



Synthèse par CVD/ALD sur grandes surfaces d'un sulfure de vanadium transparent et conducteur

Mathias Fraccaroli

► To cite this version:

Mathias Fraccaroli. Synthèse par CVD/ALD sur grandes surfaces d'un sulfure de vanadium transparent et conducteur. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALT006 . tel-02927887

HAL Id: tel-02927887

<https://theses.hal.science/tel-02927887>

Submitted on 2 Sep 2020

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Mathias Fraccaroli

Thèse dirigée par **Alain SYLVESTRE**
et codirigée par **Rémy GASSILLOUD**

préparée au sein du **CEA - LETI**
dans l'**École Doctorale EEATS**

Synthèse par CVD/ALD sur grandes surfaces d'un sulfure de vanadium transparent et conducteur.

Thèse soutenue publiquement le **11 mars 2020**,
devant le jury composé de :

Mme. Elisabeth BLANQUET

Directrice de Recherche, SIMAP, Présidente du jury

M. Naoufal BAHLOWANE

Directeur de Recherche, LIST, Rapporteur

Mme. Marie-Paule BESLAND

Directrice de Recherche, CNRS - IMN Nantes, Rapportrice

Mme. Nathanaelle SCHNEIDER

Chargée de Recherche, CNRS - IPVF, Examinatrice

Mme. Carmen JIMENEZ

Ingénieur de recherche, CNRS - LMGP, Invitée

M. Rémy GASSILLOUD

Ingénieur de recherche, CEA-Leti à Grenoble, Co-encadrant de thèse

M. Christophe VALLÉE

Professeur des Universités, UGA, CNRS-LTM, Co-directeur de thèse

M. Alain SYLVESTRE

Professeur des Universités, UGA, CNRS-G2Elab, Directeur de thèse



Remerciements

Comme il est facile de l'imaginer, une thèse ne se finit pas toute seule. Pendant ces trois ans, j'ai eu la chance de côtoyer un grand nombre de personnes qui m'ont permis de grandir, d'apprendre et d'arriver au bout de cette aventure. C'est pour cela qu'il me semble important de prendre le temps de passer par l'exercice des remerciements afin de dire MERCI à toutes les personnes qui m'ont accompagné dans cette aventure.

Je souhaite tout d'abord remercier, les membres du jury qui ont accepté de participer à la soutenance de ma thèse. Un grand merci aux deux rapporteurs, Marie Paul Besland et Naouafal Bahlawane, pour avoir relu de façon minutieuse plus de 150 pages. Je remercie également Nathanelle Schneider pour l'intérêt et la curiosité portée à mes travaux. Enfin, je tiens à remercier Elisabeth Blanquet et Carmen Jimenez pour m'avoir accompagné pendant près de trois ans au travers des réunions annuelles de CSI et d'avoir participé à ma soutenance. Leurs conseils précieux m'ont aidé à définir la trajectoire à prendre pour réussir au mieux cette thèse.

Évidemment, je tiens à dire un grand merci à mes directeurs et co-directeurs de thèse, Alain Sylvestre et Christophe Vallée, au travers de ces trois années et de toutes les réunions qui ont toujours été très constructives ; j'ai tout simplement beaucoup appris. Vous avez toujours pris le temps d'être disponible et m'avez transmis votre passion pour ce monde de la recherche.

Bien sûr, ce travail n'aurait jamais vu le jour sans mon encadrant de thèse Rémy Gassilloud. Tu as été tout simplement l'encadrant de thèse que je rêvais d'avoir. J'ai commis tellement d'erreurs pendant ces trois ans que je ne pourrais toutes les citer ; cependant, tu as toujours été bienveillant. Quand j'avais un coup de mou, tu arrivais en très peu de temps à me remotiver en me transmettant ta motivation. Les réunions improvisées dans ton bureau (presque tous les jours) ont été essentielles pour moi. Quand j'obtenais un résultat intéressant, je me souviens que je n'avais qu'une hâte, c'était de venir le plus vite possible te rencontrer pour en discuter. Tu m'as réellement accompagné dans ce travail de thèse. Tu es un exemple pour moi et j'espère pouvoir apporter autant de rigueur et de détermination que toi dans mon futur métier. Je n'ai parlé que des points professionnels, mais tu as toujours été à l'écoute de mes problèmes, de mes questions dans un cadre plus personnel et j'ai pris et je prendrai toujours en compte ton avis dans mes décisions.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à l'ensemble des résultats de cette thèse. Tout d'abord, je tiens à remercier Lionel Monteiro pour le support maintenance apporté sur l'AltaCVD300. Un grand merci à Rémy Vallat pour m'avoir formé à l'XRR, XPS et sur ce merveilleux et capricieux équipement qu'est l'ALTACVD 300. Tous tes conseils pour anticiper les bugs ont fonctionné ! Je tiens aussi à remercier Veronique Benevent (CEA) pour m'avoir aidé à effectuer les recuits pointilleux de VO₂. Enfin je tiens aussi à remercier Mathieu Bernard (CEA), Romain Famulok (CEA) et Alan Thouvard (CEA) pour m'avoir fourni plusieurs substrats pendant ma thèse. Un merci à Bernard Pelissier, on va dire que j'avais mal commencé mais tu m'as toujours accompagné dans la réalisation, l'analyse des mesures XPS, et dans les transferts Adixen qui sont parfois, eux aussi, capricieux. Je tiens aussi à remercier Sebastien Labbeau pour son aide au quotidien sur cet équipement de caractérisation.

Un grand merci à toutes les personnes du CEA qui m'ont permis de travailler avec un large panel d'équipement de caractérisation : Olivier Renault, Denis Mariolle, Denis Rouchon, Isabelle Tinti, Marc Veillerot, Rothman Johan, Hoarau Bertrand, Sylvie Favier, Alexandre Léon, Zineb

Saghi, Frederic Fillot, Christophe Licitra, cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour sans eux. Je tiens aussi à remercier Thierry Klein de l'institut Néel pour m'avoir accueilli dans ses locaux et m'avoir formé sur les mesures par effet HALL en température.

Je vais maintenant remercier « l'équipe 2D » du CEA Leti avec Lionel Monteiro, Bhobnibhit Chatmaneerungcharoen, Cecile Moulin, Bernard André, François Martin, Helene Kuzma pour leur gentillesse et leur aide. Un grand merci tout particulier à Stéphane Cadot qui a été comme un grand frère tout au long de ces 3 ans, tes conseils toujours très pertinents m'ont permis d'améliorer mes petites compétences en chimie mais surtout de prendre le recul nécessaire pendant une thèse. Plus généralement, merci à l'ensemble de l'équipe LDJ du CEA Leti ainsi qu'à l'ensemble du personnel pour leur accompagnement dans ce projet.

Je tiens aussi à remercier tous les thésards, post docs et/ou stagiaires que j'ai pu rencontrer et qui au travers d'un simple coloriage m'ont permis de m'épanouir pendant ces 3 ans de thèse. Merci tout d'abord à AITAP de m'avoir permis de rencontrer toutes ces personnes. Merci à Manon, Philippe, JB, Nicolas, Mélanie, Damien, Romain, Matthieu, Alan, Maiglid, Nicolas, Oumaima, Jérôme, Vincent P, Meryem, Alban, Simon, Sylvain, Thibault, Emilie, Christophe, Manu, Noé, Elisa, Marco, Delphine, Marie-Eve, Ernesto, Quentin, Thomas, Giulia, Mattia, Amhad, Tariq.

Je tiens aussi à remercier mes amis d'enfance, aujourd'hui plus loin géographiquement parlant mais qui ont passé toutes ces années à mes côtés. Merci à Maud pour tous nos délires et pour toutes ces soirées piscines inoubliables, merci à Sylvain, William et Benoit pour tous les moments qu'on a pu vivre à Marseille en compagnie de Mr Piquet, merci à Clara et Lucas pour le pare-brise à MontGenèvre, pour les journées ski inoubliables et pour tout le reste. J'espère vis-à-vis de tous qu'on aura l'occasion de se revoir plus souvent.

Merci à mes deux coloc la GSM, et la MAUV avec qui j'ai pu partager l'intégralité de ma thèse. Merci à Sylvain, Gauthier, Virginie appelée Vivi la plongeuse, Ugo et Audrey. Si je me sentais aussi heureux pendant ces trois ans de thèse c'est en grande partie grâce à vous. En parlant de la coloc, je suis obligé de remercier la crème de la crème : Ronan, Oli, Marion, Julie, Vincent, Alicia, Sana, Vincent R, Ugo, Hadri, Stéphane, Bruno, Valentin, Rodrigue, Chloé, Andy pour toutes les soirées déguisées, les soirées puzzles, les soirées geek (blubby volley), les soirées japons, les soirées repas (presque parfait), qui m'ont permis de me changer les idées pendant ces 3 ans. Je vais bien évidemment remercier mes amis de Limoges, cette équipe représentée par des couleurs si complémentaires, l'orange et le vert fluo. Merci d'avoir été présents pendant ces trois ans au quotidien, dans les bons comme dans les mauvais moments. Vous avez une réelle importance dans ma vie et même si on n'est pas toujours là pour s'amuser, tous les moments qu'on a pu passer ensemble seront toujours gravés dans ma tête. Heureusement, je sais que ce n'est pas fini car il reste encore de nombreux Bernabé à rencontrer, de nombreuses études à mener sur la rencontre entre un petit oiseau et un grenadier et de nombreux mont d'or patate à réaliser. En parlant de Limoges, je tiens également à remercier mes compagnons de voyage Mathilde, Elise, Guilhem et Kevin. Nos voyages et nos délires avant et pendant cette thèse sont inoubliables pour moi comme le prochain mariage qui arrive sous le thème du Corona. Je tiens aussi à remercier ma grande famille Ensilienne toujours présente pendant ces trois ans, grâce à vous c'est toujours un plaisir d'aller à Limoges.

Un grand merci à ma famille italienne et française pour m'avoir soutenue tout au long de ces trois ans, mais de manière générale tout au long de ma vie. Merci tout simplement pour votre amour et votre soutien. J'ai une forte pensée pour mes grands-parents paternels, que j'ai peu connus, et pour ma grand-mère italienne décédée pendant ma thèse. J'espère qu'ils auraient été fiers de moi. J'aimerais bien sur remercier, Audrey, celle qui partage ma vie et qui me supporte au quotidien depuis bientôt deux ans. Elle m'apporte beaucoup de bonheur et son soutien m'a été indispensable dans cette fin de thèse si compliquée. Ces quelques mots ne peuvent exprimer ma reconnaissance et mon amour.

Pour finir ces remerciements, je tiens plus que tout à remercier les trois personnes les plus

importantes de ma vie : ma mère, mon père et mon frère. Sans vous, je n'y serais jamais arrivé. Vous m'avez apporté tout ce dont je pouvais rêver et je sais que ce fût compliqué. Comme quoi... Avec du travail, de la volonté et énormément de chance on peut y arriver. En effet, oui j'ai beaucoup de chance d'avoir une famille qui a toujours cru en moi et qui m'a toujours donné les moyens pour y arriver.

« L'expérience c'est le nom qu'on donne à nos erreurs »

Oscar Wilde

Table des matières

Introduction générale	10
1 Chapitre 1 : Contexte et Stratégie d'étude	13
1.1 Introduction	13
1.2 VS ₂ , un matériau 2D prometteur	14
1.2.1 VS ₂ un dichalcogénure de métaux de transition	14
1.2.2 La structure de VS ₂	15
1.2.3 Propriétés électriques	17
1.2.4 Propriétés magnétiques	19
1.2.5 Propriétés optiques	21
1.2.6 Perspectives d'application	24
1.3 Méthode de synthèse de VS ₂	30
1.3.1 Sulfuration thermique d'oxyde de vanadium	30
1.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur	33
1.3.3 Dépôt de couches minces atomiques (ALD)	35
1.4 Choix des précurseurs pour le dépôt de VS ₂	37
1.5 Stratégie d'étude	41
2 Chapitre 2 : Modification de l'équipement de dépôt et validation par ALD du VO₂	43
2.1 Introduction	43
2.2 Description de l'équipement de dépôt ALTACVD 300	44
2.2.1 Réacteur de dépôt	44
2.2.2 Système d'injection	46
2.2.3 Modifications effectuées sur l'équipement	47
2.2.4 Conclusions	49
2.3 Etat de l'art sur VO ₂	50
2.3.1 Les matériaux à transition métal-isolant de mott	50
2.3.2 Le dioxyde de vanadium : VO ₂	52
2.3.3 Propriétés optique et électrique de VO ₂	55
2.3.4 Applications principales de VO ₂	57
2.3.5 Synthèse de VO ₂ par ALD	58
2.4 Etude de la croissance de VO ₂ par ALD	60
2.4.1 Contexte et méthodologie	60
2.4.2 Détermination de la fenêtre ALD	60
2.4.3 Composition chimique du film de VO ₂	62
2.4.4 Analyse structurale des film de VO ₂	64
2.4.5 Étude et influence du recuit	66
2.5 Conclusion du chapitre 2	69

3	Chapitre 3 : Développement d'une méthode de synthèse en phase vapeur	70
3.1	Introduction	70
3.2	Étude de la croissance du disulfure de vanadium	71
3.2.1	Contexte et méthodologie	71
3.2.2	Croissance du film de sulfure de vanadium	71
3.2.3	Stabilité des précurseurs	74
3.3	Composition chimique du film de référence par XPS <i>quasi</i> in situ	79
3.4	Etude XPS <i>quasi</i> in situ de la croissance sur substrat de silicium	83
3.4.1	Contexte et méthodologie	83
3.4.2	Décomposition de la croissance pour les 40 premiers cycles par XPS	83
3.5	Mécanisme de croissance	85
3.6	Etude de l'uniformité et de l'état de surface des dépôts sur une plaque de 300mm	87
3.7	Étude de l'impact de la température de dépôt par XPS	88
3.8	Diminution du temps de dépôt par utilisation d'un plasma	91
3.8.1	Contexte et méthodologie	91
3.8.2	Impact du plasma sur la croissance du dépôt	92
3.9	Étude de l'impact de la remise à l'air	94
3.10	Conclusion du chapitre 3	97
4	Chapitre 4 : Propriétés physiques et électriques du VS_x déposé par CVD cyclé	99
4.1	Introduction	99
4.2	Études des propriétés optiques et électroniques du film de référence	100
4.2.1	Contexte et méthodologie	100
4.2.2	Étude de la résistivité en fonction de la température	100
4.2.3	Détermination du travail de sortie	101
4.2.4	Étude des propriétés optiques	103
4.2.5	Étude en fonction de l'épaisseur du dépôt	106
4.2.6	Conclusion	108
4.3	Étude en fonction de la température de recuit	110
4.3.1	Contexte et méthodologie	110
4.3.2	Caractérisations XPS des films en fonction de la température de recuit	111
4.3.3	Caractérisations des films par TEM-EDX	113
4.3.4	Caractérisations structurales des films	114
4.3.5	Caractérisation électrique des films	116
4.3.6	Mesure Hall : détermination de la mobilité et de la densité de porteurs	117
4.3.7	Étude des propriétés optiques	119
4.3.8	Étude de la vitesse de gravure après recuit	121
4.3.9	Conclusion	122
4.4	Conception d'un dispositif électrique	124
4.5	Conclusion du chapitre 4	126
	Conclusion générale et perspectives	127
	Annexe	138
	Table des figures	159
	Liste des tableaux	164

Introduction générale

En 2004, Konstantin Novoselovdes et André Geim (Prix Nobel en 2010) sont parvenus à manipuler pour la première fois une monocouche atomique de graphène [1]. La structure particulière de ce matériau lui confère des propriétés exceptionnelles. Le graphène est l'un des matériaux les plus résistants testés jusqu'à maintenant, possédant de remarquables qualités de conductivité thermique et électrique, de transparence optique, rendant potentiellement son utilisation en microélectronique très intéressante [2]. Depuis sa découverte, l'intérêt pour les matériaux bi-dimensionnels, appelés plus communément matériaux 2D, ne cesse d'augmenter. Les recherches se sont donc naturellement étendues à d'autres composés analogues tels que le nitrure de bore hexagonal (hBN), le phosphorène, le silicène, le germanène ou encore les dichalcogénures de métaux de transitions [3]. Parmi les dichalcogénures de métaux de transition (TMD), les sulfures de métaux de transition sont actuellement activement étudiés pour la réalisation de dispositifs optiques originaux, dans un contexte de diversification des fonctionnalités sur silicium (More than Moore). L'exemple classique d'un sulfure métallique sous forme de film mince est le MoS_2 . Ces sulfures présentent une grande diversité de comportements électriques, allant de l'isolant au métal, ainsi que de nombreuses propriétés intéressantes (piézoélectricité et photoluminescence pour MoS_2 et WS_2 [4] [5], voire ferromagnétisme par l'ajout d'un dopant [6], transition résistive en température pour TaS_2 [7],...). Dans cette famille des TMD, d'autres alliages méritent d'être regardés de près. C'est le cas des sulfures de vanadium. Dans le système binaire vanadium-soufre, on trouve par exemple le disulfure de vanadium 2D-TMD VS_2 sous forme lamellaire. Les propriétés de ce matériaux restent actuellement très peu étudiées. Pour stabiliser ce film lamellaire, la synthèse par voie chimique en phase vapeur à basse température semble être l'une des plus prometteuse. C'est un procédé reproductible qui a récemment fait ses preuves avec l'obtention de monocouche de MoS_2 , de WS_2 [8]. Cette méthode de dépôt permet d'avoir un contrôle précis sur le nombre de couches, l'uniformité, la conformité, et, qui plus est, sur de grandes surfaces. Dans ce contexte, mon travail de thèse vise à la fois à synthétiser un film de sulfure de vanadium dans des conditions compatibles avec un transfert à grande échelle et à déterminer ses caractéristiques physico-chimiques et structurales.

Le travail réalisé est présenté dans ce manuscrit à travers quatre chapitres :

- Le premier chapitre constitue un chapitre d'introduction dans lequel sont présentés les propriétés structurales, et physico-chimiques d'un film de disulfure de vanadium. Ces propriétés sont pour la plupart issues de simulation. Il s'attache ensuite à mettre en évidence les différentes méthodes envisageables pour la synthèse de ce matériau. Les principales applications qui émergent de la littérature sont également présentées. Une partie de ce chapitre est consacrée aux différents précurseurs de vanadium et de soufre pouvant être utilisés pour cette synthèse. Ces différentes parties soulèveront des problématiques qui permettront de définir la stratégie d'étude à adopter.
- Le deuxième chapitre présente l'équipement de dépôt et les modifications qui ont été réalisées pour permettre la réussite de cette synthèse. Ce chapitre sera suivie d'un court état de l'art sur le dioxyde de vanadium. Afin de mieux comprendre la deuxième partie qui concerne l'étude de la croissance d'un film de dioxyde de vanadium par "Atomic Layer Deposition" (ALD). Cette étude sur VO_2 a été réalisée afin de valider le procédé et les

diverses modifications qui ont été apportées à l'équipement.

- Le troisième chapitre est dédié à la croissance du film de sulfure de vanadium sur un substrat d'oxyde de silicium. Dans un premier temps, au travers d'une étude sur le système d'injection des précurseur les conditions optimales à la synthèse de ce film seront déterminées. Dans un second temps, des mesures par XPS *quasi in-situ* des premiers cycles, couplées à des analyses de reflectométries permettront de déterminer les mécanismes impliqués dans la croissance du film et de tracer un schéma réactionnel. Dans un second temps, une étude par XPS *quasi in-situ* sur l'influence de la température permettra de définir une gamme de température applicable au procédé. Dans un souci de compréhension et d'optimisation du procédé, l'utilisation de l'assistance est envisagée afin d'augmenter la rapidité et de diminuer la température de dépôt. Pour finir, des études permettront de mettre en évidence l'impact de la remise à l'air sur les propriétés physicochimiques générales du film.
- Le quatrième chapitre de cette thèse sera divisé en deux parties. La première sera consacrée à la détermination des propriétés optiques et électriques du film. Une étude plus précise sur l'influence de l'épaisseur et de la remise à l'air sur ces propriétés sera réalisée. La seconde partie concerne l'optimisation de ses propriétés par le biais d'un post-traitement. Différentes températures et atmosphères de recuit seront donc testées dans le but d'améliorer les propriétés optiques et électriques du film. Des analyses structurales et physico-chimiques permettront d'évaluer l'impact du recuit sur le film de sulfure de vanadium.

Ces chapitres permettront de manière générale d'expliquer la synthèse et les propriétés physico-chimiques d'un film de $\text{VS}_{1,1}$ stabilisé à l'air et cristallisé sous la forme lamellaire. Ce film n'est à priori pas répertorié dans la littérature.

Chapitre 1

Contexte et Stratégie d'étude

1.1 Introduction

Depuis la découverte du graphène, la recherche et le développement de nouveaux matériaux lamellaires appelées plus communément matériaux 2D suscitent un réel intérêt au sein de la communauté scientifique. Dans cette famille de matériaux on retrouve la famille des dichalcogénures de métaux de transitions (TMD). Leurs propriétés spécifiques leur permettent d'être des matériaux prometteurs dans une grande gamme d'applications. Parmi cette famille, le disulfure de vanadium reste encore un matériau peu étudié et le développement d'une méthode de synthèse transférable à une échelle industrielle reste un véritable enjeu.

Dans ce chapitre, l'objectif principal est de présenter les caractéristiques générales du disulfure de vanadium et de donner un aperçu des travaux présents dans la littérature.

Dans un premier temps, la structure particulière de ce matériau et un inventaire de ses propriétés sont présentés afin de mieux comprendre l'intérêt que peut susciter ce matériau pour diverses applications. Dans un second temps, les différentes méthodes d'élaboration de VS_2 utilisées dans la littérature seront exposées, afin de mieux comprendre les problématiques et la stratégie d'étude adoptée dans le cadre de cette thèse.

1.2 VS₂, un matériau 2D prometteur

1.2.1 VS₂ un dichalcogénure de métaux de transition

En premier lieu, il convient de présenter le disulfure de vanadium. Ce matériau appartient à la famille des dichalcogénures de métaux de transition qui peut être divisé en deux catégories : celle des matériaux non lamellaire et lamellaire classiquement appelée matériaux 2D. Les composés lamellaires sont apparus comme des matériaux-modèles grâce à leurs propriétés physiques et chimiques étonnantes. Cette famille de matériaux a pour formule MX₂, dans laquelle M représente un métal de transition appartenant à la colonne IV B (Ti, Zr, Hf), VB (V, Nb, Ta) ou VI B (Mo, W) du tableau périodique et X définit un chalcogène (S, Se, ou Te) comme présenté dans la FIGURE 1.1.

H	MX ₂ M = Transition metal X = Chalcogen																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La - Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac - Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

FIGURE 1.1 – Éléments du tableau périodique permettant de former un matériau dichalcogénure de métaux de transition

Malgré une explosion du nombre de publications sur les alliages au soufre lamellaires ces dernières années, il y a encore relativement peu de travaux publiés qui traitent de la colonne V. En effet, les matériaux du groupe VI (MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂) sont très présents dans la littérature et ce sont des composés connus et étudiés depuis plusieurs décennies. La comparaison avec la littérature sur VS₂ et MoS₂ est notable comme le montre la FIGURE 1.2, mais on remarque l'intérêt croissant pour les films à base de disulfure de vanadium ces quatre dernières années.

