site de la société Viessmann à Faulquemont en Lorraine. A cette période de l'année, l'ensoleillement fournit, en moyenne, une énergie solaire de 950 W/m². La figure IV.22 présente l'évolution de la température de stagnation des absorbeurs solaires en fonction du temps d'exposition aux rayons lumineux naturels, avec : en rouge, la température du revêtement standard possédant une absorption solaire de 94,5 % et une émissivité faible et constante ; en bleu, la température du revêtement thermochrome possédant une absorption solaire de 94 % et une émissivité variable en fonction de la température.

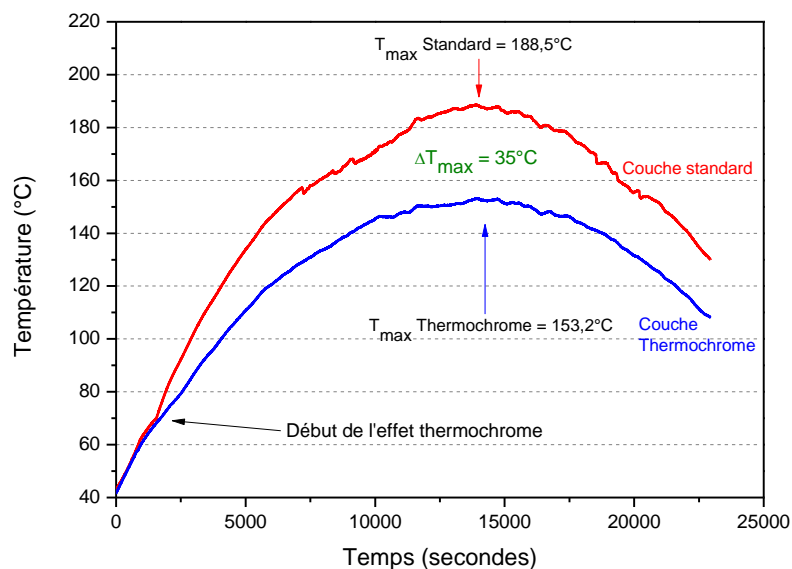


Figure IV.22 : Evolution de la température de la couche standard (en rouge) et de la température de la couche thermochrome (en bleu) au cours d'une exposition au soleil [17] (Résultats fournis par la société Viessmann)

On remarque, sur la figure précédente, que pour une température inférieure à 65 °C, l'évolution de la température des deux absorbeurs est identique. Le rendement des deux couches sélectives est similaire dans cette gamme de températures en raison de leurs propriétés optiques : les deux absorbeurs possèdent une forte absorption pour une faible émissivité infrarouge. Lorsque la température se trouve entre 65 et 70 °C, la transition thermochrome se produit et l'émissivité de la couche thermochrome augmente passant de 6 à 42 %. La couche standard conserve, quant à elle, une émissivité infrarouge faible quelle que soit la température. Cette différence de propriétés optiques entraîne une modification de la température de stagnation des absorbeurs. Lorsque l'ensoleillement maximal est atteint (1000 W/m² pour une température ambiante d'environ 35 °C), la différence de température des absorbeurs atteint 36 °C. La température maximale atteinte par l'absorbeur standard est d'environ 188 °C, ce qui entraîne une surchauffe du fluide caloporteur. En revanche, la température maximale atteinte par l'absorbeur équipé de la couche de dioxyde de vanadium est de seulement 153 °C. Cette forte diminution de la température de stagnation permet de protéger le fluide caloporteur (mélange de glycol et d'eau).

Afin de confirmer l'efficacité de la protection du fluide caloporteur par le film à base de dioxyde de vanadium, la pression à l'intérieur du circuit a été suivie au cours du temps. Pour ce faire, un panneau solaire standard et un thermochrome équipés de capteurs permettant de mesurer la pression du fluide en temps réel sont installés côte à côte. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.23.

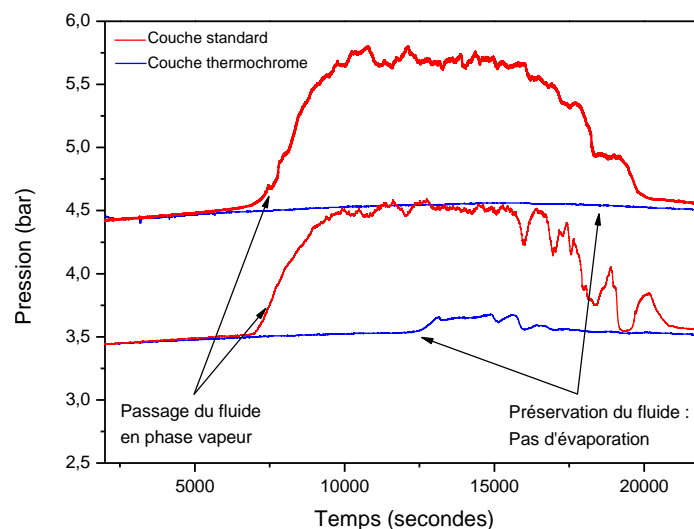


Figure IV.23 : Evolution de la pression dans le serpentin de cuivre en fonction du temps d'exposition au soleil. En bleu : panneau équipé d'un film thermochrome. En rouge : panneau équipé d'un film d'oxyde de chrome. [17] (Résultats fournis par la société Viessmann)

Cette mesure permet de mettre en évidence une forte diminution de la pression à l'intérieur du système lorsque celui-ci est équipé de la couche thermochrome. En effet, si le système est mis à une pression de 3,5 bars initialement (pression standard dans ce genre d'installation), une augmentation de la pression maximale de 0,15 bar pour le collecteur thermochrome est mesurée, alors qu'une augmentation de la pression de plus de 1 bar a été observée pour le panneau solaire standard. Cette diminution de la variation de pression permet de protéger le fluide caloporteur en évitant que ce dernier ne se vaporise, ce qui permet de garantir une durée de vie du panneau solaire thermochrome de 25 ans, sans aucune maintenance de type vidange. Pour finir, si la pression initiale est augmentée à 4,4 bars, le fluide caloporteur ne subit plus aucun changement de pression pendant la montée en température de l'absorbeur, ce qui signifie qu'il ne subira aucune dégradation dans le temps. Cette série de mesure montre l'intérêt de remplacer la couche standard élaborée à base d'oxynitride de chrome au profit d'une couche thermochrome élaborée à base de dioxyde de vanadium.

Pour terminer les tests de performance de la couche thermochrome, la société Viessmann a dû s'assurer que le rendement au niveau du chauffage de l'eau domestique est identique avec la nouvelle couche sélective. Pour ce faire, deux collecteurs thermochromes sont montés en série sur le toit de la zone de test à Faulquemont. Ces derniers bénéficient d'un ensoleillement réel et similaire à celui d'une maison. Ces deux collecteurs sont ensuite reliés à un réservoir de 300 litres (équivalent au réservoir d'eau domestique dans la plupart des foyers français). Afin de pouvoir comparer les performances de la couche thermochrome, le même système est également installé mais avec deux panneaux solaires d'ancienne génération.

La figure IV.24 présente les performances de chauffage de l'eau domestique en fonction du temps pour un système de deux panneaux standards et de deux panneaux thermochromes sous un ensoleillement réel. La figure IV.24 met en évidence l'évolution similaire de la température de l'eau de chauffage domestique. L'utilisation de la couche thermochrome n'affecte pas la montée en température de l'eau dans le réservoir. La couche standard et la couche thermochrome ont toutes deux besoin d'environ 12 000 secondes (un peu plus de 3 heures) pour que l'eau atteigne une température de 50 °C. Au-delà, une légère variation de la température de l'eau est mesurée. La couche thermochrome étant moins chaude que la couche d'oxynitride, cela entraîne une très légère perte (de 2,2 °C) au niveau de la température maximale atteinte par l'eau dans le réservoir, mais, cette différence n'est pas significative.

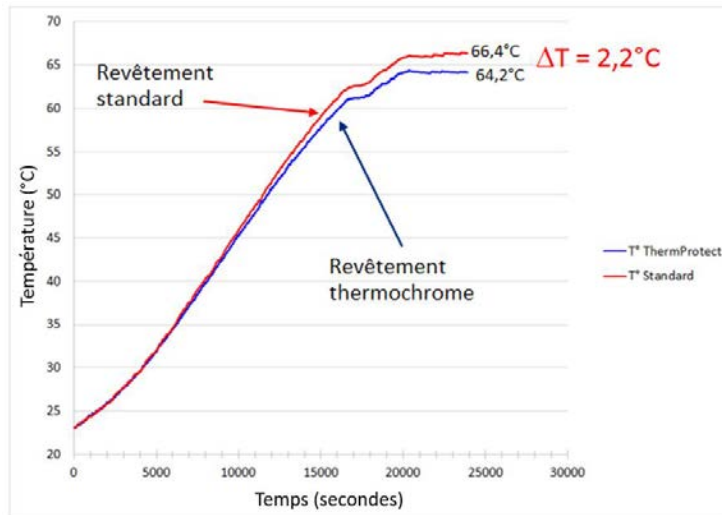


Figure IV.24 : Evolution de la température de l'eau domestique dans le réservoir en fonction du temps d'exposition au soleil [17] (Résultats fournis par la société Viessmann)

En conclusion, l'utilisation d'une couche thermochrome à base de dioxyde de vanadium n'entraîne pas ou peu de perte de performance pour le chauffage de l'eau domestique. En revanche, elle permet d'éviter la surchauffe du panneau solaire et donc de prévenir la dégradation du fluide caloporteur dans le temps.

D3. Conclusion

Le quatrième chapitre a permis de montrer l'amélioration des propriétés optiques obtenues avec un dopage à l'aluminium. Les films de dioxyde de vanadium dopés aluminium ont été élaborés selon le procédé optimisé au cours du chapitre III (pression de travail : 1,5 Pa, recuit : 3 minutes à 550 °C dans un four sous air). Une étude des propriétés optiques, en fonction de la quantité d'aluminium introduite dans le système, a été réalisée et a permis de mettre en évidence une amélioration des propriétés optiques lorsque nous augmentons la quantité de dopant. Un optimum à 8 % atomique d'aluminium a été mesuré, ce dernier présente une variation d'émissivité entre sa phase basse et haute température d'environ 40 %, ce qui est suffisant pour pouvoir être utilisé comme couche sélective dans une application solaire thermique. Approximativement, chaque pourcentage gagné sur la variation d'émissivité permet de diminuer la température de stagnation d'un degré ce qui est suffisant pour garantir l'intégrité de l'installation solaire. Nous avons également montré qu'un dopage avec de l'aluminium entraînait la formation d'une autre phase monoclinique de VO₂ dénommée M2. Cette dernière constatation sera plus amplement étudiée dans le chapitre V.

D5. Références

- [1] H. Okamoto, « **Al-V (Aluminum-Vanadium)** » *Journal of phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 33, Issue 6, (2012) p. 491
- [2] B. Stolecki, « **Resistivity saturation effect in thin V-Al alloy films.** » *Journal de Physique*, Vol. 50 (1989) p. 675-683
- [3] P. D. Desai, H. M. Jamas, C. Y Ho, « **Electrical resistivity of vanadium and zirconium** » *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 13, No. 4, (1984) p. 1097
- [4] Cutnell, John & Johnson, Kenneth, « **Physics: 3rd edition** », *New York: John Wiley & Sons Inc.*, (1995).
- [5] John A. Thorton, « **The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings** » *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 4 (1986) p. 3059
- [6] A. Anders, « **A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching** », *Thin Solid Films*, Vol. 518, Issue 15, (2010) p. 4087-4090
- [7] Yanfei Wu, Lele Fan, Shuangming Chen, « **A novel route to realize controllable phases in an aluminum (Al³⁺)-doped VO₂ system and the metal-insulator transition modulation** », *Mats. Lett.* Vol. 127 (2014) p. 44-47
- [8] G. Villeneuve, M. Drillon, J.C. Launay, E. Marquestaut, P. Hagenmuller, « **Propriétés électriques des phases de basse température M1, T et M2 dans VO₂ dopé au chrome et à l'aluminium** », *Solid State Communications*, Vol. 17 (1975) p. 657-661
- [9] M. Marezio, M. McWhan, « **Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO₂** », *Phys. Rev. B*, Vol. 5 (1972) p. 2541
- [10] F. Bétaille, R. Morineau, J. Livage, M. Nagano, « **Switching properties of V_{1-x}Ti_xO₂ thin films deposited from alkoxides** », *Mater. Res. Bull.*, Vol. 32 (1997) p. 1109-1117
- [11] M. Panagopoulou, E. Gagaoudakis, N. Boukos, et al. « **Thermochromic performance of Mg-doped VO₂ thin films on functional substrates for glazing applications** », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 157 (2016) p. 1004-1010
- [12] Zenji Hiroi, « **Structural instability of the rutile compounds and its relevance to the metal insulator transition of VO₂** », *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 43 (2015) p. 47-69
- [13] Lei Dai, Shi Chen, Jianjun Liu, et al. « **F-doped VO₂ nanoparticles for thermochromic energy-saving foils with modified color and enhanced solar-heat shielding ability** », *Physical Chemistry Chemical Physics*, Issue 28, (2013) p. 11723-11729
- [14] W. Burkhardt, T. Christmann, B.K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, « **W- and F-doped VO₂ films studied by photoelectron spectrometry** », *Thin Solid Films*, Vol. 345 (1999) p. 229-235
- [15] Yuankai Liu, Haizheng Tao, Xinhong Chu, « **Effects of addition of tungsten chloride on optical properties of VO₂-based thermochromic films prepared by sol-gel method** » *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 383 (2014) p. 116-120
- [16] F. Bétaille, J. Livage, « **Optical Switching in VO₂ Thin Films** », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 13 (1998) p. 915-921
- [17] D. Mercs, A. Didelot, F. Capon, J.F. Pierson et al. « **Innovative smart selective coating to avoid overheating in highly efficient thermal solar collectors** », *Energy Procedia*, Vol. 91, (2016) p. 84-93

Chapitre V :
Caractérisation et comparatif
des propriétés des films de
VO₂ et VO₂ dopés à
l'aluminium (V_(1-x)Al_xO₂)

Dans le chapitre précédent, nous avons observé que le dopage du dioxyde de vanadium par de l'aluminium entraînait une augmentation significative des propriétés optiques. Les couches élaborées avec un pourcentage d'aluminium supérieur à 6 % présentent des variations d'émissivité entre la phase basse et haute température de 40 % soit un $\Delta\varepsilon$ quasiment deux fois supérieures aux transitions obtenues pour des couches sans aluminium. Dans ce dernier chapitre, nous allons étudier de manière plus approfondie l'effet de l'aluminium sur les couches thermochromes. Le but étant de comprendre le rôle de ce dopant dans notre système, en répondant à deux questions :

- quel mécanisme permet d'expliquer l'augmentation des propriétés optiques ?
- où est localisé l'aluminium dans la structure du film ?

Une première partie de ce chapitre sera consacrée à une étude par spectroscopie Raman des films dopés et non dopés. Dans une deuxième partie, des analyses XPS et UPS permettront d'obtenir des informations telles que les degrés d'oxydation des éléments, la variation de la densité de porteurs de charge en fonction de la température, le travail de sortie des électrons. La dernière partie de ce chapitre sera quant à elle, consacrée à une étude de la structure fine au microscope électronique en transmission. Dans cette partie, nous regarderons l'évolution de la structure cristallographique en fonction de la quantité d'aluminium. Nous réaliserons également des cartographies EELS et de phases.