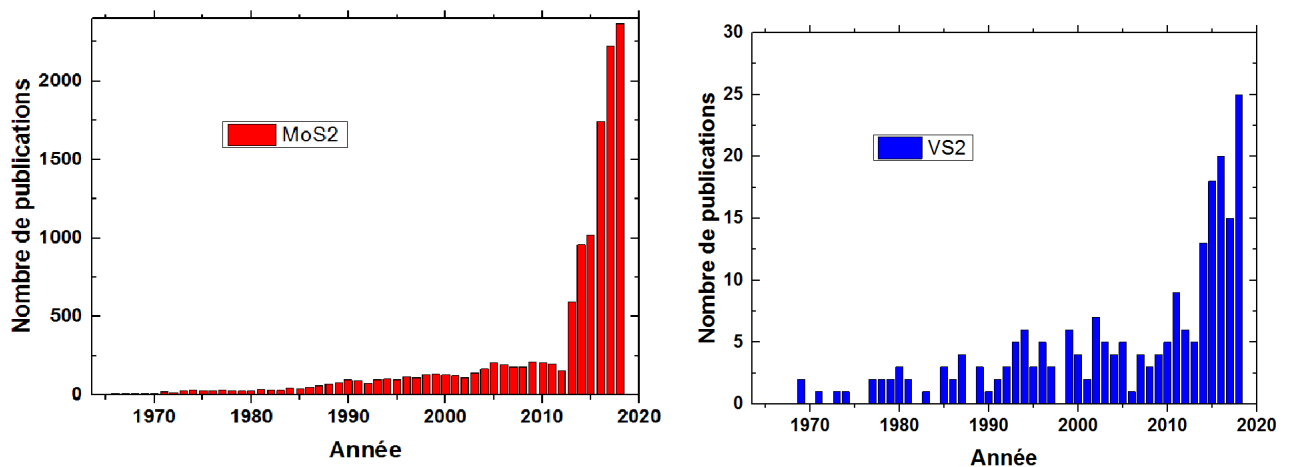


FIGURE 1.2 – Nombre de publications sur MoS₂ et VS₂ depuis 1970 (source : www.scopus.com)

1.2.2 La structure de VS₂

La structure des dichalcogénures des métaux de transitions est semblable à celle du graphite. Ils possèdent une structure bidimensionnelle lamellaire qui résulte d'un empilement de feuillets bidimensionnels infinis comportant trois couches atomiques. Dans les feuillets les liaisons sont fortes (covalentes) M–X. Tandis qu'entre eux, on retrouve des liaisons faibles de type Van der Waals X–M–X.

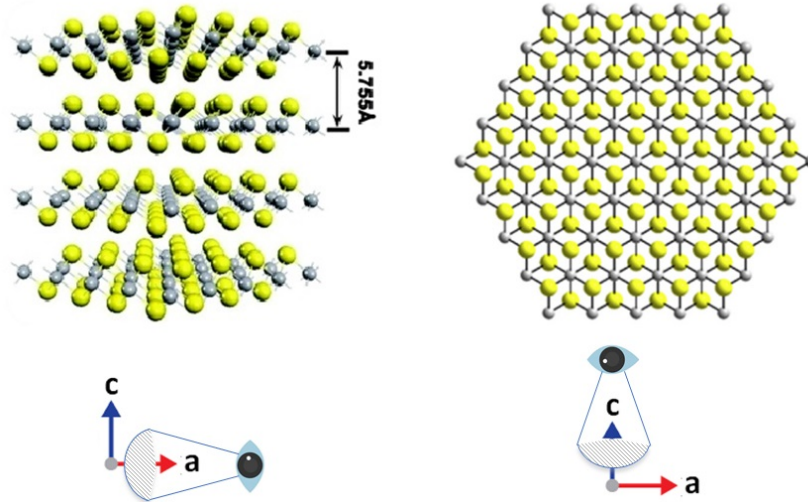


FIGURE 1.3 – Structure en feuillets d'un matériau dichalcogénure dans ce cas VS₂ selon l'axe a, à gauche et l'axe c, à droite [9]

Selon les TMD, le métal peut être en coordination trigonal prismatique comme c'est le cas pour MoS₂ ou NbS₂ ou en coordination octaédrique tels que HfS₂ et ZrS₂. En général, les structures du groupe IV adoptent une coordination octaédrique, les structures du groupe V présentent quant à elle une combinaison entre une coordination octaédrique et trigonal prismatique, et celles du groupe VI sont uniquement en coordination trigonal prismatique. Cette variation de coordination découle du changement du nombre d'électrons dans les orbitales d du métal de transition (d^0 , d^1 et d^2 respectivement). Dans un complexe de métal de transition, il y a 5 orbitales d selon les axes x, y, et z : d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$.

Les métaux d^0 (groupe IV) auront une orbitale atomique d_{z^2} peuplée qui est dirigée vers les anions axiaux (comme illustré dans la FIGURE 1.4) ce qui favorise la coordination octaédrique. Contrairement aux métaux d^2 (groupe VI) qui eux adopteront préférentiellement une coordination trigonal prismatique.

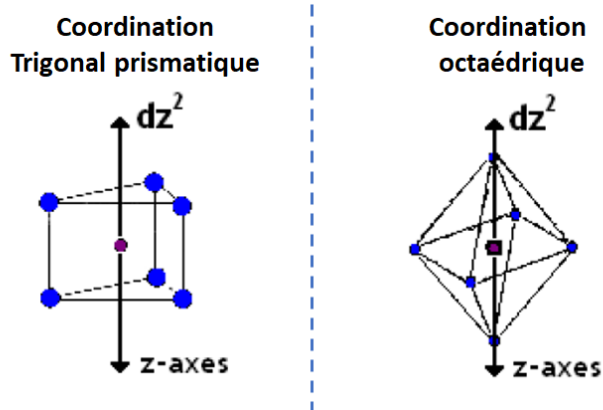


FIGURE 1.4 – Schéma des coordinations trigonale prismatique et octaédrique [10]

Pour les TMD, plusieurs formes de polymorphe existent comme le montre la FIGURE 1.5. On retrouve la phase hexagonale 2H qui est la phase la plus répandue. Cependant, la faiblesse des forces de liaisons du type Van der Waals entre les feuillets peut produire le glissement et la rotation de différents feuillets par laquelle en résulte l'apparition de la phase 1T et la phase 3R. Dans cette notation le chiffre indique le nombre de feuillets et T,H,R indiquent respectivement les symétries trigonales, hexagonales et rhomboédriques des mailles élémentaires.

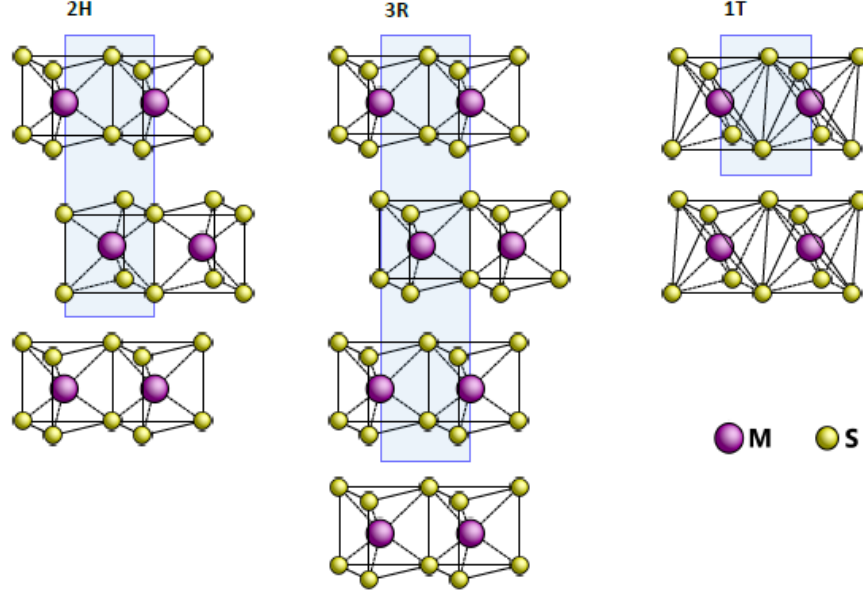


FIGURE 1.5 – Structure cristalline possible d'un TMD avec en violet les atomes correspondant au métal et en jaune les atomes correspondant au soufre [8]

Pour le disulfure de vanadium les structures cristallines 1T et 2H ont été reportées à plusieurs reprises. La structure 2H appartient au groupe de symétrie P-6M2 (d_{6h}) qui présente les atomes de vanadium en position $(1/3, 2/3, 1/4)$ et $(2/3, 1/3, 3/4)$ dans un site de Wyckoff 2(c) et les atomes de soufre en position $(1/3, 2/3, 3/4)$ et $(2/3, 1/3, 1/4)$ dans un site de Wyckoff 4(f). On retrouve dans cette structure les paramètres de maille suivant : $a = 3,173$; $c = 6,08$. La distance entre les feuillets dans cette structure est de $3,08$ Å.

Pour la structure 1T présentée dans la FIGURE 1.6 , le groupe de symétrie est P-3M1 (d_{3d}), les atomes de vanadium sont en position $(0; 0; 0)$ dans un site de Wickoff 1(a) et les atomes de soufre en position $(1/3; 2/3; Z)$ et $(2/3, 1/3, -Z)$. Les paramètres de maille sont de : $a = 3,221$ et $c = 5,755$ et la distance entre les feuillets est équivalente à $3,02$ Å.

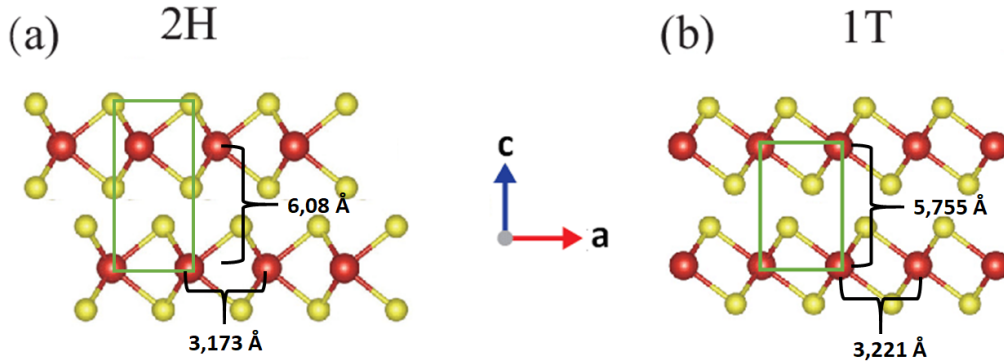


FIGURE 1.6 – Structure cristalline du disulfure de vanadium 2H (a) et 1T (b) [11]

1.2.3 Propriétés électriques

Les propriétés électriques du disulfure de vanadium dépendent directement de la structure du matériau [12]. Comme le montre la FIGURE 1.7, la phase 2H-VS₂ est semiconductrice avec un band gap indirect de 0,6 eV alors que la phase 1T-VS₂ est métallique, elle ne présente pas de band gap. Ces résultats ont été obtenus par simulations à de nombreuses reprises dans la littérature [13] [14] [15].

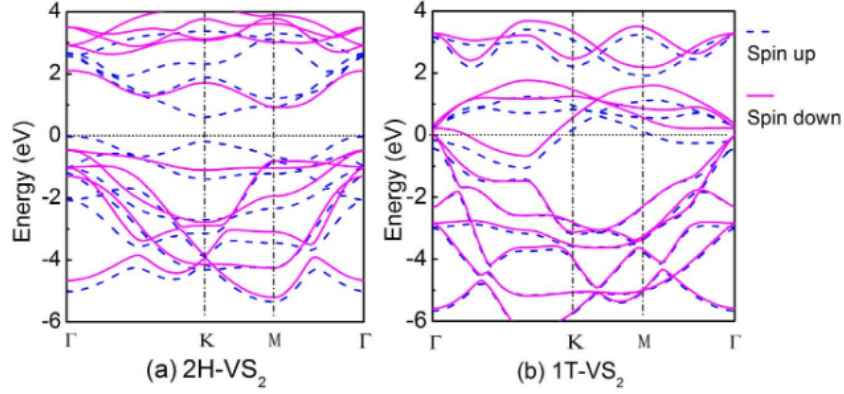


FIGURE 1.7 – Structure de bande de 2H-VS₂ (a) et de 1T-VS₂ (b) calculée avec la méthode DFT-PBE [16]

Plusieurs simulations montrent qu'il est possible d'avoir une transition entre la phase 2H et 1T en introduisant des contraintes dans le matériau [12] [17]. Ces contraintes peuvent être produites de différentes manières :

- Par augmentation de la température, comme c'est le cas pour son homologue oxyde (VO₂) qui lui présente une forte transition résistive de l'ordre de 10³ ohm aux alentours de 75°C. Cette transition de type structurale, devrait pouvoir se produire pour VS₂ aux alentours de 325°C.
- Par compression ou par l'étirement de la structure, pouvant être appliqué par contraintes mécaniques par une intercalation d'ions entre les couches comme cela a été fait par Yuquiao Guo [12]. (voir FIGURE 1.8).
- Par un mélange des deux premières méthodes, en appliquant des contraintes et en augmentant la température comme cela a été envisagé en 2014 par simulations [18] (voir FIGURE 1.9).

Hormis au travers de simulations plus ou moins sophistiquées cette transition n'a jamais encore été observée expérimentalement. Actuellement seule la phase 1T-VS₂ a été synthétisée. Dans cette phase, il a été démontré que l'épaisseur de la couche a une influence directe sur les propriétés électriques, principalement entre une structure monocouche et une structure multicouche, ce qui est le cas dans de nombreux TMD. En effet, certains matériaux comme MoS₂ ou encore WS₂ passent d'un gap indirect à un gap direct quand la structure multicouche est réduite à la monocouche élémentaire. Dans le cas du disulfure de vanadium il est reporté expérimentalement que pour une monocouche, le comportement électrique est de type semiconducteur. La concentration de porteurs augmente avec l'augmentation de la température, ce qui est une signature typique de ce type de comportement (voir FIGURE 1.10). Cela s'explique par le fait que les électrons activés thermiquement sautent dans la bande de conduction à travers un band gap qu'il s'agirait de mesurer.

Les mesures en FIGURE 1.10 nous indiquent que les porteurs prédominants dans une monocouche et dans le matériau massif VS₂ sont des électrons car dans les deux cas les coefficients de Hall sont négatifs. Pour le VS₂ massif on a une concentration de porteur de l'ordre de 10²⁰

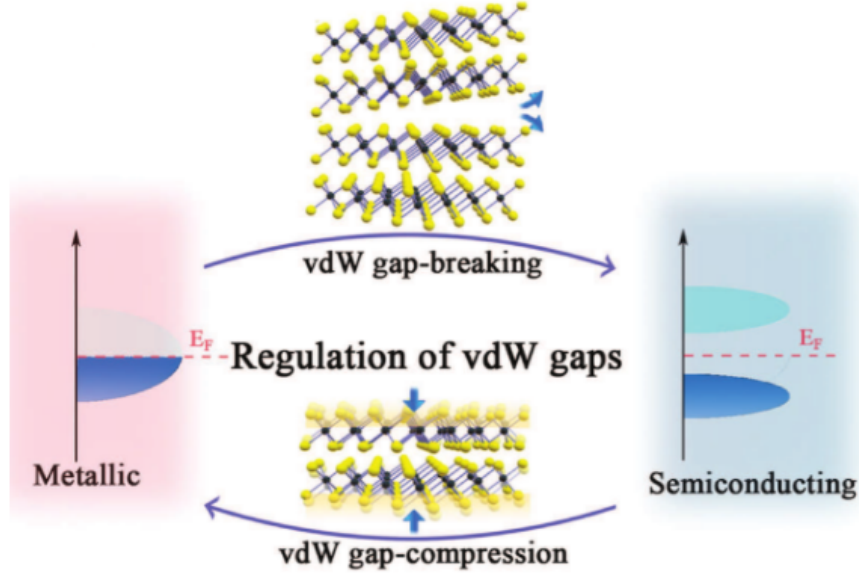


FIGURE 1.8 – Transition du disulfure de vanadium par insertion de contrainte en pression ou en compression dans la couche [12]

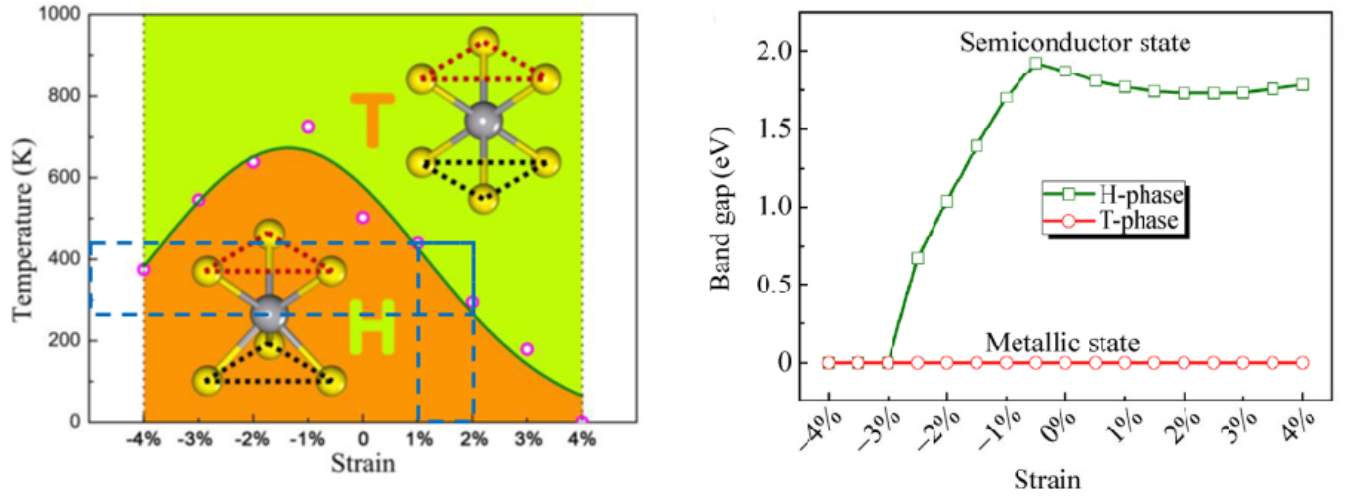


FIGURE 1.9 – Transition entre la phase 1T et 2H en température et sous contrainte [18]

cm^{-3} , ce qui est une valeur assez cohérente et plutôt standard pour un métal. La résistivité de ce matériau semble varier selon la méthode de synthèse utilisée : à température ambiante, elle est de $300 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ pour un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [19], et de trois ordre de grandeurs plus élevée pour une synthèse par voie hydrothermale [20]. Par ailleurs, elle est de plus en plus élevée avec l'augmentation de la température (FIGURE 1.11).

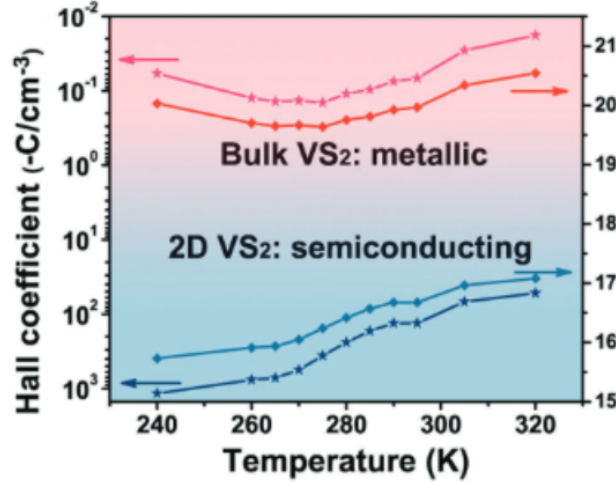
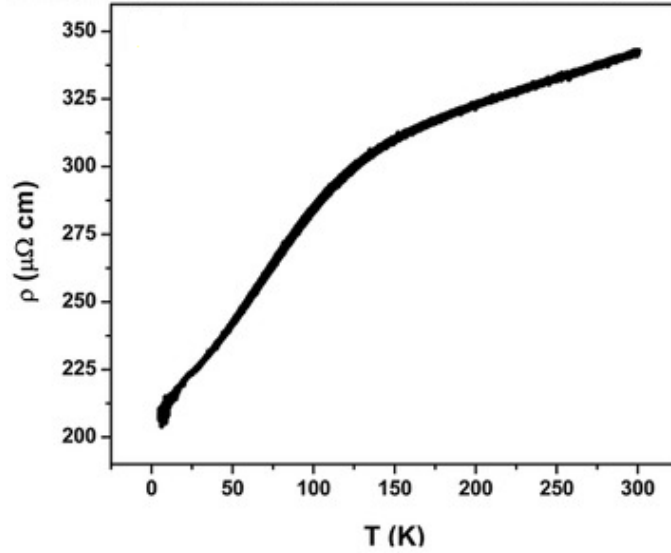
FIGURE 1.10 – Mesure par effet hall sur une monocouche de VS₂ et sur le matériau massif [12]

FIGURE 1.11 – Mesure de résistivité en température sur une couche de disulfure de vanadium obtenue par dépôt chimique en phase vapeur sous vide [19]

1.2.4 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du disulfure de vanadium sont très présentes dans la littérature. Les résultats obtenus uniquement au travers de simulations, révèlent que VS₂ possède un comportement ferromagnétique [12] [21] [22] [23]. Effectivement, à partir de calculs polarisés en spin, il est intéressant de constater que les monocouches de VS₂ présentent un ordre magnétique. Pour une monocouche de VS₂, l'atome de vanadium possède un moment magnétique de $0,486 \mu_B$, tandis que l'atome de soufre est porteur d'un faible moment magnétique $0,026 \mu_B$. Pour visualiser la distribution des spins sur une monocouche, la densité de spin d'isosurface est tracée sur la FIGURE 1.12 [24]. Cette figure confirme que le magnétisme provient principalement des atomes de vanadium, tandis que tous les atomes de soufre contribuent peu au moment total.

Plus intéressant encore, les moments magnétiques et la force du couplage magnétique augmentent rapidement par application d'une contrainte mécanique isotrope (ϵ), parallèle à la couche, de -5% à 5% grâce à laquelle toutes les symétries cristallines sont conservées pour la monocouche de VS₂. La FIGURE 1.13 montre la variation du moment magnétique par atome de vanadium (M_V) et par atome de soufre (M_S) des monocouches VS₂ avec déformation. On

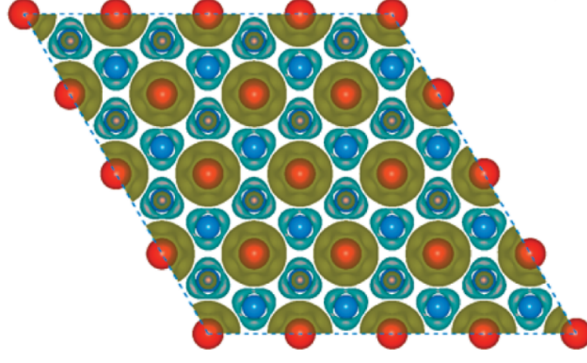


FIGURE 1.12 – Densité de spin à l'isosurface de VS₂ avec en jaune les valeurs positives et en bleu les valeurs négatives [24]

constate que les moments magnétiques (M_V) et (M_S) augmentent de façon monotone avec l'augmentation de la contrainte isotrope (ϵ) de -5% à 5%. Plus surprenant, sous contrainte de traction, il est montré que le moment magnétique M_V à $\epsilon = 5\%$ atteint 1,140 μ_B , soit une augmentation d'environ 187% par rapport au matériau non déformé pour une monocouche de VS₂. Le moment magnétique M_S avec une déformation $\epsilon = 5\%$ montre également une augmentation de 315% par rapport à son état initial. Cependant, pour la contrainte de compression, à mesure que la compression augmente, les moments magnétiques M_V et M_S diminuent rapidement jusqu'à atteindre 0,307 μ_B pour 5% de compression.