VA. Analyses par spectroscopie Raman à température ambiante

Nous allons nous intéresser aux phases en présence à température ambiante en fonction de la quantité d'aluminium introduite pendant l'élaboration des couches minces.

A1. Problème rencontré : détérioration des échantillons

Nous débutons notre étude en fixant les conditions d'analyse avec un faisceau laser incident vert, de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm, un réseau de 1200 traits et un diaphragme ne réduisant pas la densité optique. Les mesures Raman sont effectuées sur la plage 100 - 900 cm^{-1} afin d'obtenir un signal propre, nous réalisons les mesures 10 fois pendant une durée de 1 minute. Les spectres sont alors moyennés et le résultat obtenu sur une couche de dioxyde de vanadium sans dopage est présenté dans la figure V.1.

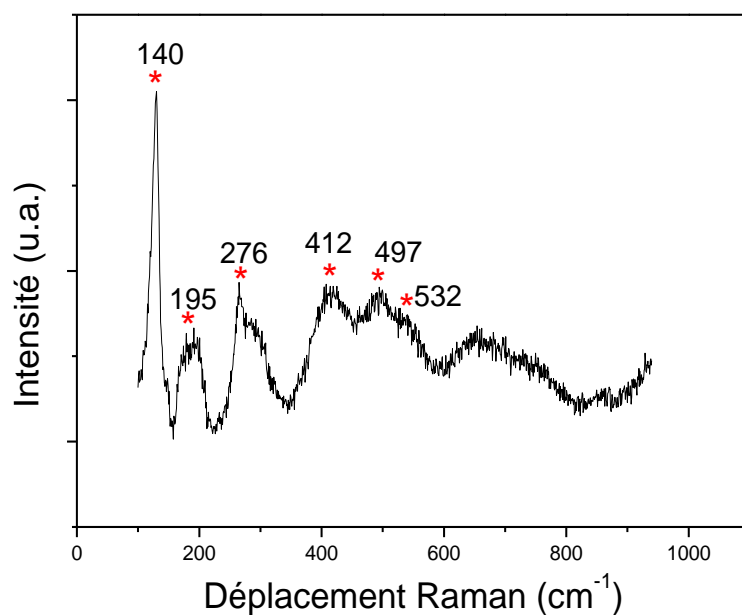


Figure V.1 : Spectre Raman d'un échantillon de VO₂ ayant subi une dégradation par faisceau laser

Lorsque la densité optique du laser est laissée à 1, la signature Raman est composée de 6 pics à 140, 195, 276, 412, 497 et 532cm⁻¹. Ces différentes bandes Raman peuvent être attribuées à la phase V₂O₅ [1][2]. Pour rappel, lorsque nous avons effectué une analyse par diffraction des rayons X de cet échantillon, seule la signature du dioxyde de vanadium monoclinique a été trouvée. Cette différence majeure vient du fait que la densité optique utilisée est trop forte, il y a dégradation de l'échantillon pendant la mesure. En effet, la couche étant très absorbante, cela entraîne une forte augmentation de la température au niveau du faisceau laser, ce qui provoque l'oxydation du film de VO₂ en V₂O₅. Les mêmes résultats ont été obtenus avec une densité optique de 0,7.

Une diminution de la densité optique à 0,4 a permis d'effectuer les mesures sans entraîner de détérioration du film de VO₂ durant l'acquisition. Avec ces paramètres optimisés, une étude Raman visant à comparer les échantillons dopés et non dopés à l'aluminium a été entreprise.

A2. Comparaison des échantillons avec et sans dopage aluminium présentant les meilleures propriétés optiques

Le film de dioxyde de vanadium pur et le film de dioxyde de vanadium avec un dopage aluminium de 8 % atomique avant recuit ont été analysés par spectroscopie Raman. La phase VO₂ dans son état semi-conducteur (basse température) est connue pour présenter 18 modes actifs en Raman selon la théorie des groupes. 9 modes possèdent une symétrie Ag et les 9 autres présentent une symétrie Bg [3]. Il est également connu et montré que le dioxyde de vanadium dans son état semi-conducteur peut être présent sous différentes phases. La phase la plus courante étant la phase M1, mais une autre phase M2 peut être observée lorsque le dioxyde de vanadium est élaboré sous de fortes contraintes [4] ou encore avec un dopage en chrome ou en aluminium [5]. Ces deux derniers éléments sont appelés M2 formeurs. La figure V.2 est extraite des travaux réalisés par l'équipe d'Okimura *et al.* [6].

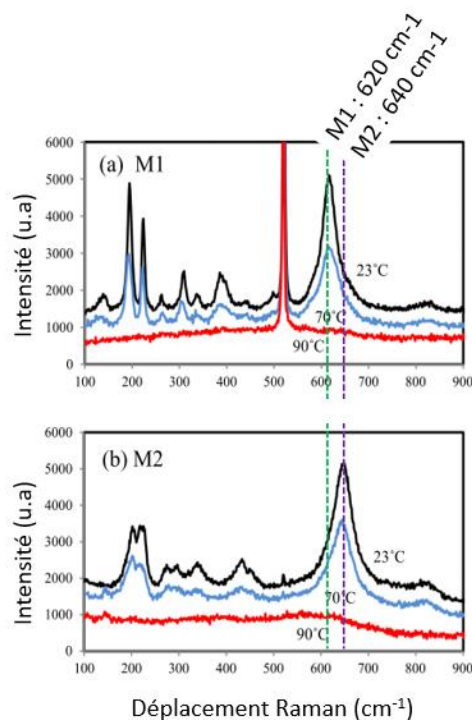


Figure V.2 : Spectres Raman de films M1 (a) et M2 (b) à différentes températures [6]

Okimura et son équipe ont montré que les phases M1 et M2 du dioxyde de vanadium présentaient des signatures Raman similaires, mais avec une variation de la position du pic se trouvant à 620 cm⁻¹ pour la phase M1. En effet, lorsque nous sommes en présence de la phase M2 du VO₂, un décalage de la position de ce mode de vibration est visible. Ce dernier est décalé de 620 vers 640 cm⁻¹. Cette modification est la signature de la présence de la phase M2.

La figure V.3 montre la signature Raman de nos échantillons de dioxyde de vanadium purs et dopés avec de l'aluminium.

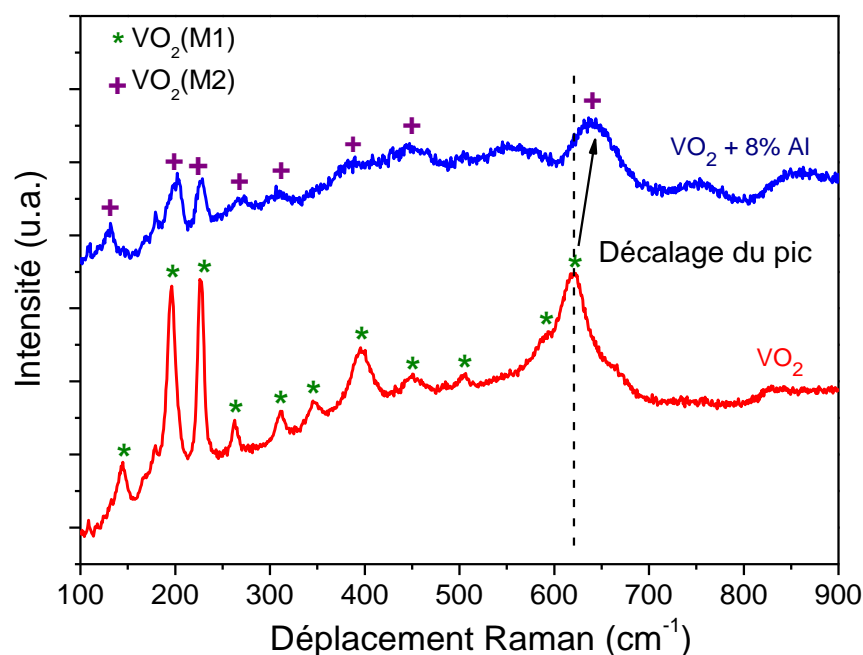


Figure V.3 : Spectres Raman. En rouge : échantillon de VO₂. En bleu : échantillon de VO₂ dopé aluminium

On observe une modification importante du signal Raman entre les deux échantillons. Le film dopé présente des intensités de pics nettement inférieures à celles du film exempt d'aluminium, ce qui pourrait être dû à une diminution de la cristallinité des films. Cette même observation a été faite par l'équipe d'Okimura [5].

Pour l'échantillon de VO₂ (spectre rouge), nous pouvons identifier 12 pics (142, 196, 225, 262, 312, 347, 393, 452, 486, 504, 594 et 620 cm⁻¹). L'observation du spectre Raman de l'échantillon de VO₂ avec un dopage aluminium (spectre bleu) permet de mettre en évidence de fortes similitudes. En revanche, seuls 8 pics peuvent être identifiés (200, 226, 265, 309, 390, 446, 503 et 640 cm⁻¹). Ces différents résultats sont regroupés dans le tableau V.2 et globalement, les modes Raman obtenus sur nos échantillons, sont en accord avec ceux présentés dans la littérature [3][5][6]. Nous pouvons conclure que les deux échantillons sont bien du dioxyde de vanadium.

P. Schilbe [3]	C. Marini [5]	VO ₂ M1 K. Okimura [6]	VO ₂ M2 K. Okimura [6]	VO ₂	VO ₂ + 8% at AlVO ₂ + 8% Al
149 (A _g)	142 (A _g)	132		145	
199 (A _g)	192 (A _g)	195	202	196	200
225 (A _g)	222 (A _g)	224	222	225	226
259 (B _g)	262 (A _g)	261			
265 (B _g)			275	262	265
313 (A _g)	303 (A _g)	310	297	312	309
339 (B _g)	339 (A _g)	336	340	347	
392 (A _g)	390 (A _g)	386		393	390
395 (B _g)		391			
444 (B _g)	440 (A _g)	439	434		
453 (B _g)		449	449	452	446
489 (B _g)				486	
503 (A _g)				504	503
595 (A _g)				594	
618 (A _g)	616 (A _g)	616	648	620	640
670 (B _g)					
830 (A _g)		831			

Tableau V.1 : Récapitulatif des bandes Raman obtenues dans la littérature et pour nos échantillons de dioxyde de vanadium avec et sans dopage aluminium

Ces mesures Raman permettent de faire apparaître une différence importante entre ces deux échantillons. Il s'agit de la variation de position du pic situé dans la zone 620-640 cm⁻¹. La couche mince de VO₂, sans dopage aluminium, présente un pic à 620 cm⁻¹, ce qui est caractéristique de la phase monoclinique M1. En revanche, le film mince contenant de l'aluminium présente une signature différente de la phase M1. En effet, cette signature est marquée par un décalage de la bande située à 620 cm⁻¹ vers 640 cm⁻¹. Cette modification est caractéristique de la phase M2.

En résumé, les premières mesures par spectroscopie Raman confirment les résultats montrés dans le chapitre précédent à partir d'analyses DRX : le dopage de nos couches minces de dioxyde de vanadium par de l'aluminium entraîne la formation d'une nouvelle phase VO₂ de type M2. Ce résultat a été également observé dans la littérature [7][8][9]. Par la suite, nous allons chercher à mieux comprendre le rôle de l'aluminium dans la formation de la phase M2 et pourquoi cette dernière est à l'origine de l'amélioration des propriétés optiques de nos couches minces.

A3. Evolution des spectres Raman en fonction de la quantité d'aluminium

Afin de préciser les différentes phases présentes dans les films de VO₂ dopés avec de l'aluminium, nous réaliserons des mesures Raman avec des teneurs en aluminium variant de 0 à 8 % atomique en s'intéressant au décalage de la bande située à 620 cm⁻¹. Les valeurs de teneur en aluminium données ici correspondent aux concentrations mesurées dans les films métalliques avant le traitement d'oxydation-cristallisation.

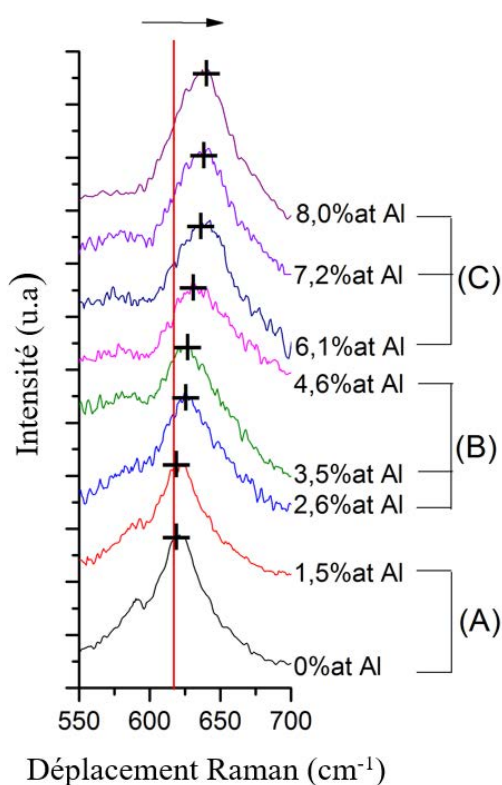
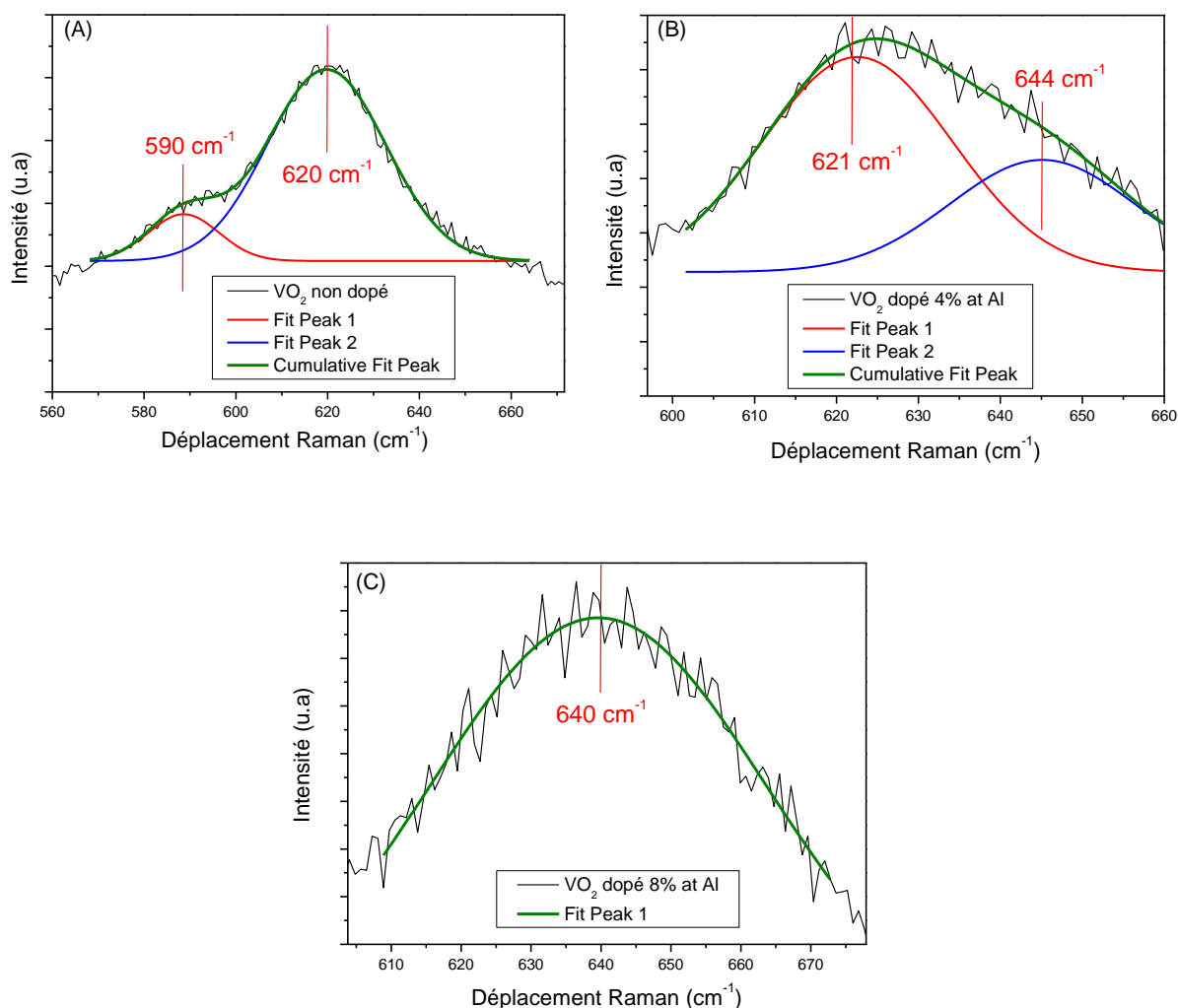


Figure V.4 : Spectres Raman obtenus à température ambiante en fonction de la quantité d'aluminium

La figure V.4 montre trois types de signatures Raman. Les échantillons élaborés avec une quantité d'aluminium variant de 0 à 1,5 % at. présentent un mode Raman à 590 et 620 cm⁻¹. Les échantillons avec une quantité d'aluminium variant entre 2 et 5 % at. présentent une signature Raman intermédiaire avec un mode de vibration se trouvant entre 620 et 640 cm⁻¹. Pour finir, les échantillons avec une teneur en aluminium supérieure à 5 % at. présentent quant à eux une signature Raman avec un mode à 640 cm⁻¹.

La figure suivante présente les spectres Raman des 3 différentes zones (A, B et C).



**Figure V.5 : Déconvolution des pics pour un échantillon de
(A) : VO₂ (B) : échantillon de VO₂ dopé 4 % aluminium (C) : échantillon de VO₂ dopé 8 % aluminium**

Sur les graphiques de la figure V.5, la modification de la signature Raman en fonction de la quantité d'aluminium est évidente. Cette figure nous permet également de définir très clairement les différentes phases présentes dans les 3 zones que nous avons identifiées précédemment. Nous effectuons un ajustement mathématique en utilisant des courbes de type Gaussienne afin de déterminer les différentes signatures Raman. La figure V.5.A présente les résultats Raman obtenus pour des couches minces avec très peu (ou pas) d'aluminium. La signature de la phase VO₂ (M1) peut être reconnue à l'aide des deux pics (situés à 590 et 620 cm⁻¹). La figure V.5.B présente le spectre Raman obtenu pour des couches minces préparées avec une quantité d'aluminium, avant recuit, comprise entre 2 et 4,6 % atomique. Sur cette figure, le pic Raman se trouve dans une position intermédiaire entre 620 et 640 cm⁻¹. Les

échantillons élaborés avec cette stœchiométrie, ne peuvent donc pas être indexés avec la phase M1 ou M2 seule. Lorsque nous déconvoluons ce pic Raman, nous obtenons deux positions (à 620 et 640 cm^{-1}). Nous sommes donc en présence d'un mélange de deux phases. Si nous regardons de nouveau la figure V.4, le pic se déplace progressivement de 620 à 640 cm^{-1} . Par conséquent, plus le dopage augmente, plus la quantité de phase M1 diminue au profit de la phase M2. Cette tendance se confirme avec la figure V.5.C. Dans cette dernière figure, le spectre Raman ne présente plus qu'un seul pic situé à 640 cm^{-1} . Cette signature Raman est typique et peut être attribuée avec certitude à la phase VO_2 M2. Ce résultat conforte celui que nous avons obtenu au chapitre précédent lors de la caractérisation DRX des films dopés.

En résumé, nous avons montré que le dopage des couches minces de dioxyde de vanadium par de l'aluminium entraîne une modification de phase. Lorsque le revêtement thermochrome est élaboré avec une quantité d'aluminium faible (0-1,5 % at.), nous obtenons une couche de VO_2 avec une phase de type M1. Si nous augmentons la quantité d'aluminium dans les films dans un intervalle de composition situé entre 2 et 5 % at. avant recuit, nous obtenons un mélange de phases VO_2 M1 – VO_2 M2. Pour finir, lorsque la quantité d'aluminium dans les films dépasse la valeur critique de 5 % at. avant recuit, nous trouvons uniquement la phase VO_2 M2 dans nos couches minces (tableau V.2).

%Alu (avant recuit)	Phase VO_2	Raman shift
0%	M ₁	590 – 620
1,5%	M ₁	590 – 620
2,6%	M ₁ + M ₂	625 (620+640)
3,5%	M ₁ + M ₂	628 (620+640)
4,6%	M ₁ + M ₂	635 (620+640)
6,1%	M ₂	640
7,2%	M ₂	640
8,0%	M ₂	640

Tableau V.2 : Récapitulatif des différentes phases identifiées en Raman en fonction de la quantité d'aluminium

La comparaison de nos résultats avec la littérature n'est pas une chose facile en raison du mode d'élaboration. En effet, il n'existe pas de diagramme de phases réalisé avec nos conditions d'élaboration (dépôt d'une couche métallique suivi d'un recuit d'oxydation – cristallisation). L'équipe de recherche dirigée par M. Drillon a réalisé un diagramme de phases en utilisant des monocristaux comme échantillons [10]. Dans cette étude, ils montrent que le dopage en aluminium entraîne la formation de la phase M2 lorsque la quantité d'aluminium est importante (supérieure à 2 % atomique dans la couche de VO₂). En revanche, dans leur diagramme de phases, il n'existe pas de zone de coexistence de la phase M1 et M2. Dans cette zone intermédiaire, il trouve la phase M3 (dont la signature Raman est relativement proche de la phase M2). Cette différence peut s'expliquer par des méthodes de synthèse complètement différentes, ce qui conduit par exemple, à des états de contraintes différentes dans les films. Dans notre cas, nous verrons dans la suite de ce chapitre, avec des analyses réalisées par microscopie électronique en transition, que nous avons bien une coexistence de phases dans la zone intermédiaire. Cette modification de la structure du dioxyde de vanadium en fonction de la quantité d'élément dopant a également été étudiée avec le chrome [4][11]. Dans ce cas, les équipes de recherche ont également obtenu des diagrammes de phases relativement proches des résultats que nous avons trouvés.

VB. Analyses par spectrométrie de photoémission X (XPS) et UV (UPS)

Dans cette seconde partie, nous étudierons les couches minces de dioxyde de vanadium avec et sans dopage aluminium par spectroscopie de photoémission X et UV. Nous étudierons les degrés d'oxydation du vanadium, dans le but de confirmer la présence des phases M1 et M2 en fonction du dopage. Nous nous intéresserons également à la variation de densité de porteurs de charges au niveau de Fermi, en fonction de la température et de la quantité d'aluminium introduite dans les films. Nous finirons par une étude UPS au niveau de Fermi pour les échantillons VO₂ et VO₂ dopés 8 at. % d'Al. Le but de cette dernière partie est de comprendre ou tout au moins, d'émettre une hypothèse permettant d'expliquer la forte modification des propriétés optiques avec un dopage à l'aluminium en étudiant la position des différents pics UPS.

B1. Etude XPS

Deux échantillons (VO_2 et VO_2 dopé 8 at. % d'Al) ont été élaborés en utilisant les paramètres d'oxydation optimaux que nous avons déterminés dans les chapitres précédents. Les spectres XPS ont été réalisés dans la région 0-1100 eV. La figure V.6 présente les résultats obtenus à température ambiante pour les deux échantillons (avec et sans dopage aluminium).

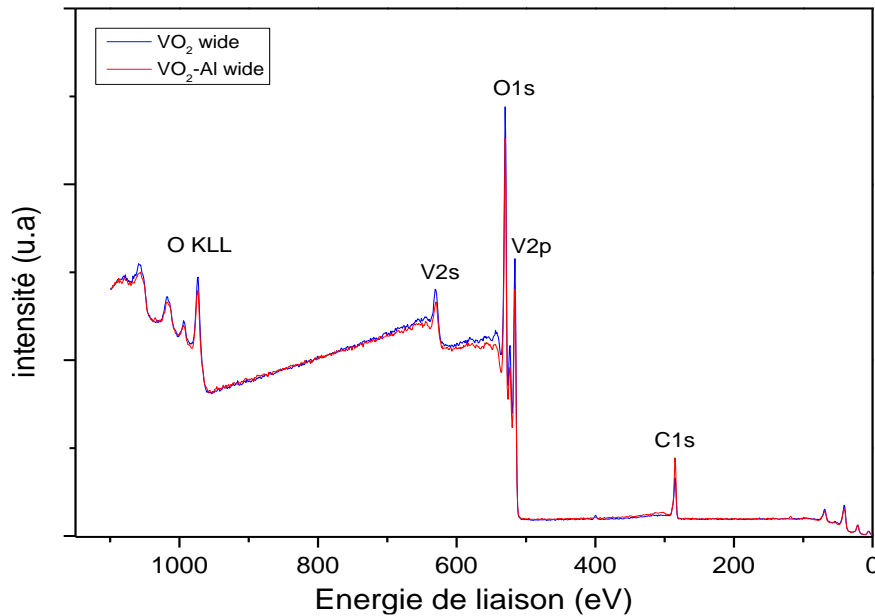


Figure V.6 : Spectres XPS pour deux échantillons de dioxyde de vanadium sans dopage (bleu) et avec dopage (rouge). (Analyse quasi in-situ)

Sur les spectres XPS, deux contributions principales sont observées : celle liée à l'élément oxygène et celle liée à l'élément vanadium. Comme attendu, les pics suivants sont identifiés : $\text{V } 3d$ (~5 eV), $\text{V } 3s$ (~49 eV), $\text{V } 3p$ (~61 eV), $\text{C } 1s$ (~285 eV), $\text{V } 2p$ (~415 eV), $\text{O } 1s$ (~530 eV), $\text{V } 2s$ (~630 eV) et $\text{O } KLL$ (~1000 eV). Pour l'échantillon VO_2 dopé Al, nous observons en plus les pics $\text{Al } 2s$ (~120 eV) et $\text{Al } 2p$ (~73 eV), ce dernier apparaît comme un épaulement du pic $\text{V } 3p$ [12][13]. La figure V.7 présente un zoom réalisé dans la zone 0 - 150 eV sur les spectres XPS afin de permettre une visualisation correcte des pics attribués à l'aluminium pour l'échantillon dopé.

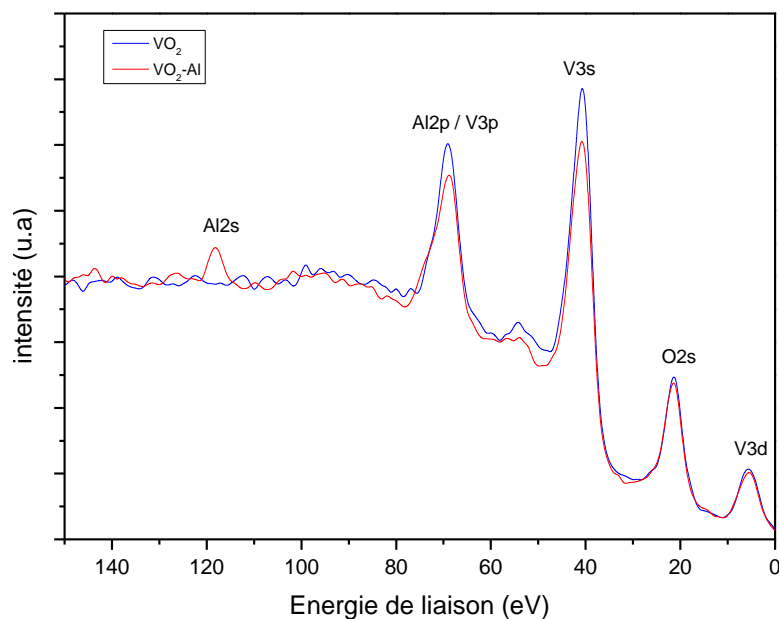


Figure V.7 : Spectres XPS pour deux échantillons de dioxyde de vanadium, sans dopage (bleu) et avec dopage (rouge)

On trouve aussi dans cette gamme d'énergie (250-300 eV) la contribution du carbone. La présence de ce dernier est attribuable à une pollution de l'échantillon par l'atmosphère. La position du pic principal du spectre C *1s* sera utilisée dans la suite comme étalon interne des énergies de liaison des mesures d'XPS en ajustant la position du carbone aliphatique à 284,6 eV [14][15] (figure V.8).

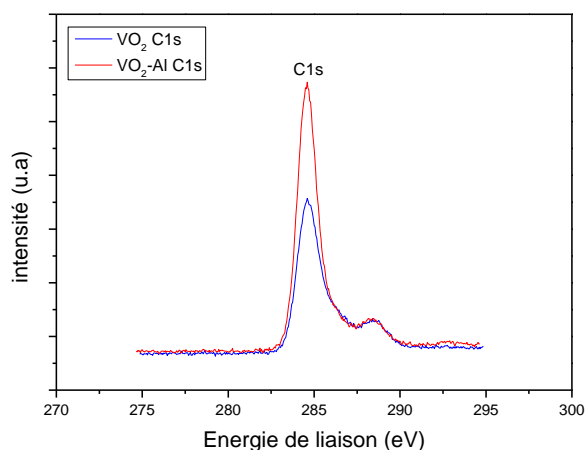


Figure V.8 : Spectre XPS. En bleu : échantillon de dioxyde de vanadium sans dopage. En rouge : échantillon de dioxyde de vanadium avec dopage

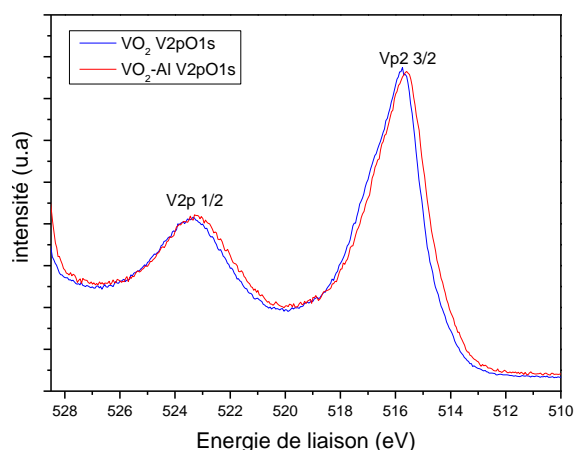


Figure V.9 : Spectre XPS. En bleu : échantillon de dioxyde de vanadium sans dopage. En rouge : échantillon de dioxyde de vanadium avec dopage

Pour finir, les spectres V 2p haute résolution obtenus sur les deux échantillons sont présentés dans la figure V.9. Ces derniers sont similaires pour les deux échantillons. Dans les deux cas, un éclatement du pic est observé en deux composantes (V 2p_{3/2} ~516 eV et V 2p_{1/2} ~523 eV) attribuable au couplage spin orbite. Pour les échantillons VO₂ et VO₂-Al, le maximum du pic V 2p_{3/2} est localisé à 516,6 eV et 516,7 eV respectivement. Cette position est proche de celle du vanadium au degré d'oxydation +IV qui est donnée dans la littérature [16-19] (voir tableau V.3).