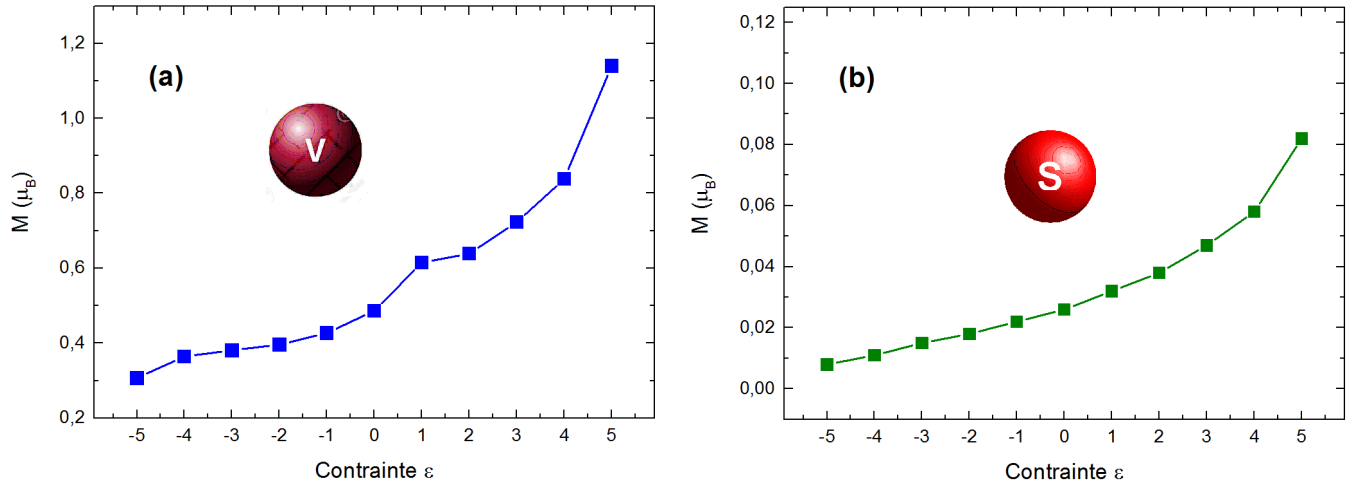


FIGURE 1.13 – Influence de la contrainte sur le moment magnétique pour les atomes de vanadium et pour les atomes de soufre [24]

Le moment magnétique de VS₂ peut aussi être modulé en modifiant sa structure cristalline. En effet, le moment magnétique total de H-VS₂ (1,00 μ_B) est supérieur de 96% à celui de 1T-VS₂ (0,51 μ_B). Pour les structures massives (bulk), le moment magnétique total de 2H-VS₂ (0,85 μ_B) est environ 174% plus grand que celui de 1T-VS₂ (0,31 μ_B). En conclusion les structures 2H-VS₂ (en monocouche ou massive) possèdent des moments magnétiques nettement plus grands que les structures 1T-VS₂ (en monocouche ou massive). Ce résultat suggère que le moment magnétique de VS₂ est fortement dépendant de la structure cristalline. Cette différence s'explique par la polarisation de spin relativement plus grande dans la structure 2H.

L'épaisseur de VS₂ a aussi une influence directe sur le moment magnétique. Comme le montre la FIGURE 1.14, entre sept couches et deux couches de VS₂, le moment magnétique des feuilles bicouches est augmenté de 6% pour 2H-NS et de 15% pour 1T-NS. Il est intéressant de noter que

le moment magnétique de la monocouche VS₂ est amélioré de 16% pour 2H-VS₂ et de 20% pour 1T-VS₂. De tels résultats semblent indiquer que lorsque le nombre de couches décroît, le moment magnétique de VS₂ augmente, c'est ce que l'équipe de Hui Zang [25] appelle l'effet de la taille quantique. Cependant, un effet de bord dans le modèle de calcul pourrait aussi expliquer cette augmentation du moment magnétique pour une monocouche.

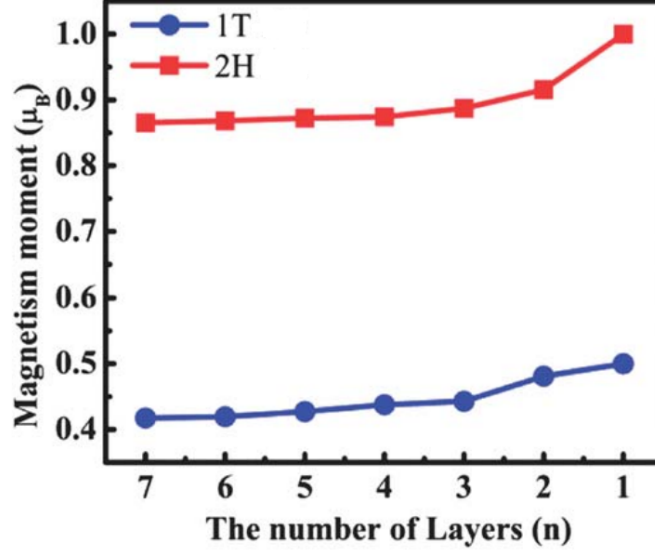


FIGURE 1.14 – Moment magnétique total, μ_0 sur un film 2H-VS₂ et 1T-VS₂ en fonction du nombre de couches [25]

On peut aussi imaginer un procédé utilisant les deux méthodes précédentes afin d'augmenter le moment magnétique dans les couches. D'après les simulations, la transition de phase de la monocouche H-VS₂ et T-VS₂ se produit vers 410–530 K, tandis que celle du matériau massif 2H-VS₂ et 1T-VS₂ à 210–290 K. Nous pouvons imaginer obtenir une transition de phase de 2H-VS₂ et 1T-VS₂ proche de la température ambiante (300K) en diminuant l'épaisseur du film. En conséquence, à température ambiante, les nanofeuilles de VS₂ possèdent une structure 1T, mais se transformeront en 2H à mesure que l'épaisseur diminue. Au cours de ce processus d'amincissement, le moment magnétique sera grandement amélioré en raison de l'effet de la taille quantique et de la transition de phase de la structure.

En conclusion on peut par le contrôle de la contrainte, de la structure cristalline ou de l'épaisseur réussir à augmenter et à diminuer de manière réversible le moment magnétique des couches de VS₂. Ceci offre une grande possibilité de perspective pour les dispositifs spintroniques contrôlables et accordables.

1.2.5 Propriétés optiques

Contrairement aux mesures électriques et magnétiques reportées dans la littérature, il existe actuellement un déficit d'études sur les propriétés optiques des dépôts du disulfure de vanadium. Pourtant, plusieurs études ont montré le potentiel des matériaux 2D comme matériaux transparent et conducteur en optoélectronique [26][27] [28].

1.2.5.1 Association conductivité et transparence

L'association d'une conductivité importante et d'une transparence dans le visible est a priori improbable d'un point de vue physique. Comme le montre le tableau 1.1, les matériaux conducteurs reflètent la lumière après des phénomènes d'absorption intense et les isolants qui n'absorbent pas dans le visible, conduisant selon leur mise en forme et leur environnement à des

matériaux transparents ou blancs. Si l'on prend l'exemple des verres, ces matériaux présentent une valeur de gap très élevée ce qui leur permet d'être transparent dans le visible mais ils ne peuvent pas conduire un courant électrique.

Matériau	Type	Gap(eV)	Transparence	Conductivité
SnO ₂	Isolant(verre)	4	100%	10^{-17} S.m ⁻¹
Si	Semi conducteur	1,1	0%	10^{-3} S.m ⁻¹
Ge	Semi conducteur	0,75	0%	1 S.m ⁻¹
Pt	Metal	–	0%	$9,4.10^6$ S.m ⁻¹
Ni	Metal	–	0%	$1,4.10^7$ S.m ⁻¹
Cu	Metal	–	0%	$0,6.10^7$ S.m ⁻¹

Tableau 1.1 – Propriétés optoélectronique de différents matériaux

Il existe cependant des matériaux transparents et conducteurs. La famille la plus connue est celle des oxydes transparents conducteurs (TCO acronyme pour Transparent Conducting Oxides).

1.2.5.2 Les TCO

La première synthèse d'un matériau conducteur et transparent remonte au début du vingtième siècle par Badeker [29]. Il a observé que si l'on oxydait un film de cadmium, ce dernier devenait transparent tout en maintenant une forte conductivité. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure toujours après un siècle un sujet de recherche très actif. De nombreux TCO de type n sont alors reportés tels que : In₂O₃, SnO₂, CdSnO₂, SnO₂:Sb, SnO₂:Cd, SnO₂:F, CdInOx, In₂O₃:F etc... L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important. Les applications sont nombreuses, on retrouve notamment les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les contacts électriques transparents, les électrodes transparentes,...

Actuellement le TCO le plus utilisé est In₂O₃:Sn, plus communément appelé ITO (pour Indium Tin Oxide) même si la rareté et le coût de l'Indium constituent un facteur limitant à son emploi. Les propriétés de l'ITO sont résumées dans le tableau 1.2 :

Matériau	e (nm)	Densité de porteurs (cm ⁻³)	Mobilité	Transparence	Conductivité
In ₂ O ₃ :Sn	115	5.10^{20}	$15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	85% (550nm)	10^4 S.m ⁻¹

Tableau 1.2 – Propriétés optiques et électroniques de l'ITO [30]

Les matériaux transparents et conducteurs de type n sont relativement connus mais ceux de type p sont quant à eux plutôt rares. Un premier cas de matériau de type p transparent et conducteur a été découvert en 1993, il s'agit de l'oxyde de Nickel (NiO) [31]. La conductivité de type p de ce matériau est provoqué par une déficience en nickel et/ou par une surstœchiométrie en oxygène. Ce matériau comme le montre le tableau 1.3 présentent des propriétés de conduction et de transparence beaucoup plus faible que pour les autres TCO de type n. La facilité de synthèse de ce matériau lui permet cependant d'être utilisé dans la conception de cellule solaire à colorant de type p.

Matériau	e (nm)	Densité de porteurs (cm ⁻³)	Mobilité	Transparence	Conductivité
NiO	110	10 ¹⁷	0,52 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	40% (550nm)	10 ⁻⁴ S.m ⁻¹

Tableau 1.3 – Propriétés optiques et électroniques de NiO [32]

Parmi les autres matériaux conducteurs et transparent de type p on retrouve aussi la famille des delafossite. Ces matériaux de compositions A⁺ B³⁺ O₂ possèdent des propriétés de transparence et de conductivité intéressantes qui leurs permettent d’être des candidats prometteur pour remplacer NiO dans les cellules solaires à colorant de type p. Les deux matériaux delafossite ayant suscité le plus d’intérêt pour ces applications sont à base de cuivre : CuAlO₂ et CuGaO₂. Pour ces matériaux la conduction de type p est ici encore causée par une non-stœchiométrie en cuivre et une sur-stœchiométrie en oxygène dans le matériau. Leurs propriétés de transparence et de conduction sont plus importantes que celles de NiO (tableau 1.4) .

Matériau	e (nm)	Densité de porteurs (cm ⁻³)	Mobilité	Transparence	Conductivité
CuAlO ₂	500	1,3.10 ¹⁷	10 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	80% (550nm)	10 ⁻¹ S.m ⁻¹
CuGaO ₂	300	1,7.10 ¹⁸	0,2 cm ² V ⁻¹	80% (550nm)	10 ⁻² S.m ⁻¹

Tableau 1.4 – Propriétés optiques et électroniques de deux matériaux delafossites : CuAlO₂ [33] et CuGaO₂ [34]

D’autres matériaux de type p ont aussi suscité l’intérêt de la communauté pour leur transparence et leur conductivité, telles que les matériaux à base de Lanthane (LaOCuS) ou la famille des oxydes mixtes (SrCu₂O₂). Mais leurs caractéristiques optoélectroniques ne rivalisent pas avec les matériaux delafossite (voir tableau 1.5).

Matériau	e (nm)	Densité de porteurs (cm ⁻³)	Mobilité	Transparence	Conductivité
LaOCuS	150	1,3.10 ²⁰	10 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	60% (550nm)	10 ⁻¹ S.m ⁻¹
SrCu ₂ O ₂	130	6,1.10 ¹⁸	0,46 cm ² V ⁻¹	70% (550nm)	10 ⁻² S.m ⁻¹

Tableau 1.5 – Propriétés optiques et électroniques de LaOCuS [35] et de SrCu₂O₂ [36]

1.2.5.3 Propriétés optiques de VS₂

Depuis la découverte du graphène, l’intérêt pour les propriétés optiques des matériaux 2D ne cesse d’augmenter. Il est important de noter que ces matériaux ne sont pas réellement transparents comme les TCO pour de fortes épaisseurs. Cependant, on peut obtenir une forte transparence sur une large gamme de longueur d’onde pour de fines épaisseurs. En addition avec leur excellente conductivité dans le plan, cette famille de matériau est prometteuse pour des applications spécifiques en photoniques et en optoélectroniques. Si l’on prend l’exemple d’une monocouche de graphène, elle présente une transmittance d’environ 97% entre 200 et 900nm . Dans cette gamme, la transmittance d’une couche de graphène est plus grande que celle de l’ITO (FIGURE 1.15a). Il est intéressant de noter que l’absorption du graphène est directement proportionnelle au nombre de couche déposé. Dans le visible, l’absorption de chaque monocouche est équivalente à environ 2%. D’autre part, le graphène présente aussi un ratio entre conductivité et transmittance comparable avec celui de l’ITO (FIGURE 1.15b) .

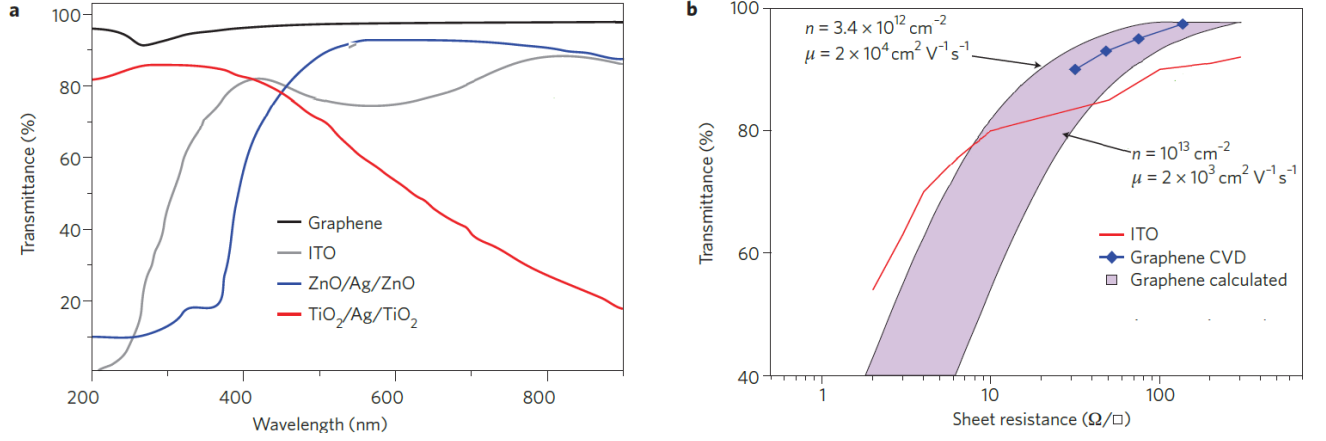


FIGURE 1.15 – (a) Mesure de transmittance pour différents matériaux transparent et conducteur (b) Transmittance en fonction de la résistivité du film dans le plan [26] [37] [38]

Actuellement, aucune mesure de transmittance n'a pour le moment été réalisée sur des films de disulfure de vanadium. Cependant, en 2017 une équipe de recherche chinoise de Ghangzhou a calculée pour la première fois, par simulation, les coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde (voir FIGURE 1.16). Pour les deux structures 1T et 2H, les coefficients d'absorption calculés sont similaires, ils varient entre 0 et environ 10^4 cm^{-1} sur une gamme de longueurs d'ondes comprises entre 0 et 14 eV. Ce coefficient d'absorption est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour une couche de graphène (entre $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans le visible) [26] [39].

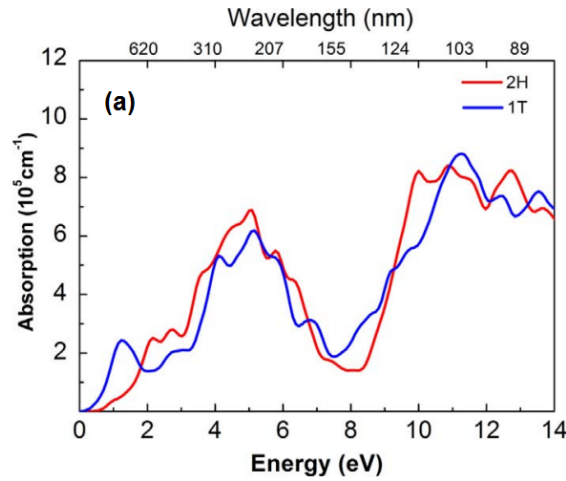


FIGURE 1.16 – Simulation du coefficient d'absorption pour la phase 2H et 1T (a) et du coefficient d'extinction pour la phase 2H et 1T (b) [40]

1.2.6 Perspectives d'application

Toutes les propriétés de VS₂ précédemment citées permettent d'envisager plusieurs applications pour ce matériau détaillées dans cette partie.

1.2.6.1 Anode pour les batteries lithium ou sodium

Plusieurs études montrent l'intérêt d'utiliser le disulfure de vanadium comme anode pour les batteries lithium ou sodium (Lithium ion batteries (LIBs) ou Sodium ion batteries (SIBs)) [41] [42] [43]. Dans le cadre de l'amélioration continue des performances des batteries, il est

important de développer des matériaux d'électrode capables de fournir une capacité spécifique de stockage satisfaisante, une conductivité électrique élevée, et de favoriser la bonne mobilité des ions. La structure 2D spécifique du disulfure de vanadium et son aspect métallique en font un candidat idéal.

Pour VS₂ (FIGURE 1.17 a), il existe deux sites d'adsorption stables pour l'intercalation de Li et de Na dans une monocouche : le site creux (H) au-dessus du centre de l'hexagone et le site supérieur (T) directement au-dessus d'un atome de V [13]. Des calculs ont montré que l'atome de Li préfère être adsorbé au site T avec une énergie de liaison de -2,13 eV [44]. À des fins de comparaison, une monocouche de MoS₂ favorise également l'adsorption du lithium sur le site T avec une énergie de liaison de -0,6 eV. Par conséquent, les atomes de Li et de Na sont stabilisés plus favorablement sur le site T de la monocouche de VS₂ par rapport à celui de MoS₂.

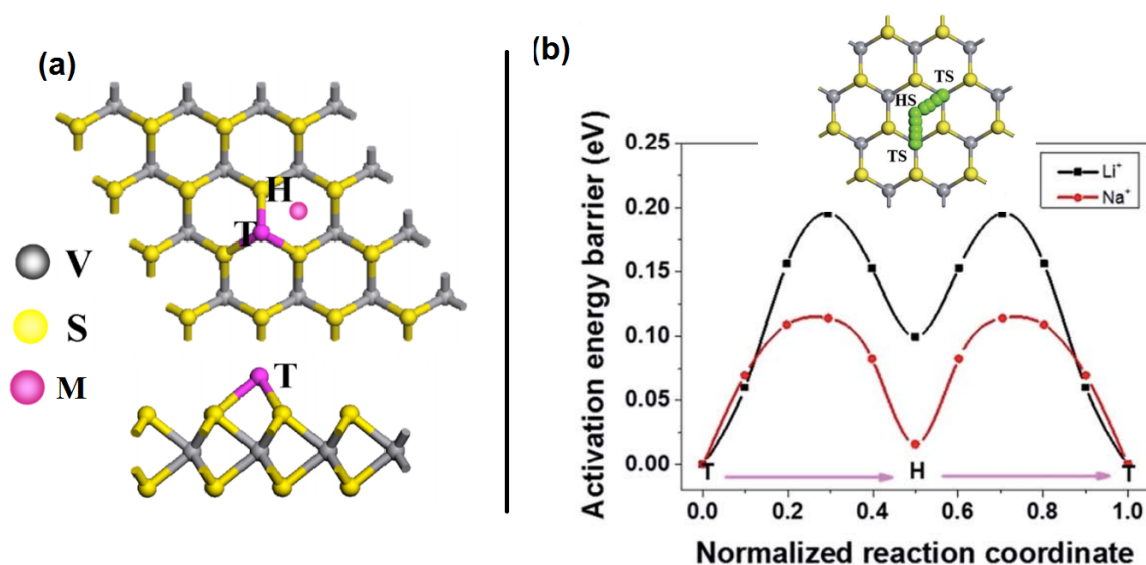


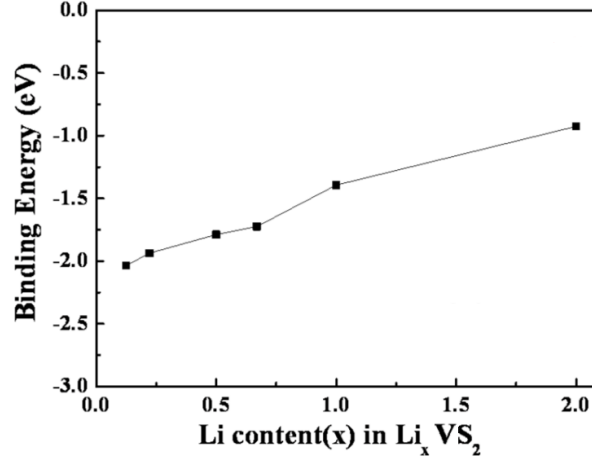
FIGURE 1.17 – (a) Schéma vue de dessus et de coté présentant les sites de diffusions du lithium ou du sodium dans une monocouche VS₂ [44] (b) Barrière d'énergie d'activation correspondante pour chaque chemin de diffusion du lithium et du sodium sur une monocouche de VS₂ [13]

La diffusion de Li et de Na sur la monocouche de VS₂ peut se produire en migrant d'un site T à un autre, en passant par un site H. Comme le montre la FIGURE 1.17 b, pour que le Li se déplace d'un site T à un autre site T, il doit surmonter une barrière énergétique de 0,195 eV. Pour le Na cette barrière énergétique est de 0.114 eV. Par comparaison, la barrière de diffusion du Li sur la monocouche de MoS₂ est de 0,24 eV et celle-ci est de 0.22 eV pour le graphite qui est actuellement le matériau d'anode commercialisé. La barrière d'énergie d'activation étant inférieure pour une monocouche de VS₂ cela peut faciliter le procédé de charge / décharge rapide dans une batterie.

Si l'on observe cette fois l'énergie de liaison de VS₂ au lithium en fonction de la quantité de lithium (FIGURE 1.18) , on remarque que l'énergie de liaison de Li_xVS₂ au Li, diminue progressivement avec l'augmentation de la proportion en Lithium (x).

En effet, avec l'augmentation de la concentration en Li, la distance entre les atomes de Li voisins devient de plus en plus petite, ce qui engendre des interactions électrostatiques répulsives de plus en plus prononcées entre les cations de Li. De manière encourageante, les calculs montrent qu'un film de VS₂ peut adsorber jusqu'à deux atomes de Li tout en restant stable avec une énergie de liaison qui reste négative à -0,93eV.

Pour VS₂, on évalue une capacité théorique pour le stockage de Lithium et de Sodium de 466 mAh/g [44]. Cette capacité est plus importante que celle du MoS₂ (335mAh/g) [45] et de celle du graphène (372 mAh/g) [46].

FIGURE 1.18 – Influence de la quantité de lithium sur l'énergie de liaison Li-VS₂ [44]

Pour ces raisons, VS₂ peut être un matériau alternatif au graphène comme anode dans les batteries à base de sodium ou de lithium.

1.2.6.2 Électrode supérieure pour des supercondensateurs

Sa structure unique, son faible coût et l'excellente conductivité électrique font de VS₂ un candidat potentiel comme électrode supérieure des supercondensateurs .

Les supercondensateurs sont utilisés de façon complémentaire aux batteries ou à la pile à combustible, principalement dans le domaine du transport. Certaines voitures les utilisent pour alimenter leur système de Start and Stop par exemple, et des tramways les utilisent pour récupérer l'énergie utiliser pendant le freinage. Les supercondensateurs permettent d'obtenir une tension et un courant de sortie élevé (densité de puissance très élevée) mais possèdent une capacité de stockage en énergie (appelée densité d'énergie) inférieure au batterie comme le montre le tableau 1.6.

	Condensateur électrolytique	Supercondensateur	Batterie
Densité de puissance (W/kg)	$>10^6$	10^4	$<10^3$
Densité d'énergie (Wh/kg)	entre 10^{-3} et 10^{-1}	entre 1 et 10	entre 10 et 100
Temps de charge	$\mu s < t < ms$	$1s < t < 30s$	$1h < t < 5h$
Temps de décharge	$\mu s < t < ms$	$1s < t < 30s$	$0.3h < t < 3h$

Tableau 1.6 – Comparaison des propriétés d'un condensateur électrolytique, d'un supercondensateur et d'une Batterie [47]

Plusieurs équipes se sont donc intéressées à la synthèse de VS₂ sur du carbone pour concevoir des supercondensateurs [20] [48]. Des supercondensateurs à base de carbone vitreux ("Glassy" Carbon GC) et de disulfure de vanadium ont ainsi été réalisés dans ces études. Les électrodes de VS₂ / GC ont été testées dans des solutions de sulfate 0,5 M (Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄ et H₂SO₄) en configuration standard trois électrodes, dans lesquelles du calomel saturé et une tige en graphite servaient respectivement d'électrodes de référence et de contre-électrodes.

Les analyses de voltamétrie cyclique (CV) effectuées montrent en premier lieu le comportement capacitif de l'électrode composite (FIGURE 1.19 a). Ce comportement est confirmé par

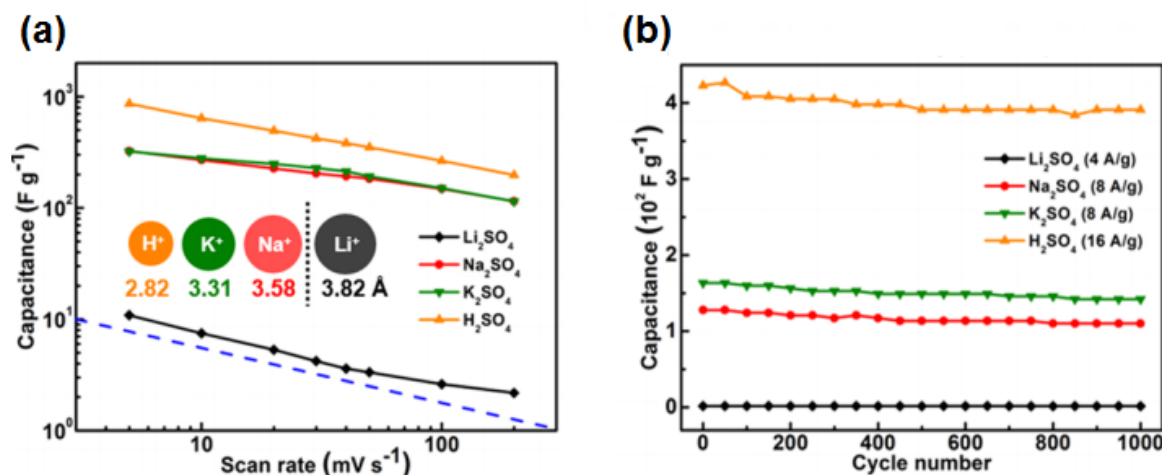


FIGURE 1.19 – (a) Influence de la solution sur les mesures de capacité (b) Mesure de capacité dans différentes solutions en fonction du nombre de cycles [17]

les mesures de charge / décharge galvanostatiques effectuées à divers courants dans H₂SO₄ (FIGURE 1.19 b).

La capacité spécifique déterminée à partir des courbes de CV s'est révélée être élevée de l'ordre de $8,6 \times 10^2 \text{ F g}^{-1}$ pour une vitesse de balayage de 5 mV s^{-1} (courbe rouge de la FIGURE 1.19 a). Cette valeur est comparable à celle des supercondensateurs hautes performances à base de nanofeuilles de graphène [49]. Il est intéressant d'observer que pour un balayage en tension beaucoup plus élevé de 200 mV s^{-1} , la capacité calculée reste à $2,0 \times 10^2 \text{ F g}^{-1}$.

Il est aussi intéressant de noter que la performance capacitive des électrodes VS₂ / GC était fortement corrélée aux ions de métaux alcalins utilisés. Sur la FIGURE 1.19 c et d, les CV dans quatre solutions de sulfate différentes montrent que des capacités de $2 \times 10^2 \text{ F g}^{-1}$ peuvent être obtenues pour Na₂SO₄ et K₂SO₄, alors que le comportement capacitif est presque absent en Li₂SO₄. Ces résultats sont proportionnels à la taille du cation plus il est grand plus les capacités sont faibles.

Pour finir ces électrodes ont été soumises à des cycles de charge / décharge en solution aqueuse. Une très faible variation de la capacité a été obtenue après 1000 cycles, indiquant leur excellente stabilité de performance, comme le montre la FIGURE 1.19 d.

A ce jour, ces valeurs restent parmi les plus élevées signalées dans la littérature, ce qui fait des nanofeuilles VS₂ un candidat compétitif pour la fabrication de dispositifs de stockage d'énergie de nouvelle génération [17] [50] .

1.2.6.3 Catalyseur pour la génération d'hydrogene par réduction électrochimique de l'eau

Les récents progrès expérimentaux et théoriques suggèrent également que les nanoparticules ou nanofeuilles de VS₂ sont des alternatives peu coûteuses et abondantes au platine comme électrocatalyseurs pour générer de l'hydrogène par réduction électrochimique de l'eau (*Hydrogen Evolution Reaction*, HER) (FIGURE 1.20) [14] [51]. Le développement à grande échelle de cette réaction électrolytique est un réel challenge pour la communauté scientifique, car elle pourrait permettre le développement d'un système énergétique propre et durable pour l'avenir [52]. Le fractionnement électrochimique de l'eau, produit du H₂ d'une grande pureté, qui peut être directement utilisé comme matière première industrielle ou comme gaz combustible [53].

Pour l'étude de l'activité électrocatalytique du disulfure de vanadium, on dépose ce matériau sur une électrode à base de carbone vitreux ("glassy" carbon GC), comme c'était le cas pour les supercondensateurs. Les tests se produisent dans un électrolyte de H₂SO₄ à 0.5M en utilisant

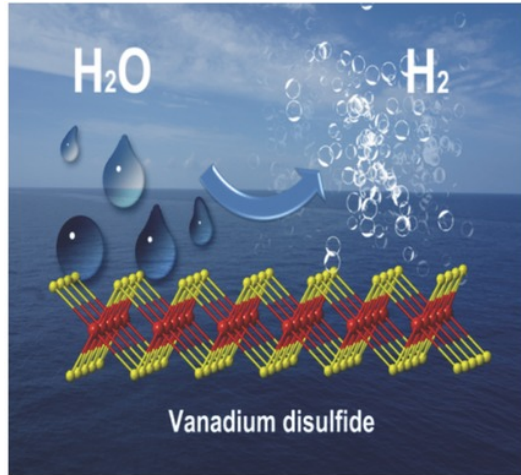
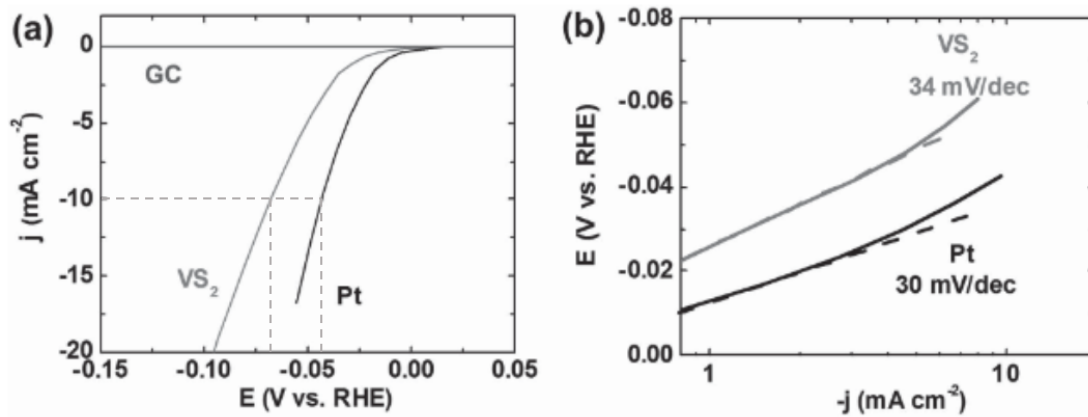


FIGURE 1.20 – Utilisation du disulfure de vanadium comme catalyseur pour l'HER [19]

une configuration typique à trois électrodes. Pour ces études, les résultats obtenus sont systématiquement comparés avec le catalyseur Pt / C (20% en poids de Pt sur du noir de carbone Vulcan) qui présente une performance catalytique élevée de HER avec un surpotentiel proche de zéro pour le dégagement initial d'hydrogène (FIGURE 1.21). Pour évaluer le potentiel du disulfure de vanadium les paramètres représentatifs du comportement d'une électrode ont été déterminés dans la littérature : la pente de Tafel (mV/dec) et le surpotentiel pour une faible densité de courant.

FIGURE 1.21 – (a) Courbes de polarisation de VS₂ et de Pt (b) Courbes de Tafel correspondantes [19]

La courbe de polarisation (tracé $j - E$) pour 1T-VS₂ montre un surpotentiel excédentaire négligeable pour l'initialisation de HER similaire à l'électrode de référence Pt (FIGURE 1.21 a). Ce surpotentiel est extrêmement faible, il équivaut à -68 mV à -10 mA cm⁻², se rapprochant de celui de -43 mV pour Pt. Il est beaucoup plus faible que pour d'autres TMD, tels que pour les structures 2H et 1T de MoS₂ (entre -150 et -200 mV) [54]. Le tracé en échelle logarithmique de la densité de courant en fonction du surpotentiel, permet de déterminer les valeurs de la pente de Tafel (mV/dec). Pour avoir une électrode avec de bonnes propriétés, la pente de Tafel doit être la plus faible possible. Dans le cas d'un dépôt CVD de VS₂, on obtient des pentes de Tafel de -34 mV dec⁻¹, légèrement supérieure à -30 mV dec⁻¹ pour Pt (FIGURE 1.21 b). Par comparaison des films de MoS₂ présentent des pentes de Tafel entre 100-200 mV dec⁻¹ [54]. Cette valeur a été obtenue à plusieurs reprises, comme le montre le tableau suivant :

Méthode de dépôt	Température de réaction	Nanostructure	Pente de Tafel
Chimical Vapor Deposition ^a	550°C	Nanosheet	36 mV dec ⁻¹
Hydrothermal method ^b	160°C	Nanoplate	36 mV dec ⁻¹
Hydrothermal method ^c	160°C	Nanoflowers	34 mV dec ⁻¹
Hydrothermal method ^d	160°C	Nanosheets	34 mV dec ⁻¹

Tableau 1.7 – Résultats obtenus pour les pentes de Tafel sur différentes études pour VS₂, Référence : (a) Adv. Mater. 2015, 27, 5605–5609 [19]; (b) Chem. Mater. 2016, 28, 5587–5591 [55]; (c) J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 15080–15086 [56]; (d) Adv. Science 2018, 14, 1703098 [51]

La stabilité catalytique du 1T-VS₂ a également été évaluée en mode potentiostatique. On remarque qu’après 2000 cycles, on obtient très peu de modification des performances.

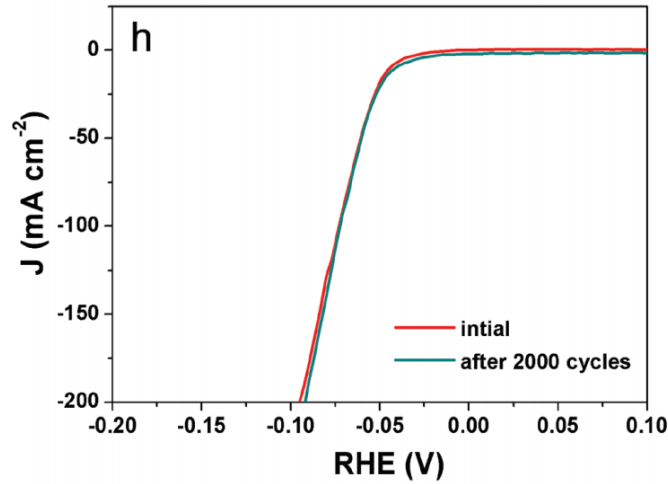


FIGURE 1.22 – Courbes de polarisation de VS₂ avant et après 2000 cycles [19]

Globalement, 1T-VS₂ est un candidat prometteur en tant que catalyseur à base de métaux non précieux pour HER en raison de son excellente activité et de sa grande stabilité.

Les trois applications présentées dans cette partie sont celles qui ressortent en priorité de la littérature, cependant le disulfure de vanadium a aussi été étudié pour d’autres applications, certaines plus originales par exemple, telles que pour le diagnostique de cancer [57] ou pour la conception de quantum dots [58]. En raison du manque d’informations sur les propriétés optiques du disulfure de vanadium, les applications optoélectroniques n’ont pas été envisagées et par conséquent ne sont pas présentes dans la littérature.

1.3 Méthode de synthèse de VS₂

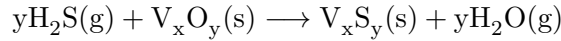
Pour adresser les applications précédemment citées, il est important de trouver une méthode de synthèse fiable qui permet d'obtenir un dépôt de VS₂ uniforme et conforme sur de grandes surfaces (200-300 mm). Il existe plusieurs méthodes de préparation envisageables pour le disulfure de vanadium, cette partie se focalisera uniquement sur des modes de synthèse compatibles avec l'intégration sur silicium.

1.3.1 Sulfuration thermique d'oxyde de vanadium

Si le dépôt de couches minces de disulfure de vanadium (VS₂) reste encore un défi, le dépôt d'oxyde de vanadium (VO₂, V₂O₃, V₂O₅) est lui beaucoup plus commun et répandu dans la littérature [59] [60] [61]. La sulfuration de plaques à base d'oxyde de vanadium a donc un réel atout. Dans cet optique, nous verrons dans le chapitre 2 la mise en place de la synthèse de VO₂ par ALD.

1.3.1.1 Principe

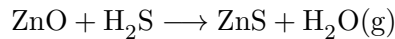
Les mécanismes de sulfuration peuvent comporter plusieurs étapes, dont la première consiste en l'adsorption de la molécule de H₂S à la surface de VO₂. La première étape consisterait donc à suivre la réaction suivante 1.3.1.1 :



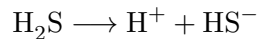
Le taux de sulfuration, quand on regarde la bibliographie est très variable. Il dépend des caractéristiques physico-chimiques du matériau (taille des cristaux, surface spécifique, porosité, traitement thermique subi par le matériaux etc..)

Des études ont montré une corrélation entre la réactivité d'une surface d'oxyde vis à vis de l'adsorption de H₂S et de la structure électronique de l'oxyde [62]. Ils ont constaté que plus la bande interdite des oxydes est petite, plus leur réactivité est grande par rapport à l'adsorption et la décomposition de H₂S. Or parmi les oxyde de vanadium, le dioxyde de Vanadium est celui qui présente la plus faible bande interdite équivalente à 0,6 eV [63].

Aucune étude précise à notre connaissance n'a pour le moment mis en évidence les mécanismes de réaction possible lors de la sulfuration d'oxyde de vanadium. Cependant plusieurs études ont été faites sur la sulfuration d'autres oxydes, les plus nombreuses sont sur l'oxyde de Zinc : ZnO. Sun et al. ont étudié la réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc et en particulier la dissociation de H₂S sur ZnO. L'équation bilan de la réaction est défini par la réaction suivante :



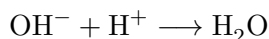
Pour obtenir cette équation bilan, ils ont tout d'abord supposé que la molécule d'H₂S se dissociait selon la réaction :



HS⁻ réagirait ensuite avec ZnO selon la réaction :



L'eau serait ensuite formée à partir d'un groupement OH⁻ et d'un proton adsorbé à proximité :



Une corrélation semble possible sur la sulfuration du dioxyde de vanadium. Par ailleurs, on peut aussi évaluer la faisabilité thermodynamique de la réaction de sulfuration. Plus la variation d'enthalpie libre de réaction est négative, plus la réaction est thermodynamiquement favorisée. La FIGURE 1.23 montre l'intérêt que peut avoir la sulfuration d'oxyde de métaux de transition (MoO₂, WO₂, VO₂) en sulfure (MoS₂, WS₂, VS₂). On note, en effet, que l'enthalpie libre de réaction semble être négative pour ces réactions. D'autre part, ces résultats prouvent la faisabilité de la sulfuration de VO₂ en VS₂.

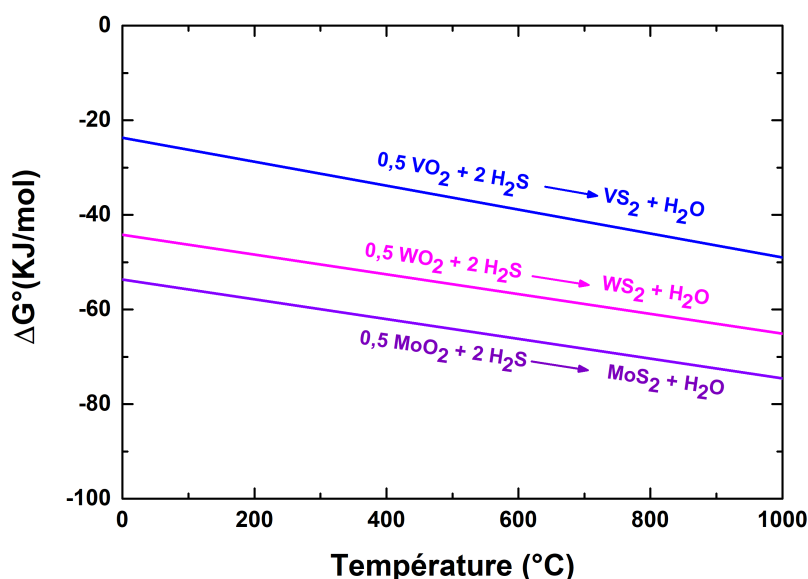


FIGURE 1.23 – Variation d'enthalpie libre en fonction de la température pour la réaction de sulfuration d'oxyde de TMD (calculé avec le logiciel "factstage")

1.3.1.2 Sulfuration d'oxyde de vanadium en VS₂

C'est ce procédé qui en 1971 a été choisi par deux chercheurs hollandais du nom de Van Laar et Ijdo pour stabiliser pour la première fois des cristaux de VS₂ sous la forme LiVS₂ [64]. Effectivement, si l'on regarde le diagramme de phase on remarque que la sulfuration d'oxyde de vanadium sous sulfure de dihydrogène H₂S ou sous soufre élémentaire S₈ ne conduira probablement pas directement à la phase de VS₂ désiré car le système vanadium soufre est très complexe, il comprend de nombreuses combinaisons de différentes stoechiométrie comme le montre le diagramme de phase du système V-S (FIGURE 1.24).

Différentes structures peuvent être obtenus selon le sulfure obtenu :

- La première est celle de VS₄, il présente une structure fibreuse avec 4 ions (S₂)⁻² entourant V⁴⁺. C'est un composé minéral plus connu sous le nom de patronite.
- La seconde pour VS₂ est une structure de type lamellaire proche de WS₂ et MoS₂. Le vanadium est liée à 6 atomes de soufre arrangés de manière octaédrique. Les différentes couches de soufre ne sont liées entre elles que par des forces de Van der Waals. Les intercalations de composés alcalins sont favorisées par ces liaisons de faible intensité.

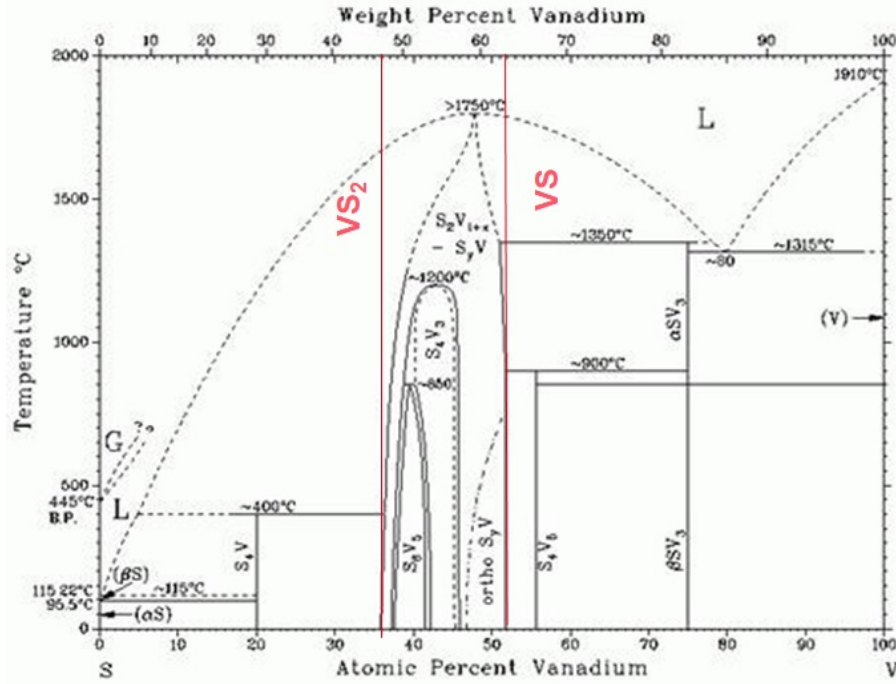


FIGURE 1.24 – Diagramme de phase binaire Vanadium - Soufre [44]

- La troisième structure que l'on peut trouver est celle de VS . C'est une structure de type hexagonal à haute température (600°C) proche de celui de NiAs . A basse température le réseau peut être comparé à une distorsion orthorhombique de la structure de type NiAs .
- La complexité est représentée par la multitude de structure et de phases à stœchiométrie variable qui existent entre VS et VS_2 . Par comparaison avec VS_2 , ces phases peuvent être décrites comme des plans alternés partiellement occupés par des atomes de vanadium. Lorsque la quantité de vanadium présente dans la structure augmente, les atomes ne sont plus répartis de manières aléatoires mais organisés et on obtient les structures de V_7S_8 ($\text{V}_{0.88}\text{S}$), V_3S_4 ($\text{V}_{0.75}\text{S}$) et V_5S_8 ($\text{V}_{0.62}\text{S}$). Ces phases sont elles aussi stables, elles ont des domaines de stœchiométrie assez large comme on peut le voir dans le diagramme de phase.

Le procédé de sulfuration devrait conduire à la phase thermodynamiquement la plus stable en excès de soufre : V_5S_8 . Ce dernier présente dans sa structure un excès de vanadium par rapport à VS_2 que l'on a représenté dans la (FIGURE 1.25). En 1975, le Dr. Kawada [65] remarque que si l'on substitue les atomes de Vanadium (II) en excès par des métaux alcalins, on arrive à obtenir la structure exacte de VS_2 par sulfuration (FIGURE 1.25). Cette analyse est confirmée par une équipe allemande [61] qui dans une publication datant de 2005, nous explique que VS_2 ne peut être obtenu par sulfuration seulement sous la forme A_xVS_2 (avec A = métal alcalin, Cu). L'insertion de lithium ou de sodium est donc nécessaire pour la stabilisation de la phase VS_2 par sulfuration thermique.