Degrés d'oxydation	Energie de liaison (eV)
V(0)	512,4 eV
V(II)	513,6 eV
V(III)	514,9 eV
V(IV)	516,3 eV
V(V)	517,4 eV

Tableau V.3 : Récapitulatif des valeurs d'énergie de liaison des différents degrés d'oxydation du vanadium

En conclusion, nos mesures confirment la présence de VO₂ (en surface), cependant nous n'observons pas de variations significatives sur les pics du vanadium entre l'échantillon non dopé et celui dopé à 8% d'aluminium. La seule différence est la contribution attribuée à l'aluminium, ce qui confirme bien la présence de ce dernier. A ce stade, nous ne pouvons pas encore déterminer avec certitude si l'aluminium se trouve être en substitution d'atomes de vanadium dans les grains de VO₂, ou sous forme d'alumine ségrégée aux joints de grains.

B2. Réduction du dioxyde de vanadium

Au cours des différentes campagnes de tests XPS et UPS, nous avons remarqué que les échantillons de dioxyde de vanadium se dégradent dans le temps. Nous avons également noté que les couches minces de VO₂ perdaient leurs propriétés optiques lorsqu'elles étaient soumises à des recuits sous vide. Ces mêmes constatations ont été faites par M. Alan CORVISIER (thèse Cifre VIESSMANN/IJL 2014 [20]). Nous avons donc réalisé une étude XPS et UPS sur un échantillon sans dopage aluminium. L'échantillon a été soumis à décapage sous vide par bombardement avec des ions Ar, puis analysé.

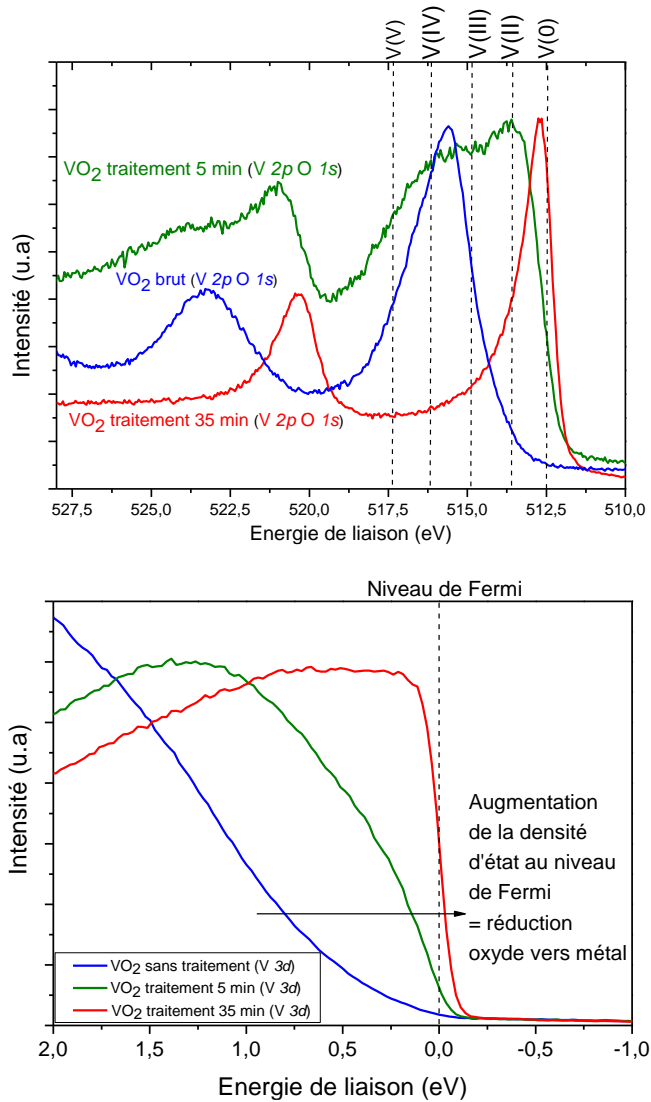


Figure V.10 : Spectres XPS V 2p (a) et UPS (b) de films de VO₂ bombardés avec des ions Ar sous ultra haut vide pendant 0, 5 et 35 min

La figure V.10 présente les spectres XPS (niveaux de cœur) de films de VO₂ bruts et bombardés pendant des durées croissantes. L'intensité de ces spectres a été normalisée arbitrairement au maximum du pic V 2p_{3/2} pour faciliter la comparaison [16]. Avec des durées croissantes de bombardement, le pic V 2p_{3/2} se décale vers les basses énergies de liaison ce qui indique une réduction du vanadium. Pour un échantillon sans bombardement, le pic est centré à 516 eV [17], ce qui correspond à la signature du vanadium 4⁺. Après 5 minutes de bombardement, le signal de l'échantillon est complètement modifié, des contributions du vanadium 2⁺ et 4⁺ peuvent être identifiées [18]. Au bout de 35 minutes de bombardement, le pic est centré à 512,7 eV,

c'est-à-dire, à une valeur proche de celle rapportée dans la littérature pour le vanadium métallique [19].

Le spectre UPS à proximité du niveau de Fermi, est également modifié par le bombardement d'argon. Pour le film de VO₂ initial, le signal UPS reste faible au niveau de Fermi, indiquant une faible densité d'état occupée à cette énergie, Après 35 minutes de bombardement, le signal UPS augmente très nettement. Une forte densité d'état au niveau de Fermi étant attendue pour un métal, les résultats UPS indiquent bien une réduction du vanadium sous bombardement. Ceci met également en évidence la sensibilité des films de VO₂ au bombardement ionique [20][6]. Ce résultat justifie également a posteriori, la nécessité de ne pas bombarder le film de VO₂ avant analyse par photoémission afin d'éviter une modification sensible de l'échantillon. Cela illustre également la difficulté de mener des mesures de photoémission sur ces films, sans altérer leurs propriétés.

B3. Modification des énergies de liaison au niveau de Fermi, une hypothèse qui pourrait permettre d'expliquer l'augmentation des propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons étudier les spectres UPS des échantillons de dioxyde de vanadium sous leurs deux différentes phases M1 (sans dopage Al) et M2 (avec dopage Al). Le but est de comprendre le rôle de l'aluminium dans l'amélioration des propriétés optiques. Nous réaliserons les mesures UPS à différentes températures afin de visualiser la transition métal-isolant, et ainsi mettre à jour les différences existantes entre ces deux phases.

La figure V.11 présente les spectres UPS d'un film de VO₂ à différentes températures dans la gamme 30-130 °C. Le spectre obtenu à température ambiante montre un faible signal UPS au niveau de l'énergie de Fermi (0 eV). L'augmentation de la température du film, au-delà de la température de transition, s'accompagne d'une augmentation significative de l'intensité du signal UPS. A basse température, le film se trouve dans son état semi-conducteur, il est donc normal de trouver un signal UPS très faible. Au-delà de 70 °C, le film transite dans un état métallique. Cette transition s'accompagne, comme attendu, d'une augmentation du signal UPS. Ce comportement est en adéquation avec la transition de type MIT présente dans notre système.

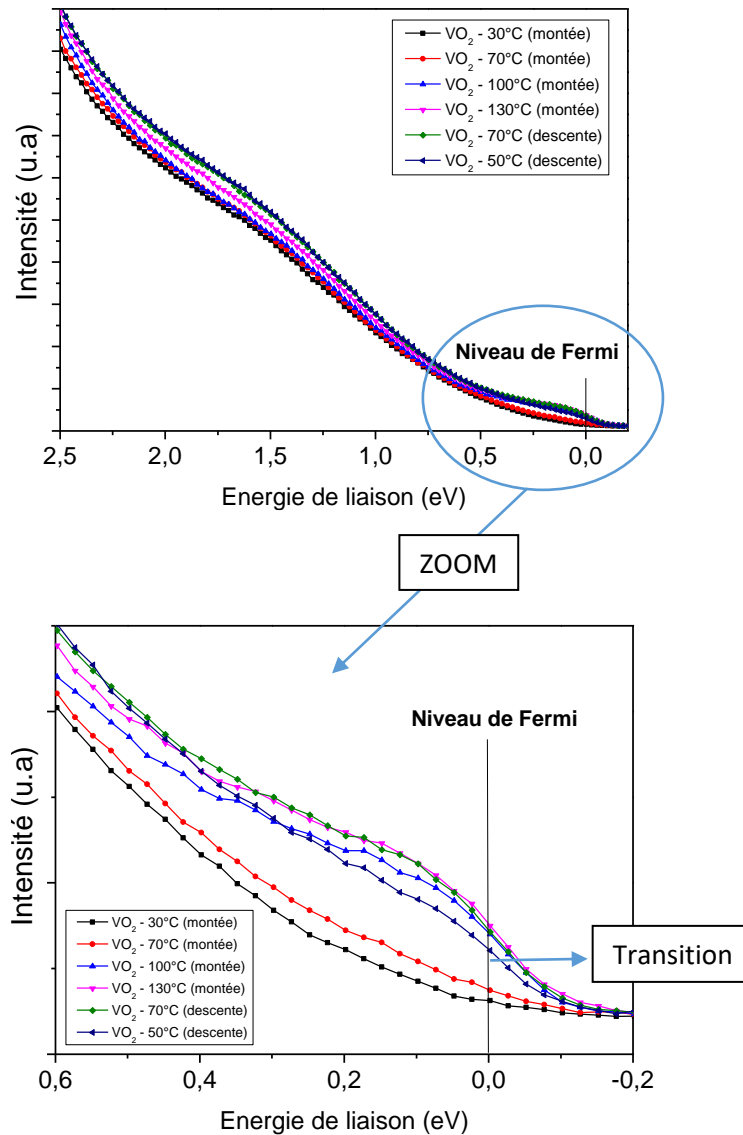


Figure V.11 : Spectres UPS au voisinage du niveau de Fermi (EF) à différentes températures

L'évolution du signal UPS au niveau de Fermi est tracée en fonction de la température dans la figure V.12. L'évolution du signal UPS est réversible avec la température. Comme pour les mesures infrarouges, une hystérésis est observée. Le cycle d'hystérésis est centré sur 70 °C. Le même travail a été réalisé avec VO₂-Al, une évolution similaire du signal est obtenue au niveau de Fermi, mais compte tenu de la précision des mesures (notamment de l'incertitude sur la température de l'échantillon), nous ne pouvons pas conclure sur des différences nettes entre VO₂ et VO₂-Al.

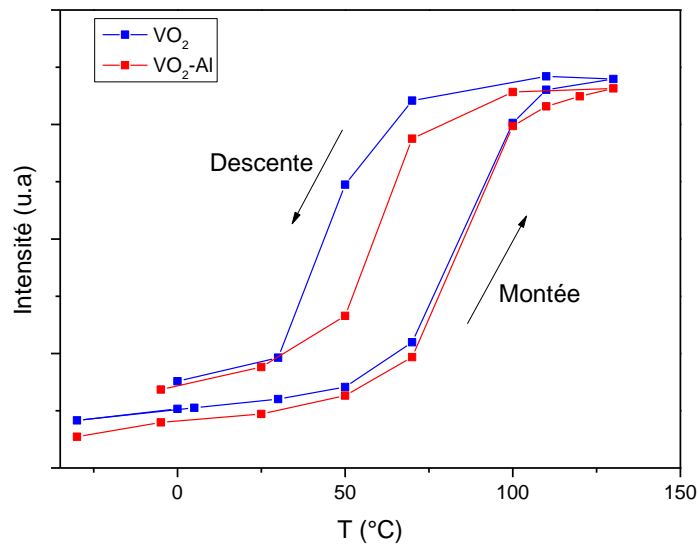


Figure V.12 : Evolution de l'intensité du signal UPS au niveau de Fermi en fonction de la température lors d'un cycle de montée-descente en température pour VO₂ et VO₂-Al

Il semble que l'hystérésis soit plus étroite pour l'échantillon présentant un dopage aluminium (20 °C contre 35 °C pour l'échantillon de VO₂ pur).

Dans cette dernière partie consacrée à l'étude de nos échantillons par XPS et UPS, nous nous intéressons maintenant à la bande V 3d du vanadium en UPS.

La figure V.13 montre les spectres UPS proches du niveau de Fermi (E_F) à deux températures 30 °C et 130 °C. La partie gauche de la figure 12 (a : 30 °C et b : 130 °C) correspond au VO₂ pur possédant une structure cristallographique de type M1 et la partie droite (c : 30 °C et d : 130 °C) présente des spectres obtenus à partir d'un échantillon de dioxyde de vanadium avec un dopage aluminium de 8 % at possédant, quant à lui, une structure de type M2. Ces spectres ont été ajustés à l'aide d'une suppression du bruit de fond (courbes vertes) et d'une Gaussienne (courbes oranges).

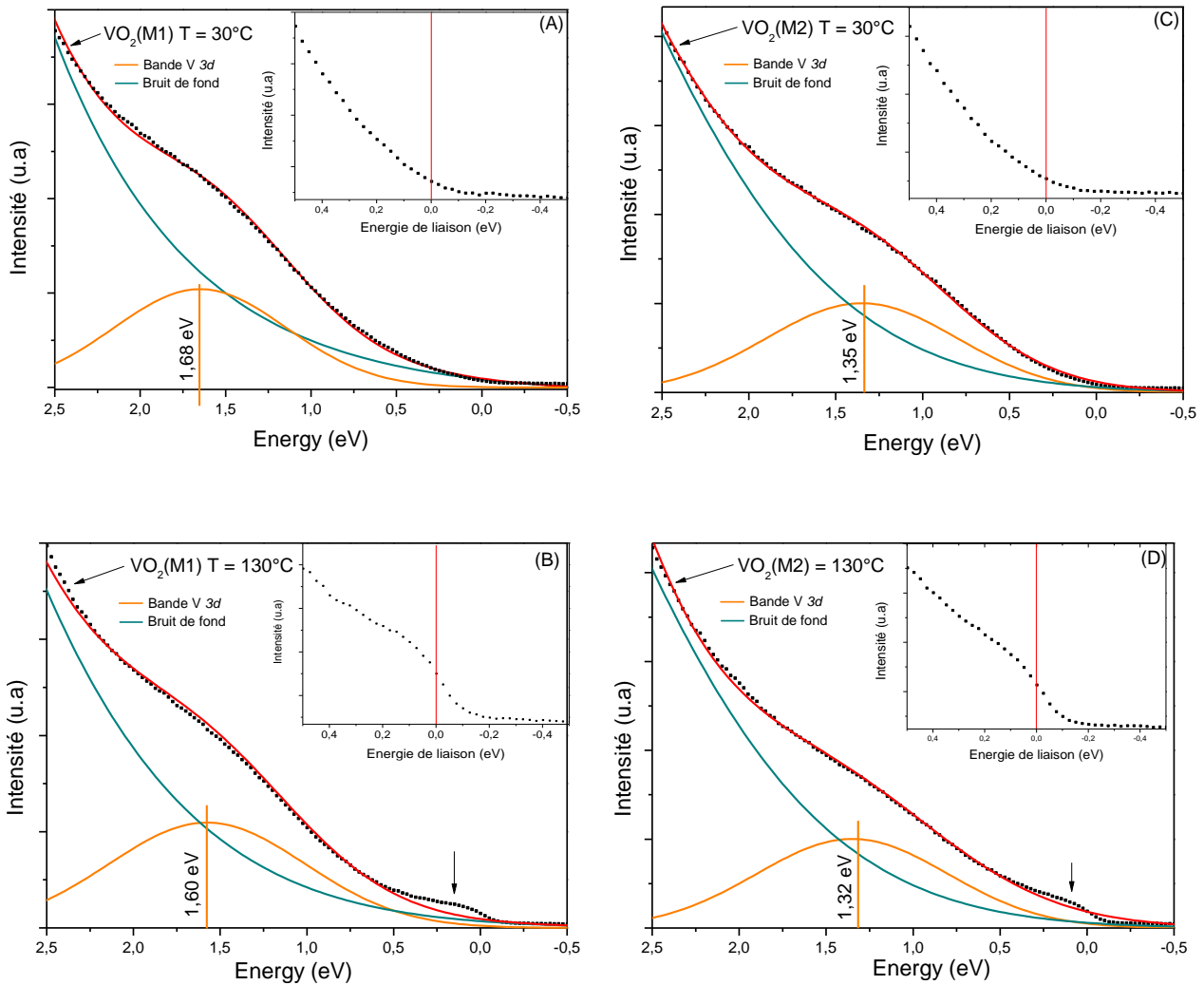


Figure V.13 : Spectres UPS proches du niveau de Fermi à 30 et 130 °C pour un film de dioxyde de vanadium sans dopage (A) et (B), et avec dopage aluminium (C) et (D)

Pour le film sans aluminium correspondant à la structure de type M1 à température ambiante, l'ajustement de la bande $V 3d$, puis la suppression du bruit de fond, donnent un pic à 1,68 eV. Ce pic est légèrement décalé vers de plus faible énergie (1,60 eV) lorsque la température de l'échantillon est portée à 130 °C, on observe également une contribution au niveau de Fermi. Le pic observé à température ambiante, se trouvant à 1,68 eV, correspond à la séparation de la bande $V 3d_{II}$. Cette séparation est due à la formation de paires V-V dans la maille monoclinique M1. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par Okimura *et al.* [6]. Dans leur étude, la position du pic $V 3d$ de l'échantillon M1 est mesurée à 1,80 eV à 30 °C et 1,63 eV à 130 °C.

Pour l'échantillon présentant la phase M2, la position du pic V 3d à 30 °C et 130 °C est mesurée respectivement à 1,35 eV et 1,32 eV. Ces valeurs sont relativement proches des valeurs obtenues par Biermann *et al.* (1,5 eV à 30 °C et 1,47 eV à 127 °C). Les différences de position des pics entre les valeurs obtenues par Biermann et nos valeurs (Variation E plus faible) s'expliquent par des modes différents d'élaboration et par la présence d'une légère pollution au carbone de nos échantillons, que nous avons choisi de ne pas retirer afin de ne pas réduire l'oxyde de vanadium.

Intéressons-nous maintenant aux positions des pics obtenus pour la phase M2 à basse température. Nous observons une position de pic à 1,35 eV alors qu'il se trouvait à 1,68 eV pour la phase M1. Dans la phase M1, les atomes de vanadium (V-V) forment une chaîne en « zigzag » avec un espacement égal entre les atomes de vanadium, ce qui n'est pas le cas dans la phase M2. Cette modification entraîne une diminution du *pairing* des atomes de V le long de l'axe x et par conséquent, une diminution de l'énergie de liaison.

Ces résultats obtenus à température ambiante corroborent ceux obtenus par l'équipe de Biermann qui reporte des positions différentes pour V 3d pour les phases M1 et M2. Dans leur étude, la phase M2 n'est pas obtenue par un dopage du dioxyde de vanadium, ce qui semble indiquer que ce comportement est intrinsèque à la phase M2. A basse température, la différence de position du pic V 3d M1 / V 3d M2 est de 0,3 eV. Cette différence tombe à 0,1 eV lorsque les échantillons sont portés à 130 °C. Cette variation de position n'est pas aussi marquée dans notre cas, ce qui pourrait être attribué à la présence d'aluminium (IV).

Nous nous intéressons maintenant aux valeurs des pics obtenus à 130 °C dans la phase rutile (R). Pour rappel, le dioxyde de vanadium peut se trouver sous sa forme M1 ou M2 et au-delà de 68 °C, il se trouve sous une forme unique de type R. Par conséquent, une superposition des pics UPS est attendue lorsque la température de transition est atteinte, mais ce n'est pas le cas. En effet, dans le cas de l'échantillon sans dopage, la bande V 3d est centrée à 1,60 eV, alors qu'elle est centrée à 1,3 eV pour l'échantillon avec dopage. Il semble donc que la phase rutile ainsi formée, ne soit pas identique dans les deux cas.

Comme nous le montrerons dans la partie suivante, une partie de l'aluminium ajouté vient en substitution dans les grains de dioxyde de vanadium. Il est donc cohérent de trouver des modifications significatives entre la phase rutile issue de la transition $M1 > R$ ou $M2 > R$. L'hypothèse avancée est la suivante : l'aluminium en substitution pourrait être à l'origine de la formation d'une phase rutile dopé Al différentes de la phase rutile issue de l'oxydation du vanadium pure. Cette phase rutile cristallographiquement différentes, possède des propriétés optiques différentes. Cela permettrait d'expliquer l'augmentation du $\Delta\varepsilon$ pour des échantillons de dioxyde de vanadium dopés à l'aluminium. Cette hypothèse reste malgré tout difficile à vérifier. D'autres études (par exemple, diffraction au MET en température) sur la phase haute température doivent être réalisées afin de comprendre plus en profondeur le rôle de l'aluminium dans la phase rutile. De plus, la littérature ne parle pas de différence au niveau de la phase rutile, ce qui rend les recherches encore plus difficiles.

VC. Analyses par microscopie électronique à transmission

La dernière partie sera consacrée à l'étude des couches minces de VO_2 et $V_{(1-x)}Al_xO_2$ (obtenues après recuit de couches de vanadium métalliques à 550 °C pendant 3 minutes). Les objectifs sont de confirmer une nouvelle fois la présence des phases M1 et M2 en fonction de la teneur en aluminium et de localiser avec précision l'aluminium dans les couches : est-il en substitution du vanadium ou bien sous forme d'alumine aux joints de grains ?

C1. Morphologie des couches de dioxyde de vanadium élaborées avec et sans aluminium

Afin de réaliser des analyses fines au microscope électronique en transmission, nous avons réalisé des lames minces prélevées en coupe transverse sur nos échantillons, à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à ions gallium pour la découpe et l'amincissement. Les lames FIB ont été extraites à partir des couches de dioxyde de vanadium déposées sur un substrat de silicium dans le but de pouvoir mesurer la quantité d'aluminium introduite avant recuit sans être affectée par la diffusion du substrat. Les lames FIB ont une épaisseur d'environ 80 nm afin de pouvoir réaliser des analyses en haute résolution et de pratiquer des cartographies EELS. Les micrographies suivantes présentent deux lames FIB de couches de dioxyde de vanadium : la première sans aluminium et la seconde avec aluminium.

Une attention particulière a été portée durant la préparation des lames FIB afin d'éviter toute réduction ou dégradation des échantillons.

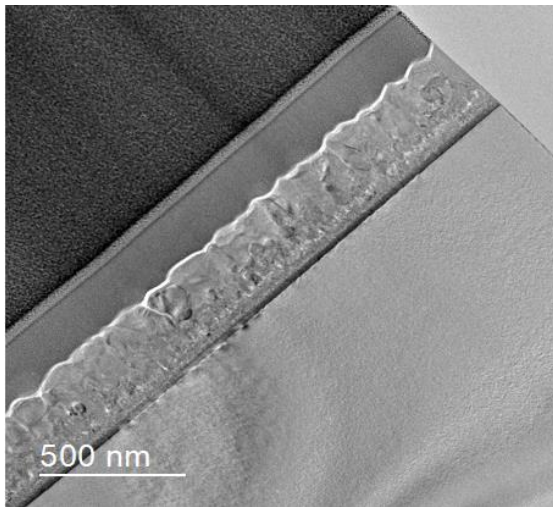


Figure V.14 : Micrographie d'une lame FIB réalisée sur un échantillon de VO₂ sans aluminium déposé sur silicium

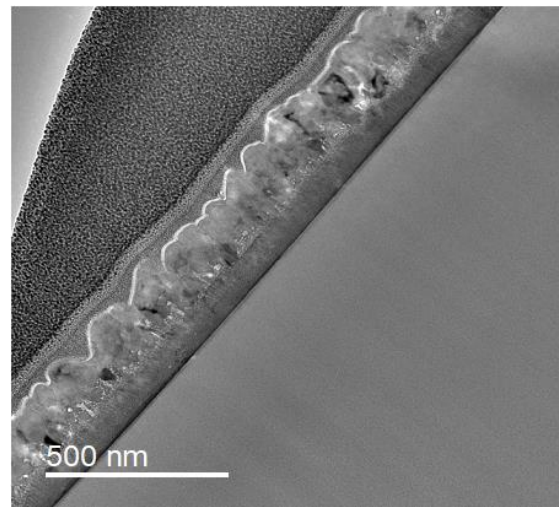


Figure V.15 : Micrographie d'une lame FIB réalisée sur un échantillon de VO₂ avec 7 % d'aluminium déposé sur silicium

Comme nous pouvons le voir sur les micrographies V.14 et 15, la présence de plusieurs zones distinctes dans les deux films est observée. La figure suivante (V.16) présente, à gauche une micrographie d'un échantillon de dioxyde de vanadium sans aluminium, la figure de droite présente quant à elle une micrographie STEM du même échantillon. En tout, cinq zones différentes sont identifiables.

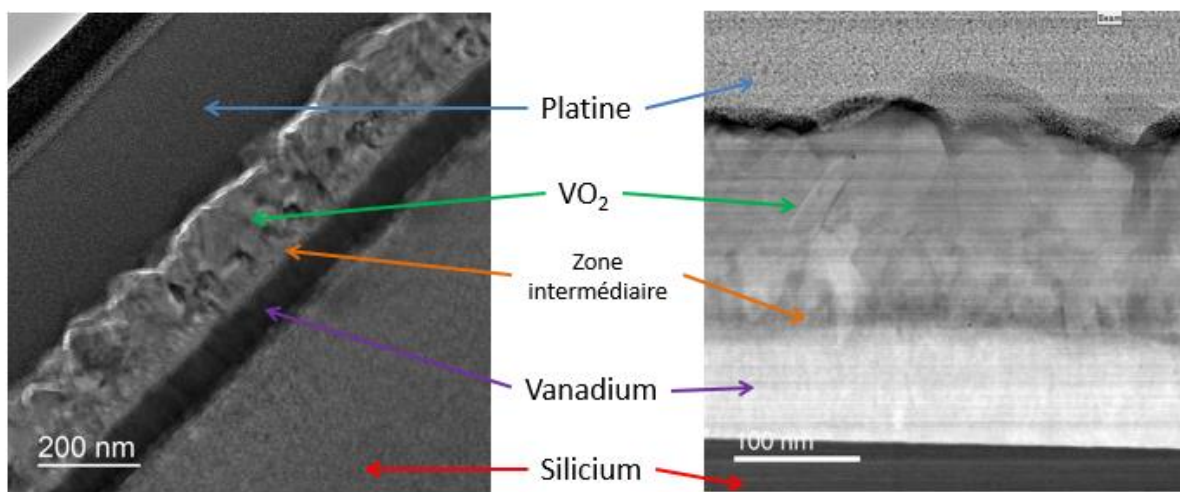


Figure V.16 : A gauche : Micrographie d'un échantillon de VO₂. A droite : Micrographie STEM du même échantillon

La première zone est une couche de platine issue de la préparation de la lame FIB. Son rôle est de protéger l'échantillon pendant la découpe de la lame et de permettre une bonne conductivité de celui-ci. Une deuxième zone, composée de dioxyde de vanadium cristallisé, est observée (nous déterminerons par la suite la structure cristallographique du VO₂ présent dans chaque échantillon). Vient ensuite une troisième zone de plus faible épaisseur, il s'agit d'une zone « tampon » constituée d'un mélange de sous-oxydes. La quatrième zone est métallique, composée de vanadium ou de vanadium dopé aluminium. Il s'agit d'une couche métallique qui n'a pas été oxydée pendant le recuit. Cette observation est en accord avec les profils de concentration obtenus par spectrométrie de masse à ionisation secondaire. La dernière zone est constituée du substrat, dans notre cas, du silicium. Les lames présentent des morphologies similaires avec la présence de ces cinq différentes zones sur les échantillons sans ou avec aluminium.

La figure V.17 présente une micrographie en champ clair réalisée en STEM sur un échantillon de VO₂ sans aluminium. Elle nous permet de clairement distinguer les trois zones composant notre couche mince :

- **Zone 1** : une interface entre le substrat et les grains constituée de vanadium métallique non oxydé durant le recuit. Cette interface semble cristallisée (observations en haute résolution). L'épaisseur de la zone 1 est d'environ 20 nm.
- **Zone 2** : il s'agit de la zone intermédiaire. Cette dernière est composée d'une première série de grains avec des tailles variant de quelques nanomètres à environ 40 nm. Toute cette zone est cristallisée (observations en haute résolution).
- **Zone 3** : elle est composée de gros grains de VO₂ en surface avec des tailles comprises entre 40 (ceux proches de la zone 2) et 150 nm (les grains en surface). Cette zone est parfaitement cristallisée et sera indexée dans la partie suivante.

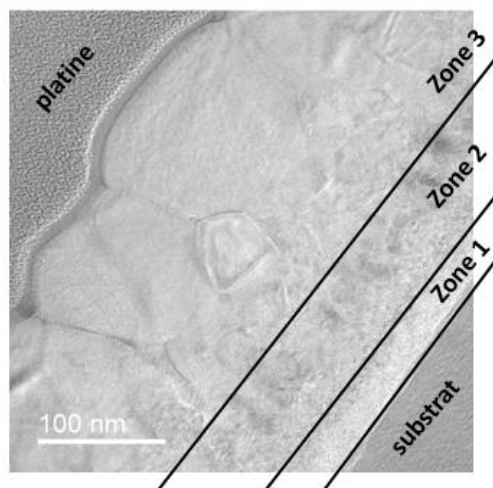


Figure V.17 : Micrographie STEM en champ clair sur un échantillon de VO₂ sans aluminium

A la vue de ces images, il est donc possible de conclure que nos couches minces de dioxyde de vanadium présentent les mêmes caractéristiques morphologiques qu'elles soient élaborées avec ou sans aluminium. Nous pouvons également dire que nous ne voyons pas de petits grains en surface indiquant la présence de suroxydes. Le temps de recuit utilisé permet donc d'obtenir des échantillons dépourvus de V₂O₅ (cette dernière constatation sera vérifiée par les différentes études cristallographiques dans un paragraphe suivant). Les différentes zones observées sont en accord avec le mode d'élaboration des échantillons qui est, pour rappel, un dépôt métallique de vanadium suivi d'un recuit sous air afin d'oxyder la couche.