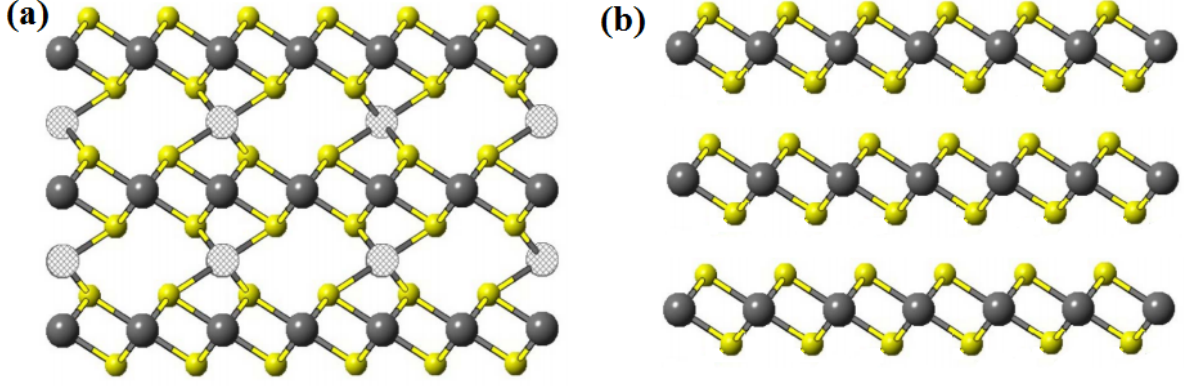


FIGURE 1.25 – (a) Structure de V₅S₈ (b) Structure de VS₂ ; avec en gris les atomes de Vanadium (I), en gris hachés les atomes de Vanadium(II), et en jaune les atomes de soufre. [44]

Plusieurs méthodes existent par la suite pour enlever le métal alcalin de la structure de A_xVS₂ pour former VS₂. Si l'on prend l'exemple du lithium, les travaux de B van Laar et de D.W Murphy [59] [64] nous montrent que l'on peut obtenir du VS₂ par oxydation de LiVS₂ dans une solution de iode dans de l'acétonitrile d'après l'équation suivante :

$$LiVS_2 + [(l - x)/2]I_2 + Li_xVS_2 + (1 - x)LiI_2 \quad (1.1)$$

Avec cette oxydation, le lithium peut être enlevé en quelques minutes, cependant cela n'est pas forcément nécessaire selon l'application finale. En effet, l'utilisation de lithium ou de Sodium pour former du VS₂ présentent plusieurs avantages pour des applications liées aux batteries, principalement si l'on parvient à former une phase stable de VS₂ sous la forme Li₂VS₂ ou Na₂VS₂. L'imprégnation en excès de sodium ou de lithium dans notre matériau 2D n'est donc pas un problème.

1.3.1.3 Avantages et contraintes

Le procédé de sulfuration présente l'avantage d'être un procédé simple à mettre en oeuvre et rapide, d'autant que le dépôt d'oxyde de vanadium est lui assez commun dans la littérature. Cependant, comme expliqué précédemment, pour stabiliser le disulfure de vanadium l'intercalation de métaux alcalins dans la structure est nécessaire. Pour cette étape plusieurs méthodes existent, mais elles se déroulent la plupart du temps sous atmosphère contrôlée, les métaux alcalins sont très sensibles à l'air et à l'humidité, et avec des produits particulièrement dangereux et toxiques. D'autant que les métaux alcalins sont des éléments contaminants du silicium, ils se retrouvent par conséquent de plus en plus éloignés des salles blanches en microélectronique. Ces problèmes viennent éloigner l'utilisation industriel d'un procédé de sulfuration d'oxyde de vanadium pour former du disulfure de vanadium sur tranche de silicium.

1.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur

La recherche sur les dépôts en phase vapeur des TMDs, a commencé dans les années 90 dans un premier temps pour leurs applications dans les batteries au lithium (LIBs) et dans un second temps plus récemment suite à l'attraction provoquée par l'apparition des matériaux 2D.

1.3.2.1 Principe

Les dépôts chimiques en phase vapeur consistent à mettre en contact un composé volatil du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au

niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. L'énergie nécessaire à la réaction est apportée pendant le dépôt sous forme thermique, soit en chauffant l'intégralité de la chambre, soit en chauffant seulement le porte substrat. Cette énergie peut aussi être délivrée par une assistance plasma (PECVD) ou par faisceau laser (LACVD). Le principe des dépôts en phase vapeur (CVD) est détaillé plus précisément en Annexe A.

1.3.2.2 Les dépôts de VS_2 par CVD

Dans la littérature, les premiers dépôts de disulfure de vanadium par CVD sont apparus récemment en 2015 [19]. Cette méthode permet d'obtenir des cristaux hexagonaux 1T de VS_2 comme le montre les images MEB ci dessous (FIGURE 1.26).

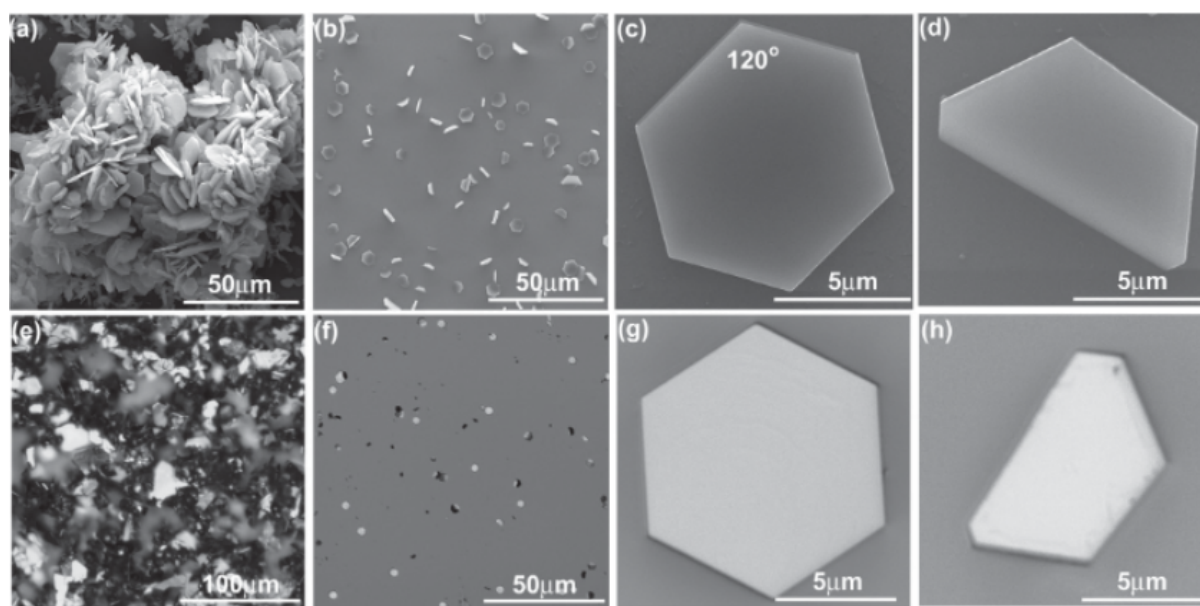


FIGURE 1.26 – Image MEB du premier dépôt de VS_2 obtenu par CVD en 2015, les images MEB présentent une croissance des cristaux de disulfure de vanadium avec différentes orientations (a,b,c,d) et majoritairement parallèle au substrat (e,f,g,h). [19]

Pour tous les dépôts CVD de VS_2 présents dans la littérature, le même procédé a été utilisé [17][66]. Présenté en FIGURE 1.27, le réacteur est un tube de quartz dans lequel on vient placer un substrat de SiO_2/Si . Un précurseur de vanadium halogéné VCl_3 et du soufre élémentaire sont placés dans le tube et un flux contenant de l'argon et du dihydrogène est utilisé en balayage. Le tube est chauffé à deux températures différentes, entre 250 et 275 °C pour la zone où se trouvent les précurseurs et 550-650°C au niveau du substrat. Le temps de réaction est de 10 minutes, puis le flux de H_2 est coupé et le four est refroidi. En contrôlant la quantité de précurseur il est possible de contrôler la direction de croissance du film (FIGURE 1.26).

Actuellement, seuls des "chips" de VS_2 ont été obtenus et une température de réaction modérée (>550°C) est requise par ce procédé qui reste encore très expérimental. Obtenir un film uniforme, conforme et homogène de VS_2 sur grandes surfaces reste donc un réel challenge.

1.3.2.3 Avantage et contraintes

Cette approche de CVD à haute température est avantageuse car il est facile d'obtenir le composé désiré avec une vitesse de dépôt élevée qui peut varier de quelques nm à une dizaine de μm par minutes. Elle permet aussi d'avoir un contrôle de la stoechiométrie, de la composition des dépôts et ainsi d'obtenir des dépôts d'une grande pureté. Les dépôts CVD sont des dépôts

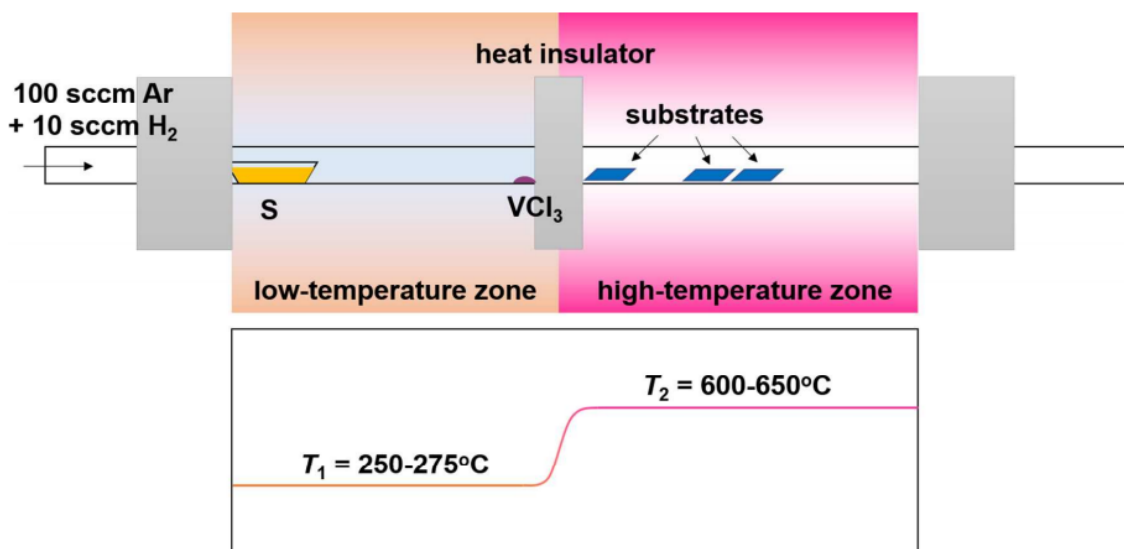


FIGURE 1.27 – Four tubulaire permettant la synthèse du disulfure de vanadium par CVD [67]

réactifs de surface, le dépôt est par conséquent conforme sur toutes les structures présentes sur un substrat.

Cependant, un des enjeux pour la CVD concerne les préreactions en phase gazeuse et la formation de sous produits de réaction pouvant contaminer voire dégrader les films déposés. De plus la configuration du réacteur utilisé peut générer un gradient d'épaisseur et des défauts sur le taux de couverture le long du substrat, comme c'est le cas pour les dépôts de MoS_2 par CVD haute température [68], il est donc avec cette méthode compliqué d'obtenir une simple monocouche de VS_2 .

1.3.3 Dépôt de couches minces atomiques (ALD)

L'ALD pour Atomic layer Deposition est une technique de dépôt de plus en plus utilisée comme procédé de fabrication en microélectronique. Elle dérive directement de la CVD, elle fut développée par T. Suntola dans les années 70 et fût d'abord appelée Atomic Layer Epitaxy [69] [70]. La principale différence avec la CVD générique est l'absence de préreactions en phase gazeuse ; les précurseurs sont en effet introduits séquentiellement dans la chambre de réaction. Chaque injection de précurseur dans la chambre est précédée d'un temps de purge permettant l'évacuation des différents produits de réaction et des réactifs en excès dans la chambre. Chaque exposition du substrat à un précurseur conduit à la formation d'une couche monoatomique de ce précurseur.

1.3.3.1 Principe

La séquence d'un dépôt ALD est illustrée schématiquement dans la FIGURE 1.28 et les différents mécanismes mis en jeu sont décrits individuellement ci-dessous. Ils peuvent être divisés en quatre étapes bien distinctes :

1. La première étape consiste en l'injection d'un précurseur métallique gazeux dans la chambre de réaction à l'aide d'un gaz porteur inerte. Certaines molécules sont adsorbées (physiquement ou chimiquement) à la surface du substrat. Une dose minimale de précurseur doit être envoyée afin que tous les sites de réaction de la surface soient complètement saturés d'une monocouche de précurseur.
2. La seconde étape est une purge avec un gaz inerte comme de l'argon ou de l'azote pour éliminer le surplus de précurseur métallique mais aussi pour éliminer tous les produits de réaction ou de décomposition qui auraient pu se former.

3. La troisième étape consiste en l'introduction d'un précurseur oxydant gazeux dans la chambre à la surface du substrat. Ce précurseur va réagir avec la monocouche formée par le précurseur métallique permettant ainsi la formation du composé désiré. Dans le cas de dépôt d'oxyde par ALD on utilise comme précurseur oxydant H_2O , O_3 .
4. La quatrième étape correspond à une purge avec un gaz inerte comme dans la deuxième étape.

Cette séquence de quatre étapes sera alors répétée afin de former un dépôt uniforme et couvrant sur l'ensemble du substrat dont l'épaisseur est contrôlée directement par le nombre de cycles ALD à la couche atomique près.

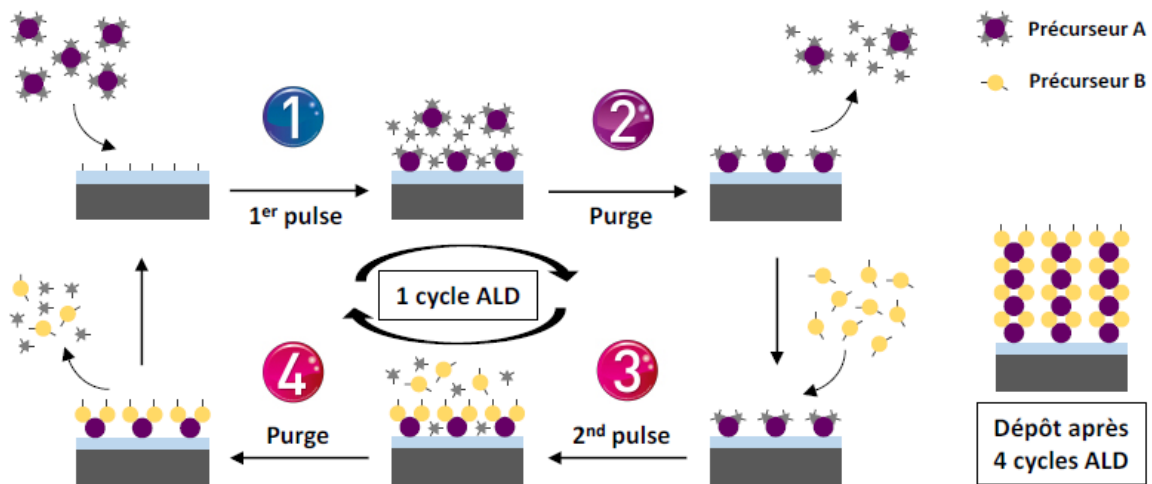


FIGURE 1.28 – Schéma de principe de l'ALD

En ALD on ne parle pas de vitesse de croissance comme en CVD mais de croissance par cycle ou "growth per cycle" en anglais (GPC). Celle-ci est dépendante directement des précurseurs et réactifs utilisés pour la réaction. C'est une valeur indépendante du procédé qui est donc souvent utilisée comme référence pour vérifier la stabilité ou le fonctionnement d'une réaction. Elle s'exprime généralement en $\text{\AA}/\text{cycle}$ car en ALD on dépose généralement des couches atomiques de quelques Angström.

Pour ce procédé de dépôt il existe cinq régimes de croissance qui dépendent directement de la température et de la GPC. Ils sont schématisés FIGURE 1.29 et détaillés ci-dessous :

- Pour une température de dépôt élevée, on peut avoir une GPC croissante due à la décomposition du précurseur métallique avant de réagir à la surface avec le réactif.
- Pour une température de dépôt élevée, une GPC décroissante peut être observée à cause de la désorption du précurseur, à la réduction du nombre d'espèces de surface ou à une sublimation du matériau déposé.
- Pour une faible température de dépôt, la GPC peut être croissante si la vitesse de réaction est lente car limitée par son énergie d'activation et que le temps de réaction est trop long par rapport au temps d'un cycle.
- Pour une faible température de dépôt, si une GPC décroissante est obtenue cela signifie qu'il y a un phénomène de condensation et que plus d'une monocouche est adsorbée.
- Une plage de température où la vitesse de dépôt ne dépend pas de la température, mais uniquement de la densité de sites réactifs disponibles à la surface et de la saturation de la surface par le précurseur. Cette gamme de température dans laquelle la GPC est constante est appelée "Fenêtre ALD". Pour effectuer un dépôt ALD on doit donc se situer dans cette fenêtre.

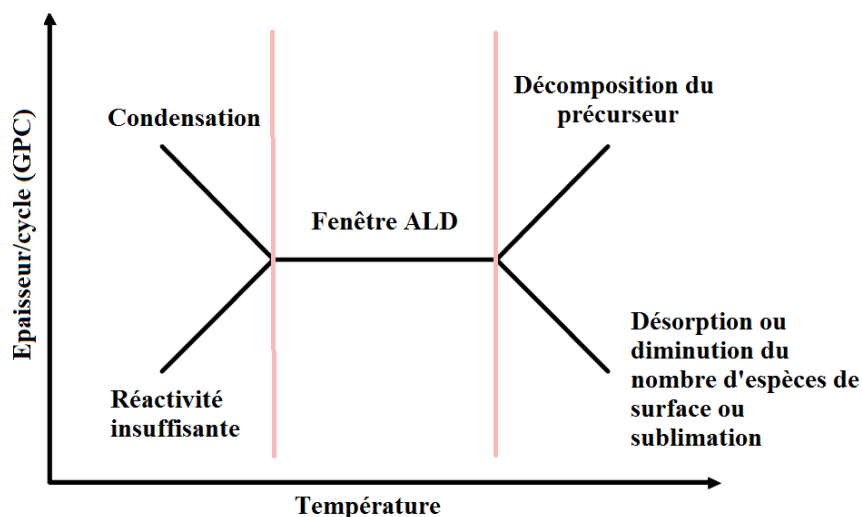


FIGURE 1.29 – Relation entre le GPC et la température de dépôt

1.3.3.2 Avantages et contraintes

Il en résulte un mécanisme de dépôt autolimitant unique qui présente plusieurs avantages comparés à la CVD. Tout d'abord, une plus grande uniformité et conformité des dépôts est obtenue par le mécanisme de saturation. Ce procédé ouvre la possibilité de recouvrir des architectures 3D complexes de manière parfaitement uniforme avec des rapports d'aspect très élevés supérieurs à 1/100. C'est un procédé de dépôt, qui peut être utilisé sur des substrats sensibles (polymères, ...). En effet, les molécules de précurseurs atteignent le substrat sans énergie et aucune réaction parasitaire en phase gazeuse ne peut se produire par comparaison avec la CVD. Cette méthode permet d'avoir un contrôle très précis de l'épaisseur à la couche atomique près.

La principale contrainte de l'ALD concerne la vitesse de dépôt qui est particulièrement faible comprise entre 0,1 et 3 Å/cycle et un cycle qui est réalisé entre une seconde et une minute. Ce procédé est envisageable en microélectronique pour déposer des couches inférieures à 15 nm d'épaisseur afin de limiter le temps du process.

1.3.3.3 Les dépôts de VS_2 par ALD

Ce procédé n'a pour le moment jamais été utilisé pour déposer VS_2 . Cependant un grand nombre de TMD ont été synthétisés pour la première fois par ALD ces dernières années. C'est le cas pour MoS_2 [8], WS_2 [71], TiS_2 [72] par exemple, cela laisse beaucoup d'espoir dans la réussite d'un dépôt de disulfure de vanadium par ALD. Un des points déterminant pour une synthèse par ALD se trouve dans le choix des précurseurs qui sera détaillé dans la prochaine partie.

1.4 Choix des précurseurs pour le dépôt de VS_2

Pour les dépôts de couches minces en phase vapeur, l'étude de la chimie des précurseurs est importante. Dans notre cas le précurseur idéal doit avoir les propriétés suivantes :

- Une grande volatilité pour permettre le dépôt à basse température,
- Une grande stabilité thermique,
- Une forte réactivité chimique facilitant l'obtention d'un dépôt uniforme,

- Générer exclusivement des sous-produits de réaction volatiles qui pourront être éliminés au cours du cycle de purge, et ne provoqueront pas de réactions secondaires avec le substrat ou le dépôt en formation,
- Une toxicité limitée.

1.4.0.1 Précurseur métallique

Tout d'abord, commençons par étudier le choix du précurseur métallique ce dernier interagissant en premier avec la surface. L'uniformité du dépôt et la qualité de l'interface vont donc dépendre directement du précurseur métallique.

Les précurseurs les plus utilisés pour effectuer des dépôts en phase vapeur à base de vanadium sont des halogénures métalliques : VCl₄ et VF₅ [73] (FIGURE 1.30) . Les caractéristiques générales de ces deux précurseurs sont détaillées dans le tableau suivant :

	Vanadium tetrachloride	Vanadium pentafluoride
Couleur et Forme	liquide rouge vif	Liquide incolore
Formule chimique	VCl ₄	VF ₅
Masse moléculaire	192.75 g/mol	145.93 g/mol
Point d'ébullition	148°C	48,3°C
Pression de vapeur	7 Torr à 25°C	201 Torr à 25°C

Tableau 1.8 – Caractéristiques générales du Vanadium tetrachloride [74] et du Vanadium pentafluoride [75]

Ce choix se justifie par leur faible coût, leur bonne volatilité, et par leur excellente stabilité thermique. On retrouve parmi ces précurseurs le précurseur métallique utilisé pour le dépôt de VS₂ par CVD : VCl₄. Cependant, l'utilisation d'halogènes conduit à la formation de sous-produits corrosifs (HCl, HF par exemple) qui peuvent venir rompre les liaisons Si-O et Si-OH présentent à la surface (si l'on se place sur un substrat de silicium). Un autre problème majeur avec l'utilisation de VCl₄ pour le dépôt de VS₂ à basse température se situe dans la contamination en chlore des dépôts. Aucune analyse sur les dépôts en phase vapeur de VS₂ ne permet de confirmer la présence de chlore dans les dépôts. Cependant, des analyses faites dans une autre étude avec MoCl₄ pour la synthèse de MoS₂ nous permettent de constater une contamination de l'ordre de 15-20% atomique à 300°C [76].

Une alternative concerne l'utilisation de précurseur métallo-organiques qui présentent de nombreux avantages pour la croissance de film en phase vapeur par rapport aux halogénures métalliques souvent utilisés dans les procédés de CVD. L'utilisation de précurseur métallo-organique permet de minimiser l'incorporation d'éléments indésirables dans le matériau final et d'éviter la formation de sous-produits corrosifs susceptibles d'endommager le réacteur. Les précurseurs métallo-organiques peuvent également être obtenus avec une pureté chimique élevée. Parmi tous les précurseurs métallo-organiques du vanadium deux d'entre eux nous ont particulièrement intéressés ; Il s'agit du tétrakis(éthylmethylamino)vanadium(IV) ou TEMAV et du tétrakis(diméthylamino)vanadium(IV) ou TDMVA, ces molécules sont schématisées en FIGURE 1.30. Le tableau 1.9 résume les propriétés générales de ces précurseurs. Ils ont la particularité d'avoir une excellente volatilité, une bonne réactivité vis à vis des liaisons O-H et S-H et surtout d'être déjà au degré d'oxydation IV. Ainsi par un simple échange de ligands, ils peuvent potentiellement conduire directement à VS₂. Ces précurseurs ont montré de nombreuses fois leur potentiel dans la synthèse de VO₂ [77] [78] .

	TDMAV	TEMAV
Formule chimique	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{V}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{V}$
Couleur et Forme	Solide cristallin vert foncé	Liquide vert foncé
Masse moléculaire	227.24 g/mol	283.36 g/mol
Point d'ébullition	211°C	230°C
Pression de vapeur	1 Torr à 64°C	1 Torr à 107°C

Tableau 1.9 – Caractéristiques générales du Tetrakis(diméthylamido)vanadium et du Tetra-kis(éthylméthylamido)vanadium [79] [80]

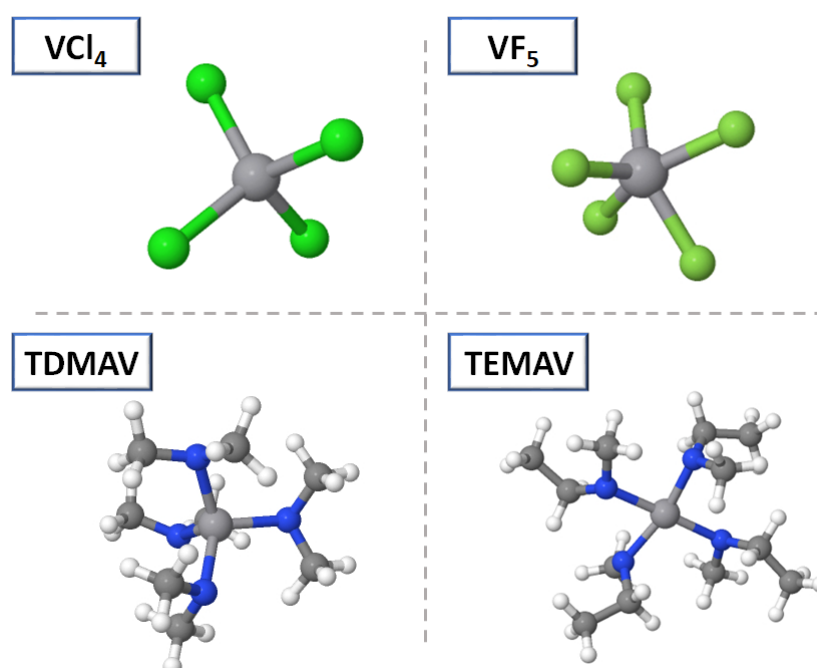


FIGURE 1.30 – Schéma présentant quatre précurseurs de vanadium intéressant pour le dépôt de VS_2 en phase vapeur : VCl_4 , VF_5 , TEMAV et le TDMAV

Pour des facilités d'installations, le TEMAV a été sélectionné pour cette étude car à la différence du TDMAV ce matériau est sous la forme liquide à température ambiante (tableau 1.9). D'autre part, le TEMAV présente l'avantage d'être plus stable thermiquement que le TDMAV [81]. D'après, l'analyse thermogravimétrique (ATG) correspondant au TEMAV on constate que la molécule devrait se décomposer sous vide aux alentours de 210°C (mode close cup FIGURE 1.30) [82]. Pour obtenir un dépôt ALD il sera donc nécessaire de se placer en dessous de cette température de décomposition.

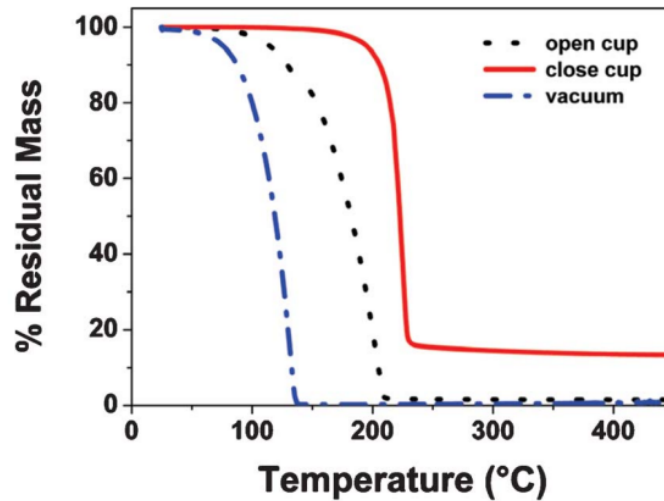


FIGURE 1.31 – Analyse thermogravimétrie (ATG) du précurseur de TEMAV sous différentes conditions [82]

1.4.0.2 Précurseur soufré

Pour le précurseur soufré, la littérature nous conduit à utiliser l'hydrogène sulfuré (H₂S) car il est quasi systématiquement utilisé pour le dépôt ALD ou CVD de sulfure de métaux. En ALD, la substitution des ligands entre le TEMAV de degré d'oxydation +4 et H₂S devrait conduire directement à la formation de VS₂. Il permet de former des liaisons SH comme le montre FIGURE 1.32 qui viendront réagir à leur tour avec le précurseur métallique.

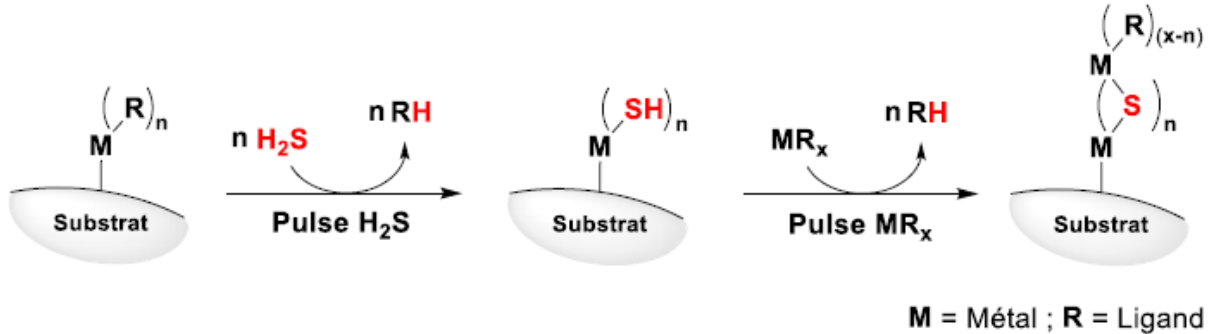


FIGURE 1.32 – Mécanisme général de la réaction ALD avec H₂S comme précurseur soufré [83]

Les caractéristiques générales de ce gaz sont détaillées dans le tableau suivant :

	Sulfure d'hydrogène
Formule chimique	H ₂ S
Couleur et Forme	Gaz incolore
Masse moléculaire	34.08 g/mol
Point d'ébullition	-60°C
Pression de vapeur	12750 Torr à 20°C

Tableau 1.10 – Caractéristiques générales du sulfure d'hydrogène [84]

Cependant l'hydrogène sulfuré est un gaz très toxique. Il est incolore et se caractérise par une odeur d'oeuf pourri, il peut être responsable d'hypoxie cellulaire pour une concentration >500ppm. C'est aussi un gaz hautement inflammable, surtout en contact avec des oxydants avec des limites d'explosivité entre 4 et 46 % volume. Pour toutes ces raisons de sécurité et pour envisager une industrialisation du procédé il est nécessaire de trouver un autre gaz soufré pour la croissance de film de VS₂.

Plusieurs méthodes de production in situ d'hydrogène sulfuré ont ainsi été proposées pour former H₂S permettant d'éviter le stockage d'une quantité importante de ce gaz. En utilisant un flux d'hydrogène et du soufre élémentaire par exemple, cette méthode a été proposée pour former les dépôts CVD de VS₂ par réaction avec VCl₄. Le soufre élémentaire n'est cependant pas envisageable industriellement comme précurseur CVD du fait de sa faible volatilité (10⁻⁵ Torr à 40°C et 10⁻² Torr à 100°C). Une autre méthode consiste à former du H₂S par réaction du disulfure de diéthyle (DEDS) ou du disulfure de méthyle (DMDS) avec un plasma d'hydrogène à 200°C ou sous flux de dihydrogène pour une température supérieure à 350°C.

Une autre alternative à la formation d'H₂S insitu comme précurseur ALD est l'utilisation d'un thiol. L'1,2 ethane dithiol(ou EDT) par exemple est une molécule organosoufrée qui permet de substituer les ligands amino par les groupes SH comme il a été montré lors de dépôt ALD de MoS₂ [8][83]. Cette molécule serait plus facilement industrialisable du fait de sa forme liquide et de sa faible dangerosité, comparée à H₂S. Les caractéristiques de cette molécule sont détaillées dans le tableau suivant :

1.2 Ethane dithiol	
Formule chimique	C ₂ H ₆ S ₂
Couleur et Forme	Colorless liquid
Masse moléculaire	94.19 g/mol
Point d'ébullition	146°C
Pression de vapeur	5.61 Torr à 25°C

Tableau 1.11 – Caractéristiques générales de l'1,2 ethane dithiol (EDT)[83]

1.5 Stratégie d'étude

L'objectif de cette thèse est dans un premier temps de trouver une méthode de synthèse fiable et industrialisable conduisant à la formation de films de VS₂ conformes et uniformes sur de grandes surfaces (200-300 mm).

Pour ce faire une synthèse par atomic layer deposition a été sélectionnée, comme expliqué précédemment, c'est un procédé qui permet d'obtenir un contrôle très précis de l'épaisseur à la monocouche atomique près et d'obtenir les dépôts les plus conformes et uniformes possible. Pour effectuer le premier dépôt ALD de VS₂ on a sélectionné un précurseur de vanadium en degré d'oxydation IV : le TEMAV et un précurseur de soufre l'EDT dont les avantages ont été expliqués dans la partie précédente.

Il est tout d'abord nécessaire d'appréhender l'équipement de dépôt qui sera utilisé pour cette synthèse. Cet équipement a été modifié pour permettre le dépôt par ALD thermique de VS₂. Pour valider toutes les modifications techniques et pour étudier le comportement du précurseur métallique nous avons décidé de commencer le développement avec le dépôt de VO₂ comme référence en utilisant de l'eau comme réactif. En effet, le dépôt de VO₂ devrait présenter des similitudes avec le dépôt de VS₂ par ALD, la pression de vapeur de H₂O étant très proche de

celle de l'EDT ainsi que la réactivité chimique des liaisons hydroxyles (O-H) et thiols (S-H) vis à vis de l'élément métallique. D'autant que le dépôt d'oxyde de vanadium (VO_2) est lui très répandu dans la littérature [60] [59] [61] ceci nous permettra dans un premier temps de mieux appréhender le dépôt de VS_2 .

Dans un second temps, une étude sur la croissance du film de VS_2 sera menée. Une étude par XPS *quasi in situ* permettra de déterminer les différents mécanismes de croissance mis en jeu. Elle permettra de déterminer les propriétés physico-chimiques et de déterminer les paramètres optimum pour le dépôt ALD de VS_2 . Un protocole expérimental pour le dépôt ALD de VS_2 sera par la suite proposé et utilisé pour la suite du rapport.

Après avoir maîtrisé le dépôt de VS_2 , les propriétés physiques principalement optiques et électroniques du film seront extraites. Ces études permettront de confirmer ou non, les propriétés de VS_2 décrites dans la littérature qui ont été obtenues, principalement au travers de simulation. Elles permettront aussi de déterminer le potentiel de ce film pour des applications en microélectronique.

Chapitre 2

Modification de l'équipement de dépôt et validation par ALD du VO_2

2.1 Introduction

Dans cette partie l'objectif est de mettre en place les outils nécessaires à la synthèse par voie chimique en phase vapeur d'un film de disulfure de vanadium.

Dans un premier temps, toutes les caractéristiques correspondantes à l'équipement de dépôt utilisé dans le cadre de cette étude seront présentées. Comme expliqué dans le chapitre précédent, l'objectif est de synthétiser VS_2 en utilisant des précurseurs moins toxiques et plus réactifs que ceux reportés dans la littérature. La mise en œuvre des précurseurs de TEMAV et d'EDT nécessite d'apporter des modifications à l'équipement qui seront décrites dans cette partie.

Par ailleurs, de l'eau a été rajoutée à l'équipement pour permettre le dépôt de film de VO_2 par Atomic Layer Deposition. Comme expliqué dans la partie précédente, la mise en place de la synthèse de VO_2 bien qu'elle soit innovante et inédite pour notre laboratoire, demeure cependant bien connue dans la littérature. Elle permettra de valider toutes les modifications techniques effectuées sur l'équipement.

2.2 Description de l'équipement de dépôt ALTACVD 300

2.2.1 Réacteur de dépôt

Tous les dépôts de VO_2 et de VS_2 qui sont présentés dans cette étude ont été réalisés avec un réacteur préindustriel présent dans la salle blanche du LETI. Cet équipement se nomme ALTACVD300, il a été produit par Kobus, anciennement Altatech. Ce dispositif a été conçu dans une optique de compatibilité avec les filières existantes, et ainsi permet d'effectuer des dépôts sur des substrats de 300mm, avec moins de 50 particules ajoutées (ayant une taille comprise entre 90 nm et 250 nm). L'uniformité des films varie entre 5 et 10% sur des substrats de 300 mm. Ces spécifications le rendent approprié pour l'industrie microélectronique. Une photographie en FIGURE 2.1 présente l'équipement.

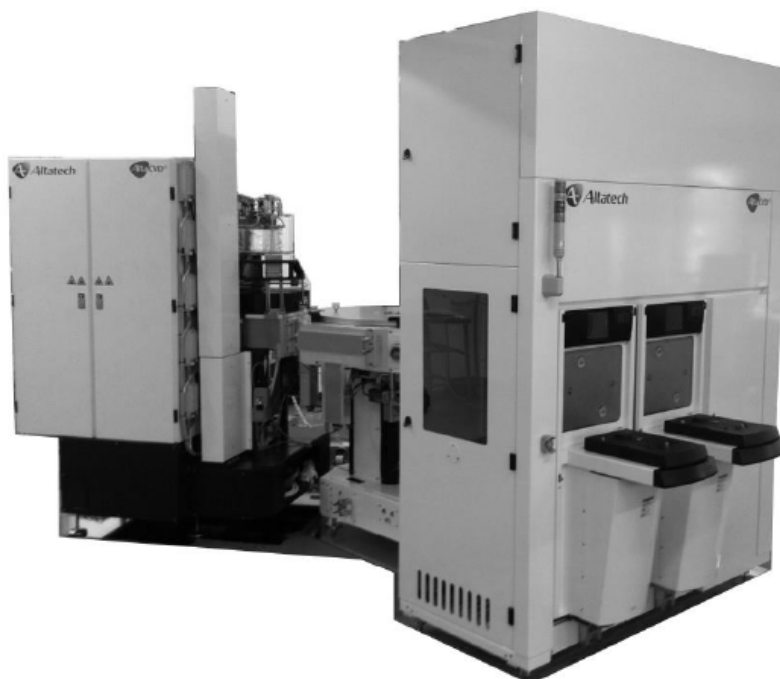


FIGURE 2.1 – Photographie de l'équipement de dépôt utilisé durant ce travail de thèse

La chambre de dépôt a été spécialement conçue pour le dépôt de précurseurs liquides organométalliques (LIMOCVD) avec et sans assistance plasma. Cependant ce réacteur reste très versatile il permet d'effectuer des dépôt en mode (PE)MOCVD et (PE)ALD sur tout type de substrat entre 200 et 300mm.

Il dispose par ailleurs de plusieurs outils de caractérisation *in situ* ou *quasi in situ*, tel qu'un spectroscope d'émission optique (OES), et d'une valise adixen qui permet la sortie des substrats sous vide afin de les caractériser sans remise à l'air par AFM, Raman, ou XPS. Ce système de transfert sous vide est présenté plus en détails en Annexe A.

Les précurseurs métalliques et les précurseurs réactifs ne sont pas introduits de la même manière dans la chambre de dépôt (FIGURE 2.2). Cette séparation entre les précurseurs métalliques et les précurseurs réactifs permet d'éviter les réactions parasites. Les précurseurs métalliques sont introduits dans la chambre via un pot d'injection et une "shower head". Comme son nom l'indique "la shower head" est un système de distribution des gaz à double canal dans laquelle un trou sur deux est attribué au précurseur métallique et l'autre correspond à celui du précurseur réactif. Ainsi sur un diamètre d'environ 350mm, 700 trous servent à l'injection des gaz. Les lignes de gaz, en amont de cette "douchette", attribué aux réactifs se divisent en deux entre les oxydants

et les réducteurs par mesure de sécurité et sont introduits directement via la "shower head" dans le réacteur. Ce mode de distribution garantit une séparation complète des gaz jusqu'à la surface du substrat. Cet équipement de dépôt est composé d'un chauffe substrat ("substrate heater" en anglais) en céramique. Il permet d'effectuer des dépôts sur une large plage de fonctionnement comprises entre 110 et 500°C.

Le réacteur dispose aussi de parois froides à 100°C afin de limiter le dépôt sur les murs du réacteur. Cependant si cela se produit un plasma de nettoyage à base de NF_3 peut être utilisé.

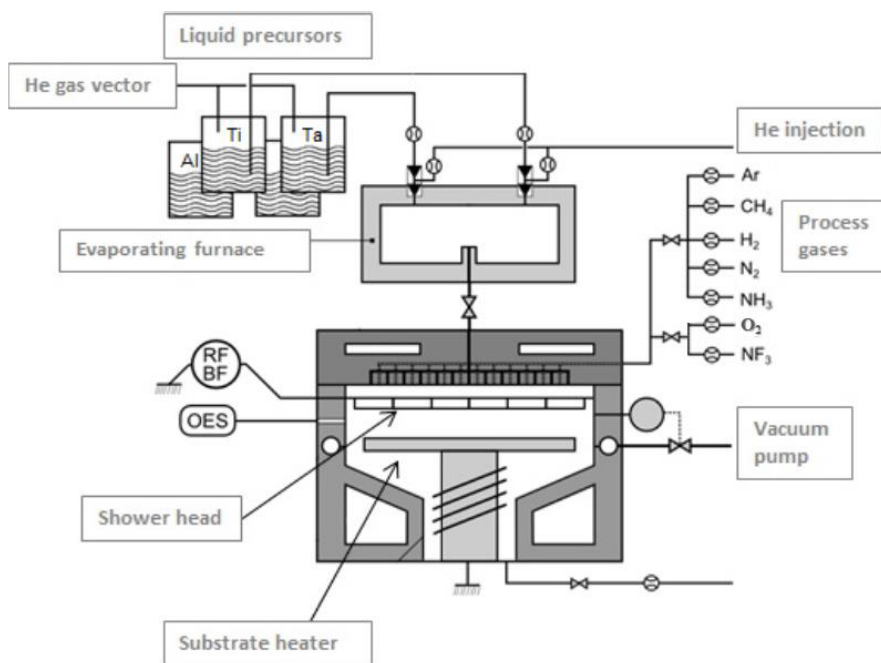


FIGURE 2.2 – Schéma de l'équipement de dépôt utilisé durant ce travail de thèse

L'équipement de dépôt permet aussi d'effectuer des dépôts de type (PE)CVD ou (PE)ALD. Il dispose, en effet, d'un réacteur plasma de type "direct plasma" présenté en FIGURE 2.3.

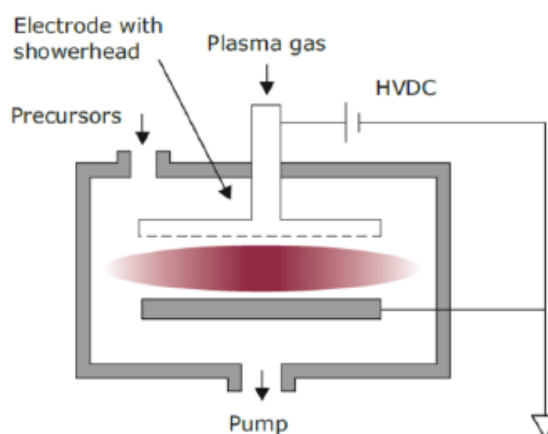


FIGURE 2.3 – Schéma d'un réacteur plasma de type Direct plasma ALD ou CVD

Pour ce type de réacteur, le plasma est créé à partir d'une décharge de type capacitive. Il est important de noter que le potentiel plasma de cette source est élevé, ce qui peut induire un bombardement ionique important sur l'échantillon et le dégrader. Afin de limiter ce bombardement ionique, la « showerhead » est polarisée et le porte substrat est relié à la masse ce qui

permet de limiter l'énergie des ions. Deux générateurs plasmas sont disponibles sur l'équipement avec un générateur Basse Fréquence BF (400 kHz) et un générateur Radiofréquence RF (13,56 MHz). L'intérêt de ces deux générateurs est de pouvoir faire varier les fréquences d'excitation conduisant à différents mécanismes de dissociation des espèces en phase gazeuse. Cependant dans ce travail de thèse, seul le générateur RF a été utilisé par souci de simplicité.

2.2.2 Système d'injection

Le système d'injection de l'ALTACVD300 des précurseurs métallo-organiques a été conçu par la société française KEMSTREAM. Il est schématisé en FIGURE 2.4. Pour ce dispositif, les précurseurs utilisés sont nébulisés en gouttelette pour former un gaz dense. On peut diviser le système d'injection en quatre parties distinctes :

- L'injecteur liquide
- La chambre de mélange (ou "mixing chambre")
- L'injecteur de gaz
- Le four d'évaporation (ou "vaporizer")

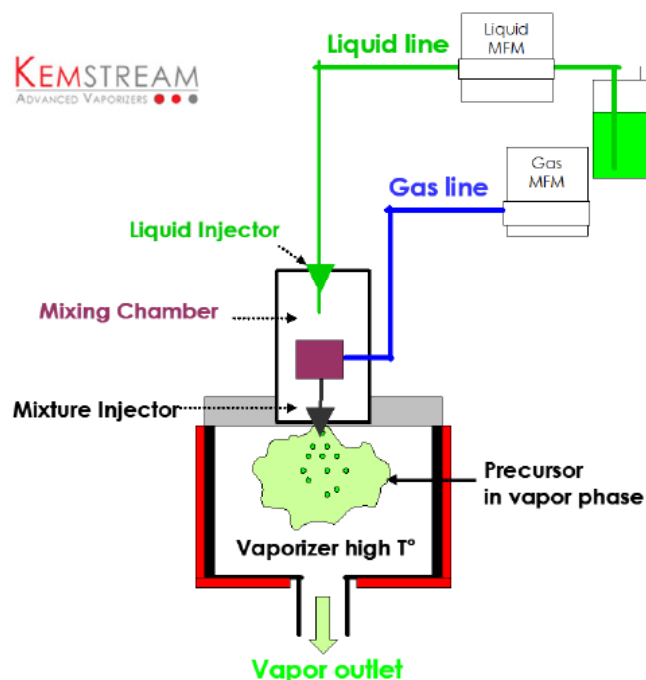


FIGURE 2.4 – Schéma d'un réacteur plasma de type Direct plasma ALD ou CVD

Le liquide est tout d'abord introduit dans la chambre du mélange par l'injecteur liquide, puis en parallèle de l'hélium est introduit dans la chambre de mélange pour augmenter la différence de pression entre la tête du second injecteur et du vaporizer. Le four d'évaporation se trouve être à la même pression que la chambre de dépôt, quelques Torr, environ 10^6 fois plus bas que la pression d'injection. En conséquence, le mélange liquide/gaz est pulvérisé dans le four d'évaporation sous forme de gouttelettes de quelques nanomètres à micromètres par l'injecteur de gaz. Le chauffage du four d'évaporation permet d'éviter la recondensation aux parois du précurseur pendant son transfert vers la chambre de dépôt. Pour contrôler la quantité de précurseur introduite dans la chambre, la fréquence de claquage, le temps d'ouverture de l'injecteur et la pression peuvent être ajustés. Cette méthode sera utilisée dans le chapitre 3 pour étudier l'influence des paramètres d'injection sur le dépôt de disulfure de vanadium.