C2. Structure cristallographique des couches de dioxyde de vanadium élaborées avec et sans aluminium

Dans un second temps, nous avons étudié la structure cristallographique des échantillons de dioxyde de vanadium élaborés avec et sans aluminium. Le but est de montrer avec certitude la présence des phases M1 et M2 en fonction de la quantité d'aluminium introduite lors de la préparation des échantillons. Les figures suivantes présentent les micrographies en champs clair et sombre, ainsi que les clichés de diffraction électronique obtenus, pour une couche mince de dioxyde de vanadium avec et sans aluminium.

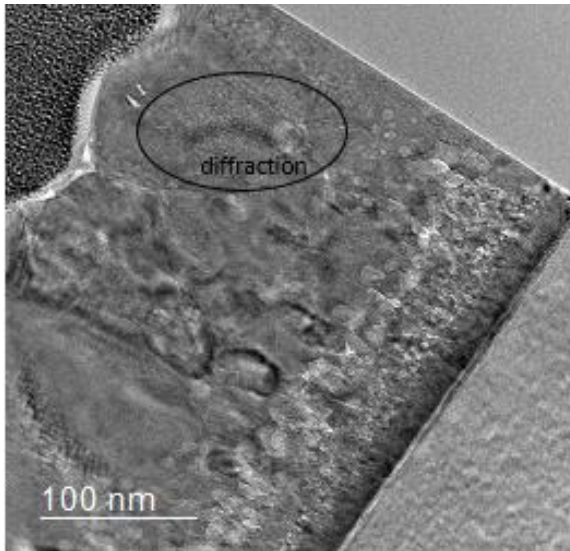


Figure V.18 : Image champ clair d'un échantillon de VO₂ sans aluminium

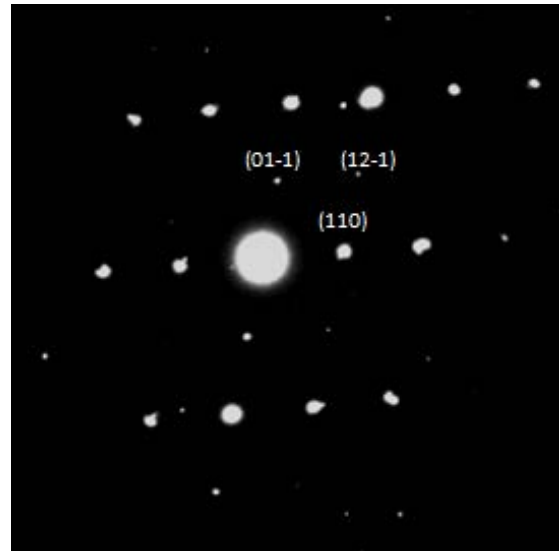


Figure V.19 : Cliché de diffraction d'un grain de VO₂ sans aluminium indexé VO₂(M1) Axe de zone <-111>

La figure V.18 présente une micrographie en champ clair d'un cristal orienté en position de Bragg obtenue sur une couche mince ne contenant pas d'aluminium. Le cliché de diffraction associé réalisé par diffraction en aire sélectionnée (ou SAED) est présenté dans la figure V.19. Ce cliché de diffraction présente des tâches de diffraction associées au cristal orienté (zone cerclée de noir sur la figure V.18). Les distances interréticulaires et les angles des différentes tâches (les tâches de très faible intensité sont dues à la superposition de plusieurs grains) ont été mesurés afin de pouvoir déterminer les structures cristallographiques présentes ainsi que leur orientation (voir tableau suivant). Nous avons également simulé les structures cristallographiques ainsi que les clichés de diffraction théoriques associés (figure V.20) à l'aide du logiciel JEMS (Java Electron Microscopy Software) [25]. Après comparaison des données expérimentales et théoriques (tableau V.4), nous avons attribué ce cliché de diffraction à la phase monoclinique VO₂(M1) avec l'axe de zone [-111] (groupe d'espace P2₁/c). Ceci permet une nouvelle confirmation de la présence de la phase VO₂(M1) lorsque les films sont élaborés sans ajout d'aluminium.

D _{théorique} (nm)	0,330	0,320	0,205
D _{expérimentale} (nm)	0,329	0,316	0,204
Plans	(110)	(01-1)	(12-1)

Tableau V.4 : Récapitulatif des distances interréticulaires et plans associés indexés sur la figure V.21

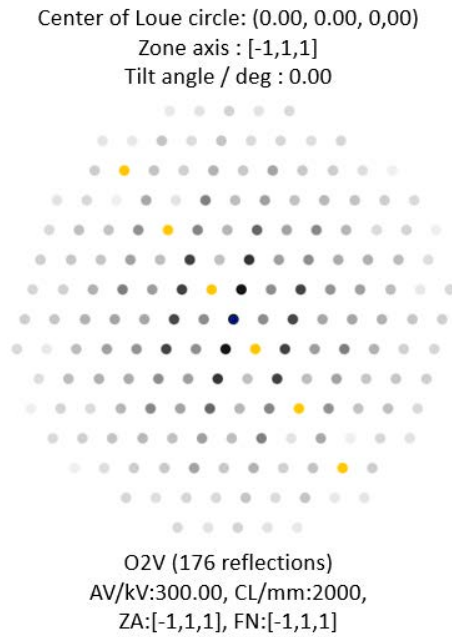


Figure V.20 : Cliché de diffraction simulé de l'axe de zone [-1, 1, 1] de la structure monoclinique M1

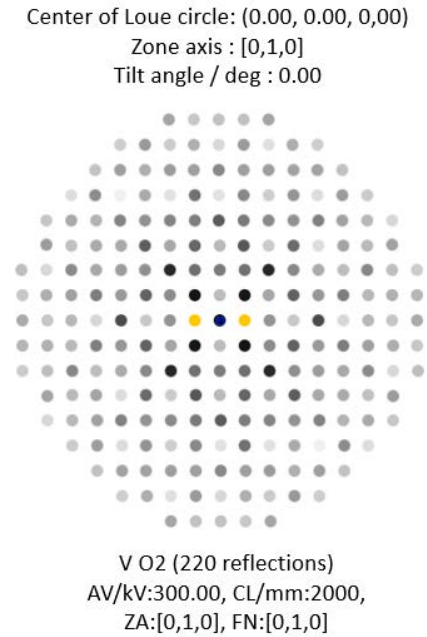


Figure V.21 : Cliché de diffraction simulé de l'axe de zone [0, 1, 0] de la structure monoclinique centré M2

Remarque : les simulations sont obtenues en faisant apparaître la double diffraction (il y a donc présence de points reconstruits, en jaune). Les clichés de diffraction ont été simulés sans tenir compte de l'épaisseur de la lame ce qui explique les différences d'intensité entre clichés théoriques et expérimentaux.

Une lame FIB, provenant d'un échantillon de vanadium dopé avec 8 % atomique d'aluminium, ayant subi un recuit d'oxydation de 3 minutes à 550 °C, déposé sur silicium, a été analysée. La figure V.22 présente une micrographie de la couche de dioxyde de vanadium ainsi formée. Comme dans le cas du VO₂, trois zones différentes sont visibles (gros grains, intermédiaires et métalliques). Une étude de la structure cristallographique, par diffraction des électrons, a été réalisée sur les différents grains (ici, le grain noir sur la micrographie figure V.22 est en position de diffraction). Le cliché de diffraction est, quant à lui, présenté dans la figure V.23 et une différence est observée. Nous avons une nouvelle fois mesuré les angles et les distances interréticulaires afin de pouvoir déterminer la phase en présence. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau V.5.

$D_{\text{théorique}}$ (nm)	0,453	0,322	0,454	0,312
$D_{\text{expérimentale}}$ (nm)	0,450	0,324	0,457	0,318
Plans	(00-1)	(20-1)	(200)	(201)

Tableau V.5 : Récapitulatif des distances interréticulaires et plans associés indexés sur la figure V.22

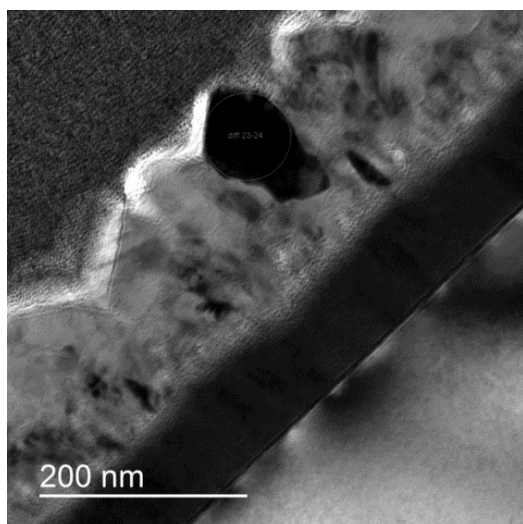
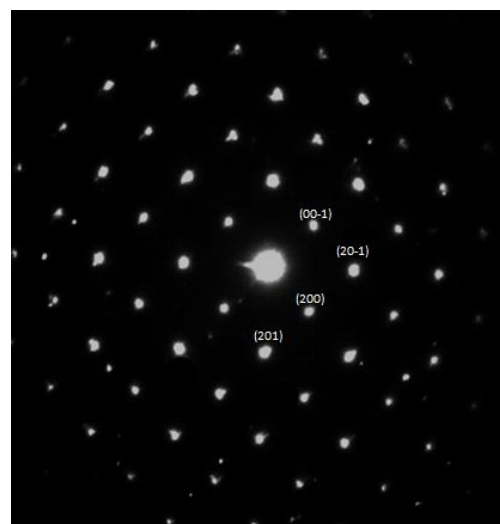


Figure V.22 : Micrographie d'un échantillon de VO₂ avec aluminium



**Figure V.23 : Cliché de diffraction d'un grain de VO₂ avec aluminium indexé VO₂(M2)
Axe de zone <010>**

Ces valeurs ont été comparées aux valeurs du cliché de diffraction théorique obtenues pour la phase VO₂(M2). Nous avons attribué ce cliché de diffraction à la phase monoclinique base centrée VO₂(M2) avec un axe de zone [010] (groupe d'espace C2/m). Cette constatation vient confirmer les observations faites en Raman. L'ajout d'aluminium, lors de l'élaboration des couches minces de dioxyde de vanadium, entraîne bien la formation d'une phase M2. Cette observation est en accord avec les nombreuses publications parlant du caractère M2 formeur d'un dopage à l'aluminium [26][27].

Nous pouvons à présent affirmer avec certitude que nous avons la présence de la phase VO₂(M1) dans les couches minces de dioxyde de vanadium non dopées. Par contre, un dopage à 8 % atomique d'aluminium avant recuit entraîne la formation d'un film composé uniquement de la phase VO₂(M2). Cette dernière constatation vient appuyer l'hypothèse que l'aluminium permet d'améliorer les propriétés optiques de nos couches minces en modifiant la structure cristallographique de celles-ci.

C3. Localisation et identification de l'aluminium dans les films minces

Pour finir l'étude des couches minces de dioxyde de vanadium dopées aluminium, nous avons réalisé des mesures en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Le but de ces mesures est de déterminer la localisation de l'aluminium dans nos couches minces. Ce dernier est-il en substitution dans les grains ? Est-il sous forme d'alumine ou encore sous forme d'agrégat d'aluminium métallique ? Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures EELS sur deux lames FIB, la première étant un échantillon de dioxyde de vanadium pur et la seconde étant un échantillon de dioxyde de vanadium dopé aluminium.

Pour rappel, nous avons observé la présence de trois zones dans tous nos échantillons (voir figure V.24). La première zone contient les restes de vanadium métallique non oxydé. La seconde zone, dite intermédiaire, est constituée de grains de dioxyde de vanadium de petite taille (de quelques nanomètres à environ 40 nm). La dernière zone (zone 3) est composée de gros grains de VO₂ en surface avec des tailles comprises entre 40 (ceux proches de la zone 2) et 150 nm (les grains en surface). C'est dans cette zone 3, parfaitement cristallisée, que nous réalisons nos mesures EELS.

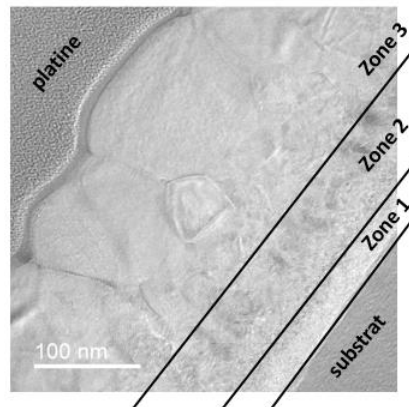


Figure V.24 : Micrographie en champ clair d'un échantillon de VO₂

Lors de cette étude EELS, nous nous intéressons tout particulièrement à deux zones d'énergie. La première est située entre 50 et 150 eV. Dans cette plage énergétique, nous nous attendons à observer le seuil majeur de l'aluminium L_{2/3} débutant à 73eV. L'observation des signatures EELS dans cette zone, nous donnera des informations sur la présence ou non d'aluminium et d'alumine dans nos échantillons. Nous verrons également la présence du seuil mineur M1 du vanadium à 66 eV. Nous étudierons également une seconde zone située entre 500 et 580 eV.

Dans cette zone, nous pourrions observer les seuils majeurs du vanadium L_2 à 521 eV et L_3 à 513 eV ainsi que le seuil majeur K de l'oxygène à 532 eV [28].

Nous commençons l'étude EELS par l'échantillon de VO_2 sans dopage aluminium. Les figures V.25 et V.26 présentent respectivement les spectres EELS obtenus dans les zones 50 – 150 eV et 500 – 580 eV.

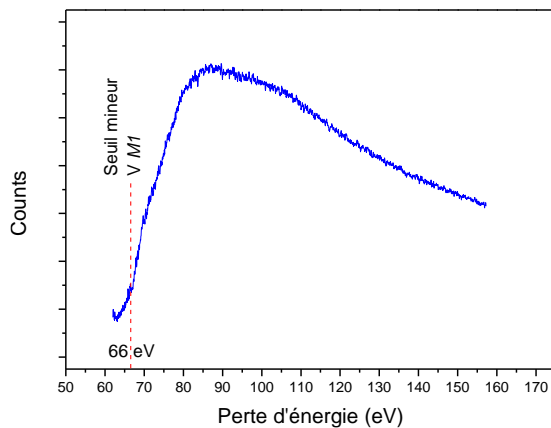


Figure V.25 : Spectre EELS réalisé sur la zone 3 d'un échantillon de VO_2 sans aluminium dans la zone 50-150 eV

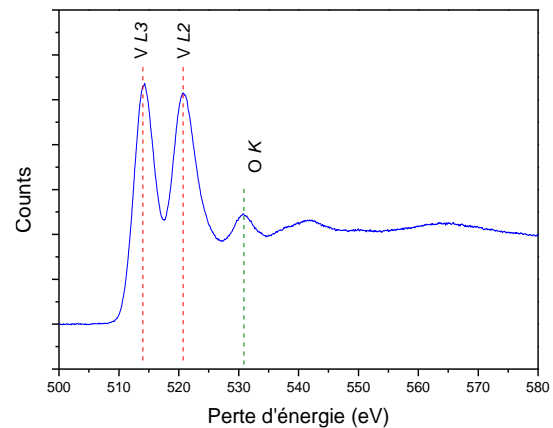


Figure V.26 : Spectre EELS réalisé sur la zone 3 d'un échantillon de VO_2 sans aluminium dans la zone 500-580 eV

Comme le montre la figure V.25, un signal EELS est obtenu dans la zone 50-150 eV pour l'échantillon sans dopage aluminium. Il s'agit du signal du seuil mineur M1 du vanadium. Ce spectre EELS du seuil mineur M1 est important, car sa présence viendra influencer les mesures du seuil majeur $L_{2/3}$ de l'aluminium par la suite.