2.2.3 Modifications effectuées sur l'équipement

Pour permettre dans un premier temps la validation du procédé et dans un second la synthèse de VS_2 par Atomic Layer Deposition, plusieurs modifications ont dû être apportées à cet équipement.

En ce qui concerne le précurseur métallique, comme défini dans le chapitre précédent, une bouteille de TEMAV 99% a été fournie par Air liquide. Le TEMAV a été dilué à 0,1M dans de l'octane anhydre en boîte à gants, puis un canister d'injection liquide a été rempli (FIGURE 2.5) et connecté à l'équipement.

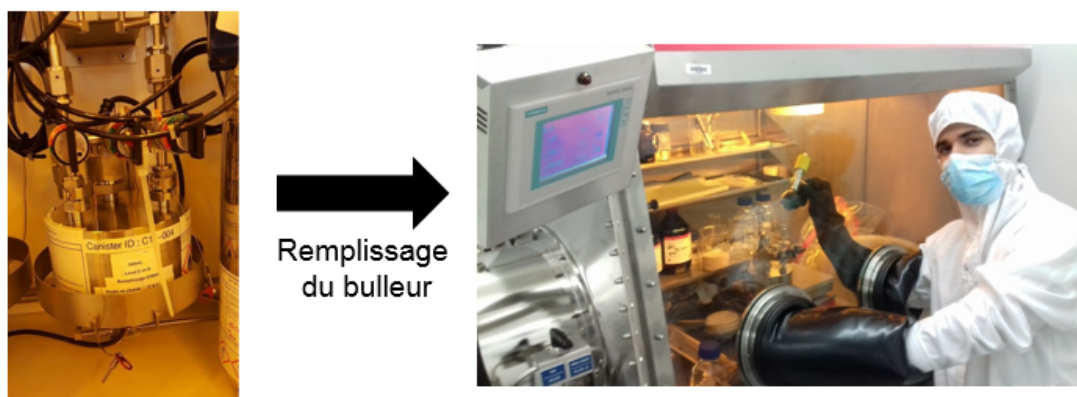


FIGURE 2.5 – Photographie représentant un canister d'injection liquide utilisé pour le TEMAV et son remplissage en boîte à gant

Pour les précurseurs réactifs, deux canisters d'injection liquide ont été utilisés en sens inverse, les transformant ainsi en bulleur d' H_2O . L'installation de ces deux nouveaux bulleurs a nécessité tout d'abord l'agrandissement de la gaz box (zone de stockage des précurseurs sur l'équipement).

Avant modification, tous les précurseurs réactifs présents sur cet équipement étaient sous la forme de gaz à température ambiante. Deux nouvelles lignes ont dû être définies et créées en interne selon le schéma en FIGURE 2.6 et reliées aux clarinettes des précurseurs réactifs.

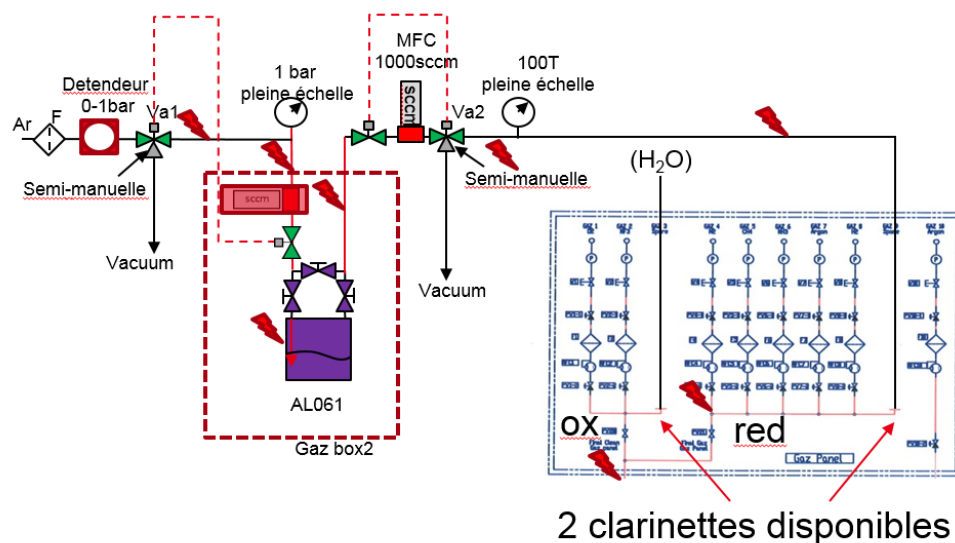


FIGURE 2.6 – Schéma représentant l'installation des nouvelles lignes permettant de connecter les bulleurs des réactifs (H_2O et EDT) à l'équipement

Après intégration dans le soft et dans l'automate des nouvelles lignes en lieu et place des

lignes configurées initialement pour des gaz, les bulleurs ont été calorifugés pour garantir que la vaporisation de la molécule reste constante malgré le changement de température que peut subir la salle blanche. Toutes les lignes entre le bulleur et l'entrée du réacteur ont aussi été calorifugées pour éviter la recondensation des précurseurs dans les lignes.

Pour le traitement des gaz en sortie du réacteur un système d'abattement (appelé scrubber) de la société Adward a été installé. Ce dispositif présenté en FIGURE 2.7 permet l'élimination des gaz par une flamme à 700°C puis le lavage des résidus dans des filtres garantissant aucun rejet toxique et nocif pour l'environnement.

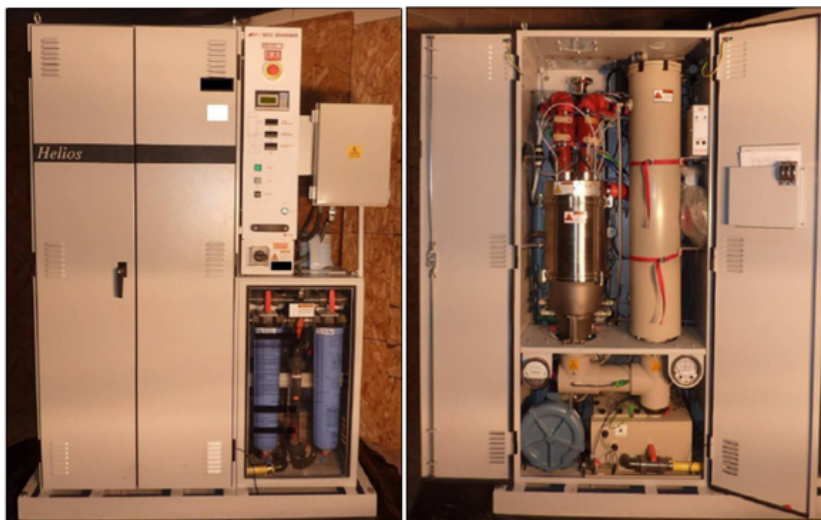


FIGURE 2.7 – Photographie du scrubber installé dans le sous-sol de la salle blanche du Leti pour le traitement des gaz en sortie de l'ALTA 300

Le schéma de l'équipement après modification est présenté en FIGURE 2.8.

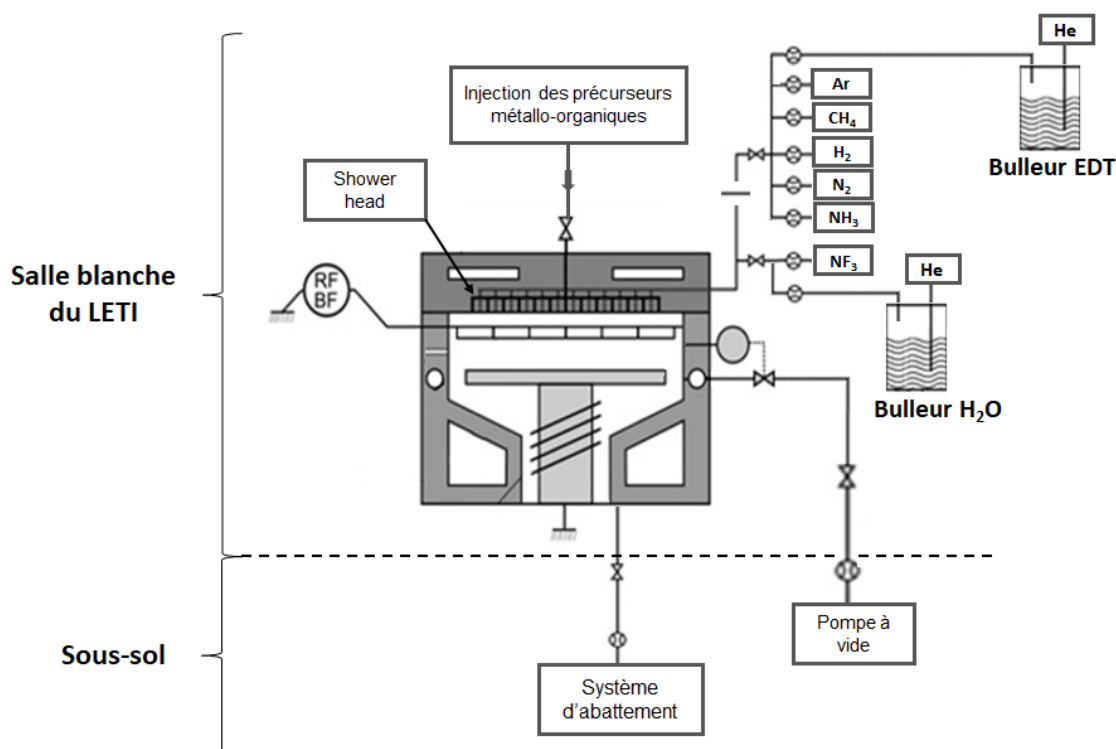


FIGURE 2.8 – Schéma du réacteur après modification du panneau des gaz et implémentation du système d'abattement en sous sol de la salle blanche

2.2.4 Conclusions

Cette partie a permis de présenter l'équipement de dépôt qui sera l'outil principal utilisé pour ce travail. Comme on a pu le voir des modifications notables ont été effectuées sur l'équipement pour permettre le dépôt par ALD thermique et par PEALD de VO_2 et de VS_2 .

Notre approche présentée dans le chapitre 1, nous amène à étudier dans un premier temps la synthèse de VO_2 qui servira à la validation des modifications effectuées sur l'équipement. Pour ce faire, une étude de l'état de l'art est présentée dans la partie suivante, celle-ci permettra d'avoir les bases nécessaires pour l'étude de la synthèse de VO_2 par ALD thermique.

2.3 Etat de l'art sur VO₂

La recherche d'une méthode de synthèse fiable et industrialisable du dioxyde de vanadium qui fait partie de la famille des matériaux à transition de phase métal-isolant dits de Mott a été un axe de recherche privilégié dans la dernière décennie.

Dans une première partie, la transition métal-isolant de Mott, les structures cristallographiques et les propriétés spécifiques du Dioxyde de Vanadium (VO₂) qui le rendent intéressant vis-à-vis de la communauté scientifique seront étudiées. Dans une seconde partie les diverses méthodes de synthèses de VO₂ en couche mince et les domaines d'applications principaux liés à ce matériau seront présentés.

Pour finir, cette étude bibliographique nous permettra de définir un protocole expérimental pour réussir à synthétiser des films de VO₂ sur des substrats de 300mm en Silicium.

2.3.1 Les matériaux à transition métal-isolant de Mott

Certains matériaux contredisent la théorie des bandes qui permet d'expliquer les propriétés électriques des solides. Comme démontré en 1937, certains oxydes attendus comme conducteurs se révèlent isolants. On appelle ces matériaux "isolants de Mott" [85] [86]. Ce nom provient du premier chercheur à avoir découvert et expliqué ce phénomène en 1949 : Sir Nevil Mott [87].

Pour les matériaux à transition de Mott, cette anomalie s'explique par les interactions entre les électrons qui produisent une localisation des électrons qui empêche le transport de charge (FIGURE 2.10).

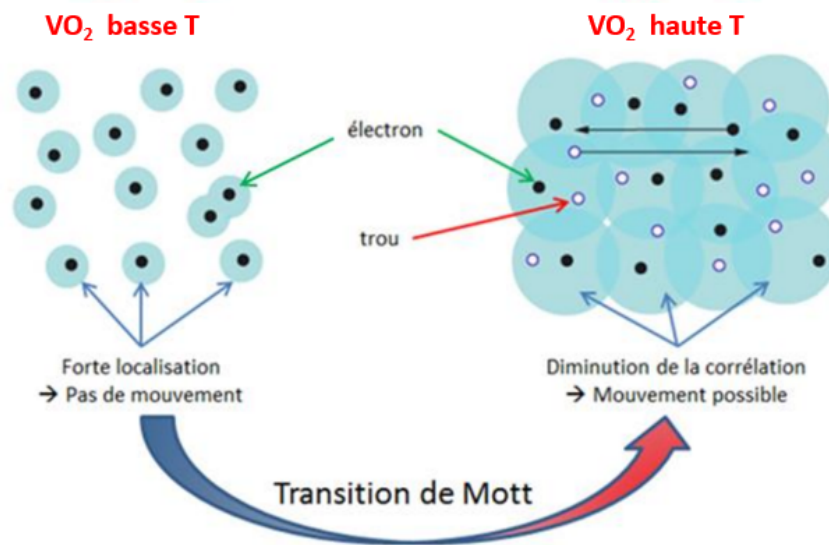


FIGURE 2.9 – Représentation de la transition de Mott [88]

En dessous de la température de transition, les électrons sont fortement liés aux atomes constituant le réseau cristallin en raison du potentiel coulombien attractif (ou répulsion coulombienne) qui empêche tout mouvement des électrons d'un site à l'autre, le transport de charges n'est alors pas possible. Pour permettre le déplacement des électrons, il faut apporter une certaine quantité d'énergie afin de compenser l'énergie coulombienne attractive (de l'ordre de la dizaine d'eV). L'augmentation de la température permet de vaincre cette corrélation et comme le prédit la distribution de Boltzmann d'apporter l'énergie suffisante pour qu'une quantité non négligeable d'électrons puisse quitter leurs sites et laisser un trou. Les électrons deviennent alors des électrons libres conducteurs. La transition vers un état métallique du matériau se produit lorsque la densité de charges atteint une valeur critique et que l'interaction électron-trou devient négligeable devant les électrons.

Toutes ces transitions peuvent se produire sous l'effet d'un stimuli externe qui viendrait introduire des contraintes dans le matériau. Ainsi en appliquant un courant, une pression, une contrainte mécanique ou thermique on peut initier cette transition isolant-métal.

Cette transition peut avoir lieu à diverses températures selon le matériau. Comme le montre la FIGURE 2.10 cette transition peut se produire aux alentours de 1081K pour NbO₂ [89] et peut atteindre 70K pour V₈O₁₅ [90] par exemple.

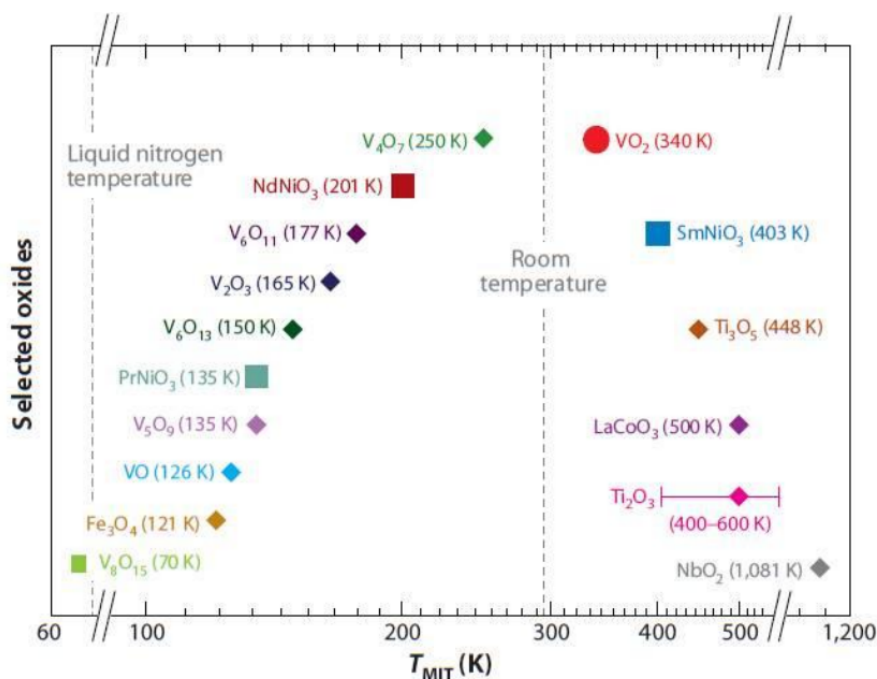


FIGURE 2.10 – Les différents oxydes métalliques présentant une transition isolant-métal classés en fonction de la température de transition [91]

On retrouve parmi ces matériaux à transition de mott plusieurs oxydes du vanadium. La température de transition pour ces oxydes peut varier. Elles sont données dans le tableau 2.2 :

Oxyde	Température de transition (K)
V ₃ O ₅	430
VO ₂	341
V ₄ O ₇	250
V ₆ O ₁₁	177
V ₂ O ₃	165
V ₅ O ₉	135
VO	126
V ₈ O ₁₅	70

Tableau 2.1 – Température de transition pour les oxydes de vanadium présentant une transition de mott

Comme nous pouvons le constater avec le tableau précédent, il existe un grand nombre d'oxyde de vanadium avec un degré d'oxydation du vanadium compris entre +II (pour VO) et +V (pour V₂O₅). En réalité, le diagramme de phase V-O est infiniment plus complexe (FIGURE 2.11). Cette multitude de phases présentes dans ce diagramme dont les domaines sont

parfois très étroits, nous montre la difficulté de stabiliser un oxyde de vanadium donné. L'objectif de cette étude est de réussir à faire croître une couche mince de dioxyde de vanadium VO₂. Il faudra pour cela obtenir un contrôle très précis de la teneur en oxygène pour éviter la formation de sous oxyde V_nO_{2n-1} (appelé phase de Magnéli) ou de sur-oxyde V_nO_{2n+1} (appelé phase de Wadsley) [92].

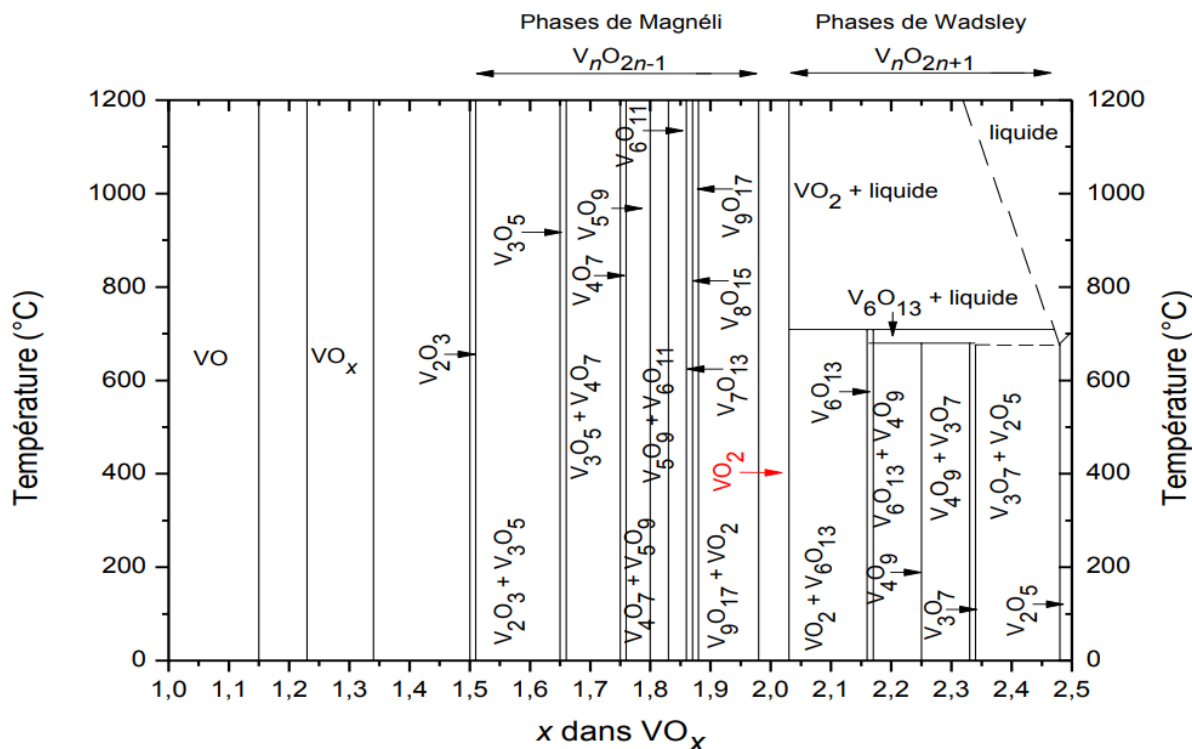


FIGURE 2.11 – Diagramme de phases vanadium-oxygène

En 1957, Morin et al. ont mis en évidence la transition résistive du dioxyde de vanadium. Ce matériau présente une transition résistive proche de la température ambiante ce qui permet d'envisager une application de ce matériau sans avoir besoin d'un environnement particulier (sous cryogénie par exemple). Une description détaillée de cet oxyde remarquable auquel nous nous intéresserons particulièrement est donnée dans la prochaine partie.

2.3.2 Le dioxyde de vanadium : VO₂

Le dioxyde de vanadium est un matériau qui a été et qui est encore très étudié en raison de sa transition de phase réversible et de sa commutation optique dans le domaine de l'infrarouge à température ambiante. Les principales caractéristiques physiques du dioxyde de vanadium sont indiquées dans le tableau suivant. La densité varie selon la structure du dioxyde de vanadium monoclinique ou rutile.

Couleur	Masse moléculaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Température de fusion
Ambrée	82.94	4.571(M1) - 4.653 (R)	1967°C

Tableau 2.2 – Propriétés physiques générales du dioxyde de vanadium [93]

La transition résistive du dioxyde de vanadium est d'autant plus intéressante qu'elle est accompagnée d'une transition optique. En effet, dans le domaine de l'infrarouge, à basse température VO₂, c'est un matériau transparent et au-delà de la température de transition il devient opaque. Cette transition a aussi un impact sur la structure cristallographique de VO₂.

Le dioxyde de vanadium présente un grand nombre de formes cristallines. Les structures cristallines qui présentent le plus d'intérêt pour la compréhension de notre étude seront détaillées par la suite, à savoir les phases M1, R et B. La transition résistive de VO₂ correspond à une modification de structure avec la température, entre la structure monoclinique de VO₂ (M1) et la structure rutile de VO₂ (R).

2.3.2.1 La phase R du VO₂ (R)

Au dessus de la température critique de 68°C, on observe l'apparition d'une phase quadratique de type rutile. Les atomes de vanadium dans cette structure sont de valence +IV et sont entourés de six atomes d'oxygène de valence -II ce qui forme un octaèdre VO₆ (FIGURE 2.12). Les paramètres de maille pour le VO₂(R) sont les suivants : $a_r=b_r=0.45546$ nm et $c_r=0.28528$ nm. On peut observer qu'aucune liaison métallique Vanadium-Vanadium n'existe dans cette structure. Dans la phase rutile, VO₂ est un matériau métallique opaque dans le domaine des infrarouges.