Sur la figure V.26, nous pouvons clairement identifier les deux seuils majeurs du vanadium L_2 à 521 eV et L_3 à 513 eV, ainsi que le seuil majeur K de l'oxygène à 532 eV. Ces différentes observations serviront de références, afin de comparer les spectres EELS obtenus avec un échantillon contenant de l'aluminium.

Nous avons ensuite étudié l'échantillon de VO_2 avec dopage aluminium. Les figures V.27 et V.28 présentent les spectres obtenus dans les deux zones étudiées, à savoir l'intérieur d'un grain de VO_2 et le joint de grains.

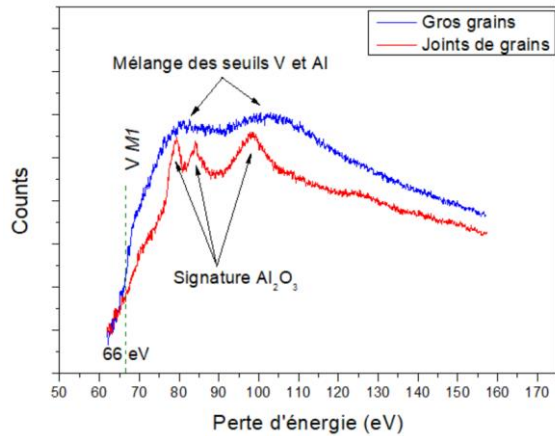


Figure V.27 : Spectre EELS réalisé sur un échantillon de VO₂ dopé Al dans la zone 50-150 eV. En bleu : dans la zone 3. En rouge : joints de grains

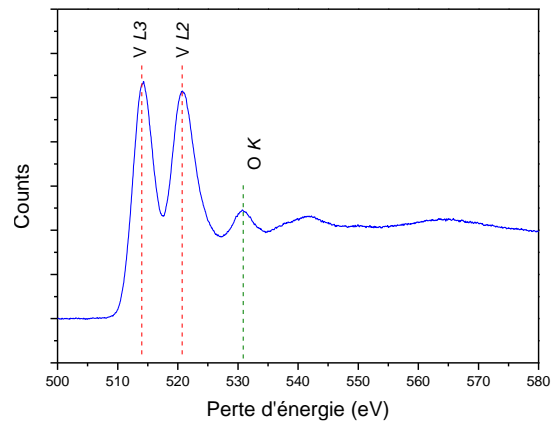


Figure V.28 : Spectre EELS réalisé sur la zone 3 d'un échantillon de VO₂ avec aluminium dans la zone 500-580 eV

Comme nous pouvons le voir sur la figure V.28, il n'y a pas de différence importante entre les spectres EELS des échantillons avec et sans aluminium. Dans les deux cas, les deux seuils majeurs du vanadium L₂ à 521 eV et L₃ à 513 eV ainsi que le seuil majeur K de l'oxygène à 532 eV sont observés. En revanche, au niveau de la seconde partie étudiée (zone 50-150 eV) de nombreuses différences apparaissent. Nous utilisons une étude EELS réalisée par l'équipe de recherche de D. Bouchet comme référence [29] et nous comparons nos résultats aux leurs (figure V.29). Pour commencer, sur le spectre bleu (mesure EELS réalisée dans un grain de la zone 3) deux contributions sont identifiables. La première vient du seuil mineur M1 du vanadium et la seconde appartient au seuil majeur L_{2/3} de l'aluminium. En raison du faible pourcentage d'aluminium, ce spectre ne permet pas d'identifier clairement sous quelle forme se trouve l'aluminium dans les grains de VO₂. A cela vient s'ajouter des problèmes de stabilité des échantillons, sous le faisceau d'électrons, ceux-ci se détériorent très rapidement, ce qui implique l'utilisation d'un temps de comptage très (trop) court. Toutefois, la présence d'aluminium dans les grains est confirmée. En mettant en balance les différentes mesures réalisées en Raman, MET et en UPS, nous pouvons avancer de manière raisonnable que nous avons bien présence d'aluminium en substitution dans les grains de VO₂. Pour finir, le spectre EELS en rouge, réalisé aux joints de grains, permet clairement d'identifier la combinaison du seuil M1 du vanadium (le spectre commence à 66 eV) et le seuil L_{2,3} de l'alumine (les trois pics à partir de 75 eV). Bien que nous ne puissions pas identifier avec certitude le type d'alumine présent aux joints de grains, ces mesures EELS confirment la présence de cette dernière, sous une forme cristallisée de type α ou θ . (l'alumine θ étant métastable), il est probable que nous soyons en présence d' α -Al₂O₃.

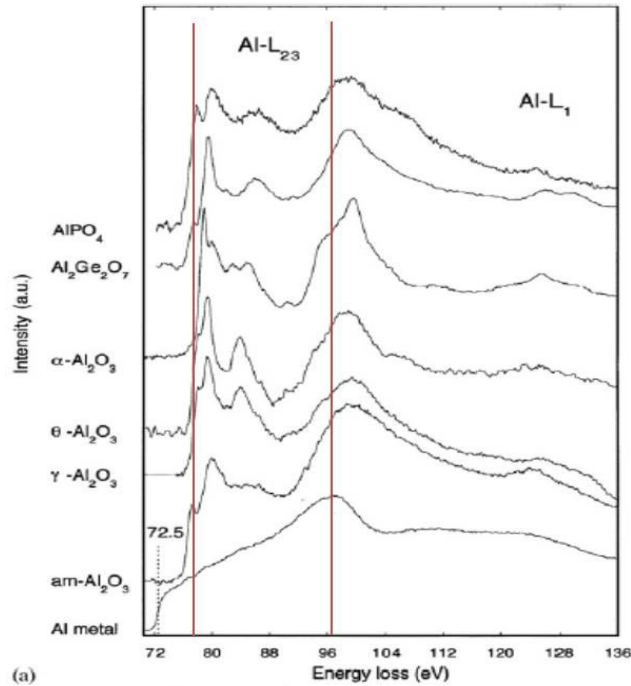


Figure V.29 : Spectres EELS obtenus sur différents échantillons [29]

En conclusion, nous avons montré que l'aluminium ajouté lors du dopage était présent sous deux formes dans nos échantillons. Une partie se trouve probablement en substitution dans les grains de VO_2 et explique la présence de la phase M2. La seconde partie se trouve sous forme d'alumine aux joints de grains. A ce jour, de nombreuses possibilités d'études restent possible afin de comprendre plus précisément le rôle de l'aluminium sur la phase haute température. Il est également nécessaire d'approfondir les résultats obtenus sur l'alumine. Celui-ci semble cristallisé malgré une température relativement faible et un temps de recuit courts.

C4. Cartographie de phases par diffraction

Dans cette partie, nous nous intéressons à un échantillon dont la teneur en aluminium est dite « intermédiaire ». Il s'agit d'une couche mince élaborée avec 4 % atomique d'aluminium avant recuit. Le traitement thermique est identique à celui des échantillons précédents. Pour rappel, lors des mesures en spectroscopie Raman, nous avons montré que cet échantillon contenait un mélange de phases constitué de $\text{VO}_2(\text{M1})$ et de $\text{VO}_2(\text{M2})$. Le but de la cartographie de phases est de confirmer cette observation. Nous en profiterons également pour regarder qualitativement la présence ou non d'alumine dans notre système. Pour ce faire, nous utilisons la diffraction des électrons par précession (PED) [31][32]. Le principe de cette mesure est d'utiliser les bobines

défectrices du microscope pour faire pivoter le faisceau du microscope sur lui-même avec un angle compris entre 0 et 3°. De plus, les bobines sont également utilisées pour faire balayer la surface de l'échantillon par le faisceau d'électrons de façon à pouvoir enregistrer un cliché de diffraction à chaque position du faisceau. Cette technique de mesure permet d'obtenir des ondes excitées plus nombreuses (meilleure lisibilité des diffractogrammes) et d'abaisser les effets dynamiques (les diffractions en position de Bragg ne sont que passagères). Lors de cette mesure, de multiples clichés de diffraction sont enregistrés (tous les 2 nm²). Une fois les clichés de diffraction enregistrés, le logiciel ASTAR les compare avec des clichés simulés à partir des fiches CIF des différentes phases que nous pensons présentes dans l'échantillon. Dans notre cas, nous avons regardé la présence ou non des phases suivantes :

- en rouge : VO₂(M2)
- en vert : VO₂(M1)
- en bleu : α -Al₂O₃

La figure V.30 présente les cartographies de phases ainsi réalisées.

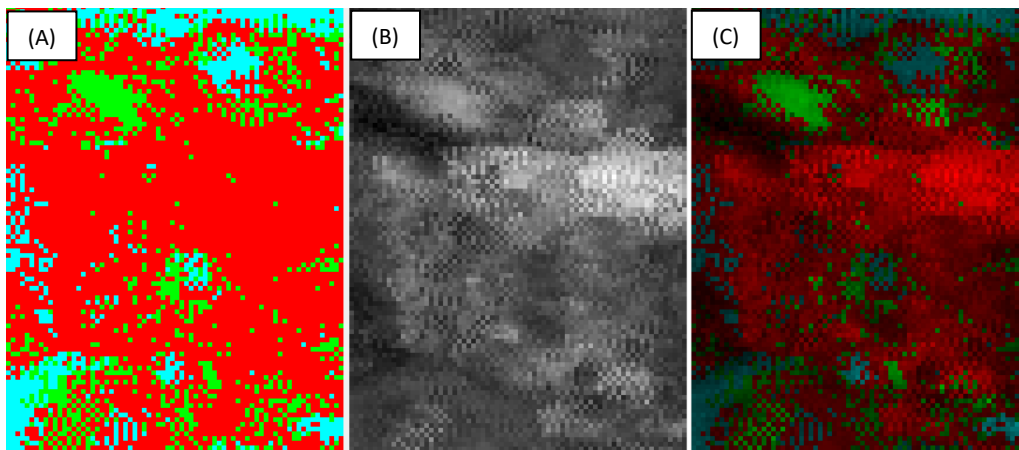


Figure V.30 : Cartographies de phases M1/M2/Al₂O₃. (A) : cartographie de phases (B) : indice de fiabilité (en clair, bonne correspondance en foncé, correspondance faible) (C) : combinaison des cartographies de phases et de fiabilité

Comme nous pouvons le voir sur les figures V-30, celles-ci sont en accord avec les mesures Raman puisque nous retrouvons bien la présence simultanée des phases M1 et M2 lorsque la teneur en aluminium de l'échantillon ne dépasse pas la valeur critique de 5 %. Nous avons bien un mélange de phases avec une proportion plus importante de VO₂(M2), ce qui est en adéquation avec le fait que le mélange de phases semble se produire entre 2 et 5 % atomique d'aluminium. Il est donc logique d'avoir une quantité supérieure de phase M2, lorsque l'échantillon a une teneur en aluminium proche de la valeur limite. La présence d'aluminium

dans l'échantillon est également visible. Cette dernière constatation a été étudiée plus en détail dans la partie précédente (EELS).

En conclusion, la comparaison entre la forme, les distances et les angles obtenus pour les clichés expérimentaux et les clichés simulés démontre donc que les couches de dioxyde de vanadium élaborées sans dopage aluminium, se trouvent sous une forme monoclinique M1. Nous avons également montré que pour les couches avec un dopage aluminium de 8 % atomique, nous sommes en présence d'une phase monoclinique base centrée notée VO₂(M2). Pour finir, l'étude d'un échantillon intermédiaire (avec 4 % atomique d'aluminium) a permis de montrer la présence simultanée des phases M1 et M2. Ces différentes constatations viennent toutes confirmer les observations réalisées au préalable par spectroscopie Raman.

Pour rappel, la phase M2 seule est présente pour une teneur en aluminium au-delà de 5 %. Par conséquent, nous observons bien un mélange de phases avec une proportion plus importante de VO₂(M2), ce qui est en adéquation avec le fait que le mélange de phases semble se produire en 2 et 5% atomique d'aluminium. Il est donc logique d'avoir une quantité supérieure de phase M2 lorsque l'échantillon a une teneur en aluminium proche de la valeur limite.

C5. Conclusion

Cette nouvelle phase a été étudiée en Raman, ce qui nous a permis d'élaborer un diagramme de phases M1 M2 en fonction de la quantité d'aluminium introduite dans le système. Une étude XPS et UPS a été réalisée et nous a permis de mettre en évidence la modification de porteurs de charge au niveau de Fermi lorsque la transition de phase métal-isolant se produit. Nous avons également mis à jour une différence importante au niveau de la phase haute température. Cette différence pourrait permettre d'expliquer l'amélioration des propriétés optiques de la couche thermochrome.

C6. Références

- [1] Marta V. Bosco, Miguel A. Bañares, María V. Martínez-Huerta, et al. “**In situ FTIR and Raman study on the distribution and reactivity of surface vanadia species in V₂O₅/CeO₂ catalysts**”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 408 (2015) p. 75-84
- [2] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau, “**Vibrational spectra and valence force field of crystalline V₂O₅**”, *Spectrochimica Acta*, Vol. 39A (1983) p. 641-651
- [3] P. Schilbe, “**Raman scattering in VO₂**”, *Physica B: Condensed matter*, Vol. 316 (2002) p. 600-602
- [4] M. Marezio, D. B. Mcwhan, J. P. Remeika, et al. “**Structural aspects of metal insulator transitions in Cr-doped VO₂**”, *Physical review B*, Vol. 5 (1972) p. 2541
- [5] C. Marini, E. Arcangelitti, D. Di Castro, et al. “**Optical properties of V_{1-x}Cr_xO₂ compounds under high pressure**”, *Physical review B*, Vol. 77 (2008) p. 235111
- [6] K. Okimura, N. H. Azhan, T. Hajiri, et al. “**Temperature-dependent Raman and ultraviolet photoelectron spectroscopy studies on phase transition behavior of VO₂ films with M1 and M2 phases**”, *Journal of applied Physics*, Vol. 115 (2014) p. 153501
- [7] G. Villeneuve, M. Drillon, J. C. Launay, et al. « **Propriétés électriques des phases de basse température M1, T et M2 dans VO₂ dopé au chrome et à l'aluminium** » *Solid state communications*, Vol. 17 (1975) p. 657-661
- [8] E. Strelcov, A. Tselev, I. Ivanov, et al. “**Doping-based stabilization of the M2 phase in free-standing VO₂ nanostructures at room temperature**”, *Nano letters*, Vol. 12 (2012) p. 6198-6205
- [9] M. Ghedira, H. Vincent, M. Marezio, “**Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in V_{0.985}Al_{0.015}O₂**”, *Journal of solid state chemistry*, Vol. 22 (1977) p. 2541
- [10] M. Drillon, « **Transition métal-isolant dans Al-VO₂ : aspects structuraux, magnétiques, électriques et thermodynamiques** », *PHD dissertation*, Université de Bordeaux, (1974)
- [11] R. Zaabi, « **Films minces intelligents à propriétés commandables pour des applications électroniques et optiques avancées : dopage du dioxyde de vanadium** ». *PHD Dissertation*, Université de Limoges, (2015).
- [12] Y. Xu, W. Huang, Q. Shi, et al. “**Shape-dependent thermochromic phenomenon in porous nanostructured VO₂ films**”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 48 (2013) p. 4146-4149
- [13] J. Maenf, T.W. Kim, G. Jo, T. Lee, “**Fabrication, structural and electrical characterization of VO₂ nanowires**” *Materials Research Bulletin*, Vol. 43, Issue 7, (2008) p. 1649-1656
- [14] A. Uhart, J.B. Ledeuil, D. Gonbeau, et al. “**An Auger and XPS survey of cerium active corrosion protection for AA2024-T3 aluminum alloy**”, *Applied Surface Science*, Vol. 390 (2016) p. 751-759
- [15] J.P. Jasmin, F. Miserque, E. Dumas, et al. “**XPS and NRA investigations during the fabrication of gold nanostructured functionalized screen-printed sensors for the detection of metallic pollutants**”, *Applied Surface Science*, Vol. 397 (2016) p. 159-166
- [16] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, et al. “**Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺)**”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 135 (2004) p. 167-175
- [17] M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt, “**Mixed-valence vanadium oxides studied by XPS**”, *Surface Science*, (2000) p. 41-44
- [18] J. Mendiàdua, R. Casanova, Y. barbaux, “**XPS studies of V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂ and V₂O₃**”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 71 (1995)
- [19] G. A. Sawatzky, D. Post, “**X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides**”, *Physical Review B*, Vol. 20, Issue 4, (1979) p. 1546
- [20] A. Corvisier, “**Élaboration par pulvérisation magnétron réactive d'une couche thermochrome à base de dioxyde de vanadium. Application à la régulation passive de la température de panneaux solaires**”, *PHD Dissertation*, Université Nancy, (2014).

- [21] N. Alov, D. Kutso, I. Spirovova, Z. Bastl, “**XPS study of vanadium surface oxidation by oxygen ion bombardment**”, *Surface Science*, Vol. 600 (2006) p. 1628-1631
- [22] B. Felde, W. Niessner, D. Schalch, et al. “**Plasmon excitation in vanadium dioxide films**”, *Thin Solid Films*, Vol. 305, Issues 1–2, (1997) p. 61-65
- [23] S. Biermann, A. Poteryev, A. I. Lichtenstein, A. Georges, “**Dynamical singlets and correlation-assisted Peierls transition in VO₂**”, *Physical Review Letters*, Vol. 94 (2005) p. 026404
- [24] J.K. Kana, J.M. Ndjaka, G. Vignaud, et al. “**Thermally tunable optical constants of vanadium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry**”, *Optics Communications*, Vol. 284, Issue 3, (2011) p. 807-812
- [25] P. A. Stadelman, “**JEMS (Java Electron Microscopy Software)**”
<http://cimewww.epfl.ch/people/stadelman/jemsWebSite/jems.html>.
- [26] Y. Wu, L. Fan, S. Chen et al. “**A novel route to realize controllable phases in an aluminum (Al³⁺)-doped VO₂ system and the metal insulator transition modulation**”, *Materials Letters*, Vol. 127 (2014) p. 44-47
- [27] M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, “**X-ray diffraction study of metallic VO₂**”, *Physical Review B*, Vol. 10 (1974) p. 490-495
- [28] GATAN, “**Related spectral Database**”, <http://www.eels.info/atlas/vanadium>
- [29] GATAN, “**Related spectral Database**”, <http://www.eels.info/atlas/oxygen>
- [30] D. Bouchet, C. Colliex, “**Experimental study of ELNES at grain boundaries in alumina: intergranular radiation damage effects on Al-L23 and O-K edges**” *Ultramicroscopy*, Vol. 96, Issues 2, (2003) p. 139-152
- [31] P. Moeck, S. Rouvimov, I. Hausler, W. Neumann, S. Nicolopoulos, “**Precession electron diffraction & automated crystallite orientation/phase mapping in a transmission electron microscope**”, *11th IEEE International Conference on Nanotechnology*, (2011) p. 103-109
- [32] P. Moeck, S. Rouvimov, E.F. Rauch, M. Veron, H. Kirmse, I. Hausler, et al. “**High spatial resolution semi-automatic crystallite orientation and phase mapping of nanocrystals in transmission electron microscopes**”, *Cryst. Res. Technol.*, Vol. 46 (2011) p. 589-606

Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse CIFRE ont porté sur l'étude et l'optimisation de l'effet thermochrome du dioxyde de vanadium, afin d'utiliser ce dernier comme couche sélective dans des applications solaires thermiques. Les films minces de VO₂ ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de vanadium métallique suivi d'un recuit d'oxydation sur un substrat d'aluminium. Les films ont été caractérisés en utilisant le panel de techniques disponibles à l'Institut Jean Lamour pour optimiser l'effet thermochrome se traduisant par une variation d'émissivité ($\Delta\epsilon$) du matériau. En effet, pour l'application visée, la couche solaire finale doit avoir une émissivité infrarouge inférieure à 10 % à basse température et supérieure à 40 % à haute température, tout en conservant une absorption dans le visible supérieure à 90 %.

Afin de proposer une solution adaptée à la synthèse à l'échelle industrielle de VO₂, nous avons exploré une méthode de synthèse à partir d'une couche mince de vanadium. Les différents paramètres d'élaboration, tels que la pression de dépôt, la température de recuit ainsi que sa durée, ont été étudiés dans le chapitre 3. La caractérisation des films minces obtenus avec les différents paramètres, a permis de déterminer les conditions optimales d'élaboration. Ainsi, une température de recuit trop basse (520 °C) ou un temps de recuit trop faible (2 minutes) ne permettent pas d'oxyder correctement la couche de vanadium métallique. Nous avons également observé la dégradation des propriétés optiques des couches de VO₂ lorsque le recuit est effectué à une température trop élevée (580 °C) ou pendant un temps trop important (supérieur à 4 minutes). La diminution de l'effet thermochrome a pour origine l'apparition de phases parasites dues à une suroxydation. Une température optimale de 550 °C corrélée à un temps de recuit de 3 minutes 30 secondes a été déterminée. La pression de dépôt a également été étudiée au cours de ces travaux. En effet, cette dernière joue un rôle important dans le choix des temps et des températures de recuit. Une faible pression permet d'obtenir des films plus denses mais entraîne l'augmentation des temps de recuit nécessaires à la formation du dioxyde de vanadium. Dans notre cas, la pression de dépôt optimale se situe à 1,5 Pa. Il s'agit d'une pression de travail élevée qui favorise à la fois la diffusion de l'oxygène pendant le recuit ainsi que la diffusion de l'aluminium du substrat dans les films. La présence d'aluminium semble être à l'origine de l'amélioration du $\Delta\epsilon$ que l'on observe dans ces films. A l'issue de ces tests préliminaires, nous avons obtenu une couche thermochrome présentant un $\Delta\epsilon$ de 20 %.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié l'effet d'un dopant sur les propriétés optiques des films minces de VO₂. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser l'aluminium. En effet, ce dernier est peu onéreux, devait augmenter la température de transition et les traces de diffusion d'aluminium mise en évidence dans le chapitre 3 pouvaient être un facteur permettant d'expliquer l'amélioration de l'effet thermochrome. Dans un premier temps, nous avons étudié les paramètres d'élaboration à utiliser en co-pulvérisation magnétron, afin d'avoir une maîtrise de la stœchiométrie des films. Nous avons ensuite réalisé différents tests en appliquant les paramètres optimaux d'élaboration déterminés précédemment (3 minutes 30 secondes de recuit à 550 °C, pression de travail : 1,5 Pa). La quantité d'aluminium dans la couche de vanadium avant recuit a été étudiée sur la gamme 0 à 12 at. %. L'effet thermochrome augmente avec la quantité d'aluminium jusqu'à atteindre un maximum avec un $\Delta\varepsilon$ de plus de 40 % pour un dopage de 8 at. % d'aluminium. Passé ce maximum, l'ajout d'aluminium entraîne une diminution de la variation d'émissivité. A ce stade de l'étude, nous avons mis au point un procédé simple et rapide permettant d'obtenir une couche de VO₂ dopée à l'aluminium avec un effet thermochrome suffisamment marqué pour pouvoir être utilisée comme couche sélective par le partenaire industriel. La société Viessmann a fabriqué plusieurs prototypes à l'échelle 1 afin de vérifier la faisabilité et les performances d'un capteur solaire utilisant cette technologie. Les différents tests montrent que l'utilisation d'une couche de VO₂ comme absorbeur solaire permet d'obtenir un rendement identique aux capteurs solaires précédents tout en évitant les problèmes liés à la surchauffe.

Le chapitre 5 a concerné la compréhension de l'effet d'un dopage à l'aluminium sur la couche de dioxyde de vanadium. Nous avons réalisé des études Raman qui ont permis de mettre en évidence la formation d'une phase monoclinique M2 lorsque la teneur en aluminium était suffisamment élevée. Nous avons également réalisé un diagramme de phases VO₂(M1) VO₂(M2) en fonction de la teneur en aluminium de la couche de VO₂. Des analyses MET réalisées sur des lames FIB ont confirmé la présence des phases M1 et M2. Une cartographie de phases réalisée sur un échantillon dopé 5 % at. Al a permis de confirmer la présence simultanée des deux phases M1 et M2, ainsi que la présence d'Al₂O₃ aux joints de grains. Ces résultats ont été confirmés par des analyses EELS. Pour finir, des analyses XPS et UPS ont permis de mettre en évidence l'influence de l'aluminium sur la structure électronique du VO₂, qui se traduit par une modification de porteurs de charge au niveau de Fermi probablement à l'origine de l'augmentation du $\Delta\varepsilon$.

Ces travaux de thèse pourront être complétés par une étude plus approfondie de l'influence de l'aluminium sur la phase haute température (rutile). Des analyses MET, Raman ou encore DRX en température pourraient être envisagées afin de comprendre et d'identifier le rôle de l'aluminium sur l'amélioration des propriétés optiques du système. Ces différentes études permettraient de caractériser avec plus de précision la phase « R2 ». L'étude d'autres matériaux comme dopants est également envisagée. Le but serait de pouvoir augmenter la température de transition de la couche thermochrome à une température proche de 100 °C pour garantir au capteur une performance optimale. Une autre solution réside dans une autre famille de matériaux dont la température de transition est modulable. Les recherches en cours dans le cadre du laboratoire commun SOLARIS concernent des familles de pérovskites qui pourraient représenter la seconde génération de capteurs auto adaptatifs thermochromes. A ce jour, le partenaire industriel produit la couche de dioxyde de vanadium et utilise cette dernière dans ses capteurs solaires thermiques, sous le nom de VITOSOL 200-FM. Ces derniers, sont équipés de la technologie brevetée ThermPortect (brevet IJL/Viessmann). Actuellement l'homogénéité chimique de la couche sélective pose problème, le mélange vanadium-aluminium n'est pas complètement homogène sur la profondeur. Pour résoudre ce problème des études sont en cours pour remplacer les 3 cathodes Al/V/Al par une cible alliée Al/V. Afin d'étudier le système dans son intégralité, la couche antireflet peut également faire l'objet d'optimisation afin d'améliorer l'absorption solaire. L'ajout de fluor dans la couche d'antireflet peut également être envisagé afin de rendre cette dernière hydrophobe et ainsi augmenter la résistance et la durée de vie des capteurs solaires.

Communications, Publication et Prix

Communications :

ITFPC 2015 : Innovations in thin film processing and characterization - Nancy

Oral : Thermo-chromic vanadium dioxide thin film as a smart absorbent layer for solar collectors.

SPICE 2017 : Sciences Physique, Ingénieries, Chimie et Energie - De la recherche fondamentale à la recherche finalisée - Paris

Oral : SOLutions Appliquées à la Recherche d'Innovation Solaires"

EMRS 2017 : European Materials Research Society - Strasbourg

Conférence invitée : Thermo-chromic vanadium dioxide thin film as a smart absorbent layer for solar collectors

Publication :

David Mercs, Aurélien Didelot, Fabien Capon, Jean-Francois Pierson, Bernd Hafner, Alexandra Pazidis, Sebastian Föste, Rolf Reineke-Koch *“Innovative Smart Selective Coating to Avoid Overheating in Highly Efficient Thermal Solar Collectors”* Energy Procedia, *Volume 91*, Juin 2016, Pages 84-93

Prix :

Trophées des usines 2016 : Viessmann remporte le prix de l'initiative R&D

Prix Yves ROCARD 2016 décerné par la Société Française de physique à l'équipe de recherche et industrielle travaillant sur le VO₂

Brevet :

« Matériau absorbant à émissivité infrarouge variable et panneau solaire utilisant un tel matériau »

Résumé :

Titre : Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation cristallisation pour applications dans le solaire thermique.

Ces travaux sont issus d'une thèse CIFRE et de la collaboration entre la société Viessmann Faulquemont et le laboratoire de recherche l'Institut Jean Lamour. Ayant pour objectif de fortement réduire les problèmes liés aux hautes températures de stagnation dans les panneaux solaires thermiques, nous présentons une nouvelle génération d'absorbeur solaire intelligent à base de dioxyde de vanadium. Le dioxyde de vanadium, noté VO_2 , est un matériau présentant une transition métal-isolant (MIT) à une température critique (T_c) de 68°C . Cette transition s'accompagne d'une modification de la structure cristallographique. Le VO_2 se trouve sous une forme monoclinique $\text{VO}_2(\text{M})$ à basse température, et sous une forme rutile $\text{VO}_2(\text{R})$ à haute température. Ce changement de structure s'accompagne d'une forte modification des propriétés optiques. La synthèse de ces films est réalisée à partir d'une couche de vanadium métallique déposée par pulvérisation. Un recuit d'oxydation-cristallisation est ensuite effectué pour obtenir une couche d'environ 400 nm de dioxyde de vanadium. Afin d'optimiser et d'augmenter la variation d'émissivité ($\Delta\varepsilon$), la température et la durée du recuit sont étudiées. Dans un second temps, un dopage aluminium est réalisé afin d'augmenter l'effet de la transition thermochrome. Après optimisation, le passage au niveau industriel est un succès et des prototypes de taille 1 sont réalisés à partir de la couche thermochrome et de la couche standard afin d'être comparés dans des conditions normales d'utilisation.

Mots clef :

Pulvérisation cathodique - Dioxyde de vanadium - Thermochrome - Variation d'émissivité - Surchauffe – Solaire thermique

Title: Thermochromic Al-doped vanadium dioxide thin films obtained after an oxidation crystallization annealing for solar thermal applications.

This work is a CIFRE thesis between VIESSMANN Faulquemont SAS society and the laboratory Institut Jean Lamour. In order to strongly reduce the problems associated with high stagnation temperature, we present a new generation of solar absorbent layers based on a smart thermochromic vanadium dioxide thin film. Vanadium dioxide (VO_2) is a material which exhibit a metal insulator transition (MIT) at a critical temperature of 68°C (T_c). The transition is accompanied by a change in crystallographic structure $\text{VO}_2(\text{M})$, while a rutile-like structure $\text{VO}_2(\text{R})$ is obtained at high temperature. This structural change induces a drastic modification of the optical properties. The synthesis of vanadium-based films is performed using magnetron sputtering. We proceed to a subsequent annealing in air to form crystalline films of about 400 nm thickness. In order to increase the thermochromic effect of our thin film ($\Delta\varepsilon$) we study the temperature and duration of the annealing. In a second time we try to increase the emissivity switch between the low and high temperature phase by adding an aluminum doping. After optimization, scale up have been successfully done and the optimized parameters have been used to build a prototype of thermochromic selective layer that has been compared to the standard industrial solar absorber.

Keys words :

Magnetron sputtering - Vanadium dioxide - Thermochromic - Emissivity variation - Over heating – Thermal solar