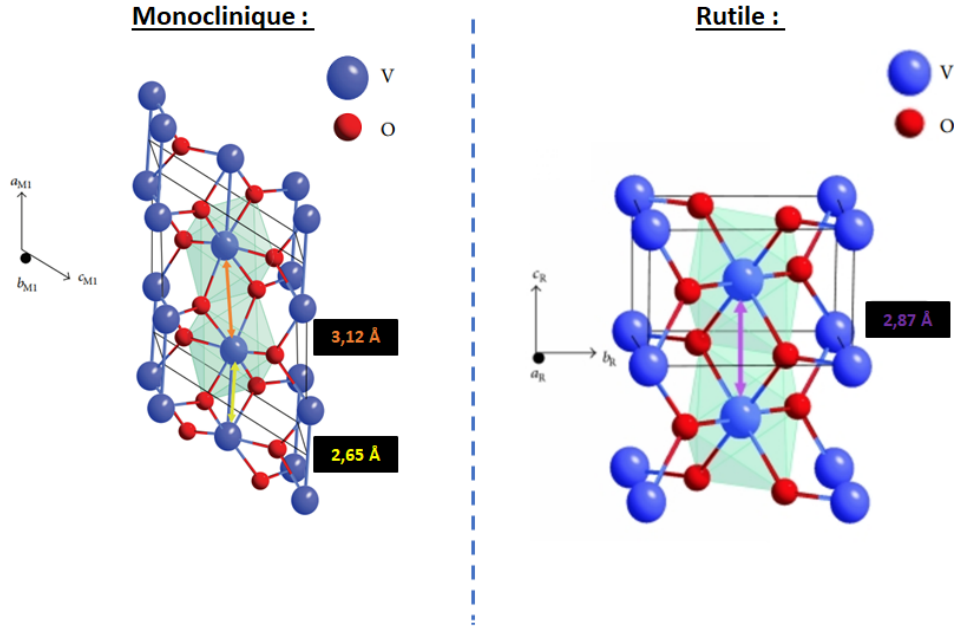


FIGURE 2.12 – Structure monoclinique et rutile du dioxyde de vanadium

2.3.2.2 La phase M1 du VO₂

En dessous de la température critique de 68°C, le dioxyde de vanadium subit un changement structural et transite dans sa phase monoclinique (M1). Cette structure peut être considérée comme une déformation de la phase rutile, on constate une torsion et un étirement selon l'axe c_r de deux mailles superposées de la structure rutile. Ainsi les atomes de vanadium ne sont plus alignés les uns par rapport aux autres le long de l'axe c_r (FIGURE 2.12). On observe l'apparition de liaison métallique V-V d'une longueur de 0.265 nm le long de l'axe a_{m1} modifiant les paramètres de maille de la structure cristalline : $a_{m1}=2c_r=0.57517$ nm et $b_{m1}=0.45378$ nm, $c_{m1}=a_r-c_r=0.53825$ nm et $\beta_{m1}=122.646^\circ$ [94].

Dans cette phase, le VO₂ est un matériau semiconducteur qui présente un bandgap d'environ 0.7eV et il est transparent dans le domaine de l'infrarouge.

2.3.2.3 La phase B du VO₂

Plusieurs publications présentant la synthèse de VO₂ par ALD montrent l'existence de la phase VO₂(B) du vanadium, cette phase a été obtenue pendant le recuit permettant la cristallisation de VO₂. En effet, en raison des faibles températures utilisées en ALD un recuit est souvent nécessaire pour cristalliser le film.

Cette structure monoclinique (VO₂(B)) possède les paramètres de maille qui divergent des deux précédentes structures : $a_B = 1.203$ nm, $b_B = 0.369$ nm, $c_B = 0.642$ nm et $\beta_B = 106.60^\circ$ (FIGURE 2.13) [95]. Pour éviter l'obtention de cette phase qui ne présente aucune transition résistive, il faut pendant le recuit avoir un contrôle très précis de la température et de la pression partielle d'oxygène (FIGURE 2.14).

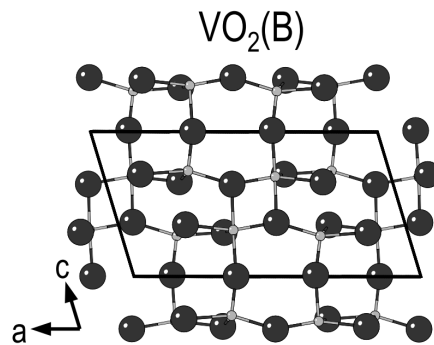


FIGURE 2.13 – Structure de VO₂ (B) du dioxyde de vanadium [95]

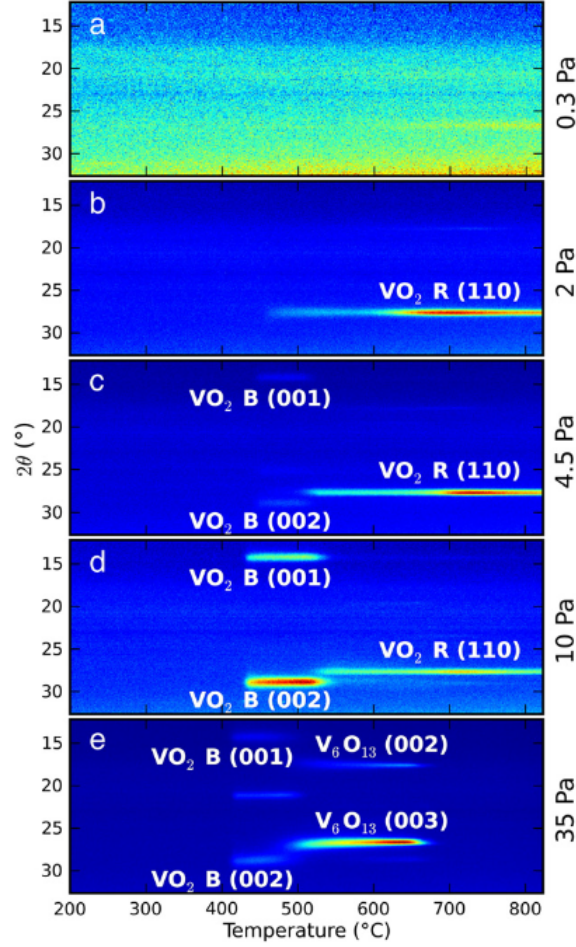


FIGURE 2.14 – Résultats XRD in situ du recuit d'un dépôt de VO₂ déposé par ALD en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température, la couleur bleue indique les faibles intensités et la couleur rouge les fortes intensités [78]

2.3.3 Propriétés optique et électrique de VO₂

Le changement de structure produit par la transition de VO₂ à 68°C a un fort impact sur les propriétés électriques et optiques du matériau.

En dessous de la température de transition le vanadium se trouve sous la forme monoclinique et présente un comportement isolant. Lorsque la température augmente et que l'on dépasse la température de transition (68°C) la structure rutile apparaît et le dioxyde de vanadium devient alors métallique. Ce changement de structure entraîne une diminution de la résistivité quand l'on passe d'un VO₂ monoclinique à un VO₂ rutile. Comme on peut le voir dans la FIGURE 2.15, qui présente la résistivité en fonction de la température pour une couche mince de 80 nm déposée par Ion Beam Deposition (IBD) sur 100nm de silice. En dessous de la température de transition, la résistivité diminue exponentiellement et à la température de transition on constate une chute brutale de 2 à 3 ordres de grandeur [78] [96]. Cette transition est clairement réversible, , cependant les courbes de montée et de descente en température ne se superposent pas et forment un hystérésis équivalent dans ce cas à 15°C.

La différence de résistivité ($\Delta R_{carré}$) et la largeur de l'hystérésis dépendent dans le cas des couches minces de la qualité du film (contamination, rugosité, taille des grains, orientation cristalline) [97] [98]. Celle-ci est dépendante en partie de la nature et de l'orientation du substrat comme le montre la FIGURE 2.16.

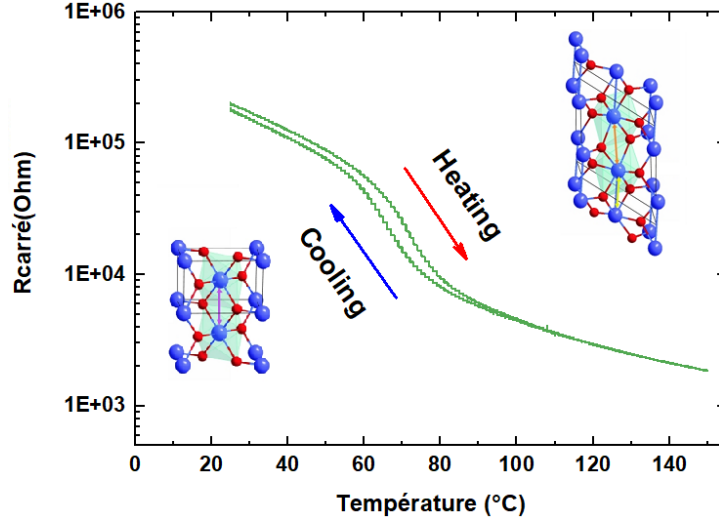


FIGURE 2.15 – Mesure de résistivité en fonction de la température pour une couche mince d'un dépôt de 80nm de VO₂ sur 100nm de SiO₂ effectuée par IBD

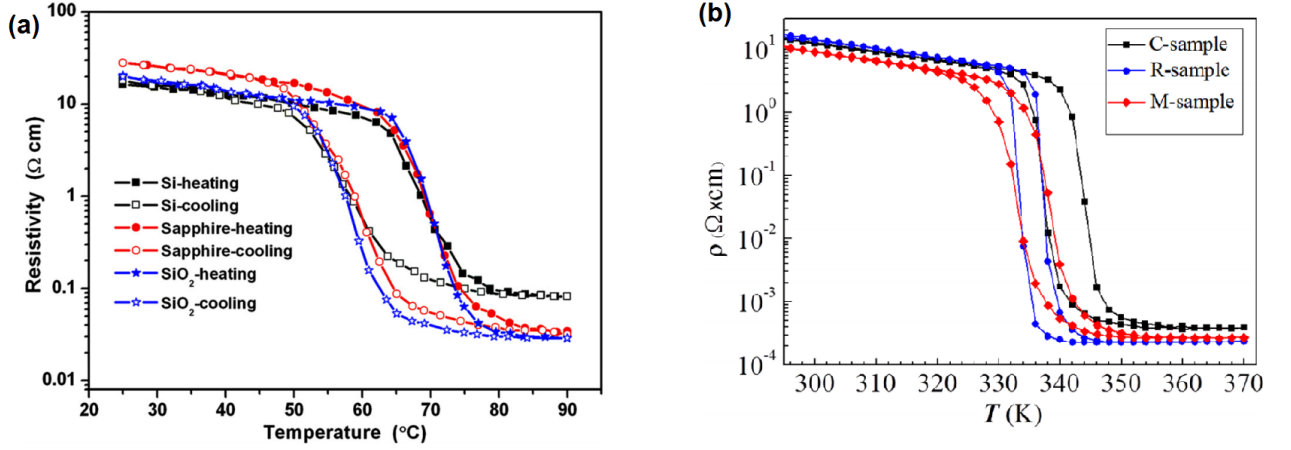


FIGURE 2.16 – (a) Influence du substrat, résistivité en fonction de la température pour un dépôt de VO₂ sur silicium, silice et saphir. (b) Influence de l'orientation du substrat pour un dépôt de VO₂ sur différentes orientations du saphir (c,r,m)[97] [98]

Lors de la transition, les propriétés optiques de transmittance [22], de réflectance [99] et d'émissivité [100] sont également modifiées. Ces modifications apparaissent exclusivement dans le domaine de l'infrarouge. Dans le domaine visible, les propriétés optiques du VO₂ restent quasiment inchangées.

Dans le domaine de l'infrarouge, comme pour la transition résistive, on observe un hystérésis par mesure de transmittance lors du chauffage et du refroidissement. Pour juger de la qualité d'un film de vanadium, un paramètre important est le contraste en transmittance dans l'infrarouge défini par F. Guinneton comme : $\sigma = T_{\text{max}} - T_{\text{min}}$ où T_{max} et T_{min} représentent respectivement la transmittance maximale et la transmittance minimale [101]. Ce contraste peut atteindre 80% comme dans la FIGURE 2.17.

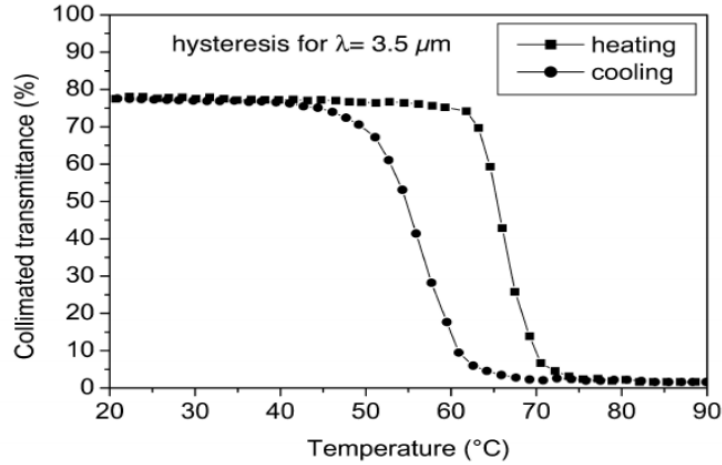
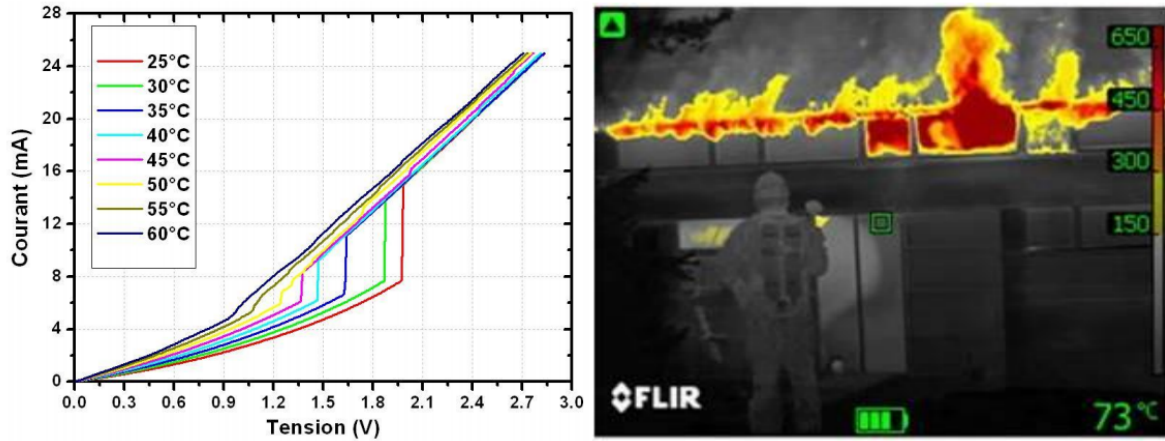


FIGURE 2.17 – Transition en transmittance du dioxyde de vanadium dans l'infrarouge [101]

2.3.4 Applications principales de VO₂

Les effets de la transition isolant-métal dans l'infrarouge nous permettent de trouver du dioxyde de vanadium dans un large éventail d'applications.

La principale concerne la fabrication des capteurs thermiques. La sensibilité de la chute de résistivité avec l'augmentation de la température du matériau, permet de le retrouver dans la fabrication de bolomètre. Ces bolomètres sont très employés dans les systèmes d'imagerie infrarouge, ils permettent de détecter les différentes variations thermiques pouvant être provoquées par une source incidente comme dans la FIGURE 2.18 [102].

FIGURE 2.18 – Caractéristiques I-V en mode tension d'un dispositif à base de VO₂ pour différentes températures (a) et image infrarouge obtenue à l'aide d'un système infrarouge commercialisé par la société FLIR et utilisant un micro-bolomètre à base de couches minces de type VO_x (b). [103]

On retrouve aussi le dioxyde de vanadium dans la conception de capteurs de pression. La transition résistive du VO₂ peut aussi être induites par pression mécanique. Ainsi en suivant la modification de la résistivité on peut facilement déterminer la variation de pression dans l'environnement du matériau.

Le secteur spatial s'intéresse aussi au dioxyde de vanadium pour la conception de revêtement intelligent auto-adaptatif permettant la régulation thermique des satellites pour protéger l'électronique embarquée qui est soumise à de fortes variations thermiques [104].

Le dioxyde de vanadium présente aussi un fort intérêt dans le domaine de l'énergie. Le vana-

dium étant peu onéreux et présent en grande quantité sur terre, la diminution de la température de transition proche de la température ambiante par dopage au tungstène permet d'envisager la conception de revêtements auto-adaptatifs pour les fenêtres, appelés aussi smart glass ou smart windows (FIGURE 2.19) [105].

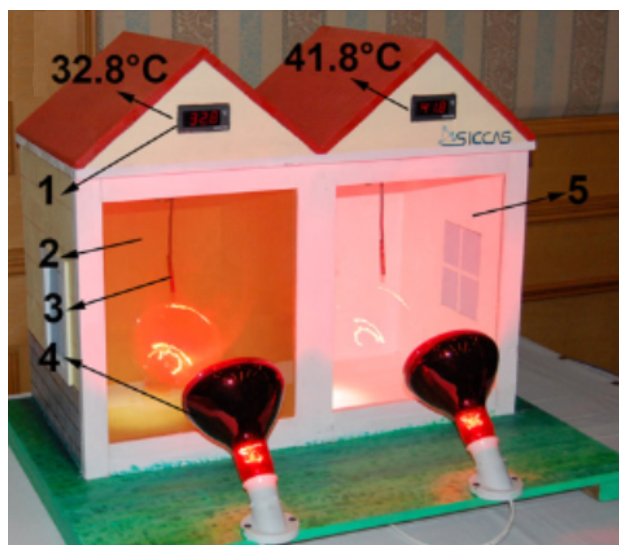


FIGURE 2.19 – Prototype permettant la mise en évidence de la diminution de la température de la pièce équipée de fenêtre recouverte de dioxyde de vanadium [105]

2.3.5 Synthèse de VO_2 par ALD

Il existe un grand nombre de techniques d'élaboration du VO_2 . D'ailleurs, plusieurs revues présentent les procédés de dépôt utilisés pour la synthèse de cet oxyde [101] [106] [107]. Nous nous intéresserons ici uniquement à la synthèse de VO_2 par ALD telle que présentée dans la littérature.

La synthèse de dioxyde de vanadium par ALD permet l'obtention de films d'une grande pureté, avec un contrôle très précis de l'épaisseur ainsi qu'une excellente conformité sur des géométries de surfaces variées telles que les nanotubes de carbone (NTC) ou les structures à rapport d'aspect élevé (type Via) [108].

On trouve dans la littérature différents degrés d'oxydation pour les précurseurs du vanadium. Au degré d'oxydation 3, le diisopropylacetamidinate ($\text{V}(\text{amd})_3$) qui présente une pression de vapeur de 0,05 Torr à 70°C. Selon le réactif et l'atmosphère de recuit utilisé, on peut à partir de ce précurseur contrôler le degré d'oxydation du film final [109]. Pour obtenir un film de VO_2 stoechiométrique à partir de ce précurseur de vanadium, un mélange d' H_2O_2 est nécessaire comme le montre le tableau 2.3 :

Réactifs	GPC à 200°C (Å)	Condition de recuit	Film obtenu
O ₃	1.57	Aucun recuit	V ₂ O ₅
H ₂ O, O ₂ , H ₂	Aucune croissance		
H ₂ O, O ₂	0.41	450°C N ₂	V ₂ O ₅
H ₂ O ₂	0.38	450°C N ₂	V ₂ O ₅
H ₂ O ₂	0.38	350°C H ₂	Mélange V ₂ O ₃ et VO ₂
H ₂ O ₂ , H ₂	0.41	450°C N ₂	VO ₂
H ₂ O ₂ , H ₂	0.41	350°C H ₂	VO ₂

Tableau 2.3 – Résumé du procédé utilisé pour la synthèse de films VO_x à partir du précurseur de vanadium V(amd)₃ [109]

Le principal problème vis-à-vis de cette molécule concerne sa faible pression de vapeur qui rend difficile la mise en œuvre de cette molécule. Elle n'est d'ailleurs toujours pas industrialisée.

Le vanadium triisopropoxide (VTOP) qui intègre du vanadium à l'état 5 d'oxydation, a été utilisé à de nombreuses reprises pour le dépôt de V₂O₅ en ALD par réaction avec différents réactifs tels que H₂O [110], O₃ [111] ou un plasma O₂ [112]. Ce précurseur présente une pression de vapeur d'environ 1Torr à 70°C. Des films de VO₂ ont été obtenus avec ce procédé par traitement plasma des dépôts amorphes de V₂O₅ [113]. Ce traitement plasma permet de réduire le degré d'oxydation du film et d'obtenir un degré d'oxydation IV du vanadium. Cependant, l'utilisation d'un plasma réducteur rend difficile le contrôle précis de la stœchiométrie dans le volume du film.

Étant donné la difficulté de contrôle de la stœchiométrie plusieurs précurseurs de vanadium de degré d'oxydation 4 ont été utilisés. Les équipes de Rampelberg et de Premkumar ont été les premières à étudier le tetrakis[ethylmethylamino]vanadium (TEMAV) comme précurseur métallique du dépôt de dioxyde de vanadium (VO₂) par ALD. Ce précurseur présente une pression de vapeur de 1,12Torr à 100°C. Ce précurseur permet de stabiliser le vanadium dans le degré IV d'oxydation, et donc de former un film de VO₂ amorphe directement après dépôt. La cristallisation de VO₂ devient alors l'étape la plus complexe : il s'agit en effet d'atteindre la cristallisation d'un VO₂ monoclinique par recuit thermique sans en changer la stœchiométrie. Parmi les autres précurseurs de la littérature, on retrouve le tetrakis[dimethylamino]vanadium (TDMAN) en degré IV d'oxydation. Ce précurseur est un solide à température ambiante qui nécessite un système de sublimation.

2.4 Etude de la croissance de VO₂ par ALD

2.4.1 Contexte et méthodologie

Cette partie est consacrée à l'élaboration de couches minces de dioxyde de vanadium par ALD. Pour rappel, l'idée est de valider les modifications équipement notamment en ce qui concerne l'utilisation de H₂O comme précurseur. La mise en place d'un procédé de VO₂ connu dans la littérature permettra, par ailleurs, la validation de ce procédé.

Les dépôts seront suivis d'un recuit thermique. Les films sont synthétisés sur des substrats de silicium de 300mm avec 100nm d'oxyde. Pour réussir la synthèse de ce matériau un protocole expérimental similaire à celui utilisé par Rampelberg et al. qui a été présenté rapidement dans la partie précédente est utilisé [78]. Le cycle ALD résumé par la FIGURE 2.20 se décompose en quatre étapes distinctes :

- Pulse du précurseur métallique de TEMAV : ce précurseur réagit avec les ligands à la surface du substrat de SiO₂,
- Purge d'argon : ce pulse permet d'enlever tout le surplus de TEMAV qui a pu rester dans la chambre.
- Pulse du réactif H₂O : ce précurseur réactif viendra réagir avec le précédent pulse de TEMAV pour former une couche atomique de VO₂,
- Purge d'argon : cette purge permet l'évacuation du surplus d'H₂O et d'évacuer tous les produits de réactions qui ont pu se former pendant le dépôt.

En contrôlant le nombre de cycle on peut contrôler très précisément l'épaisseur du dépôt de VO₂. Les temps de pulse TEMAV et H₂O utilisés sont respectivement de 8s et de 20s. Les temps de purge sont de 20s et le gaz de purge utilisé est de l'Ar. La pression totale de la chambre est maintenue à 2 Torr.

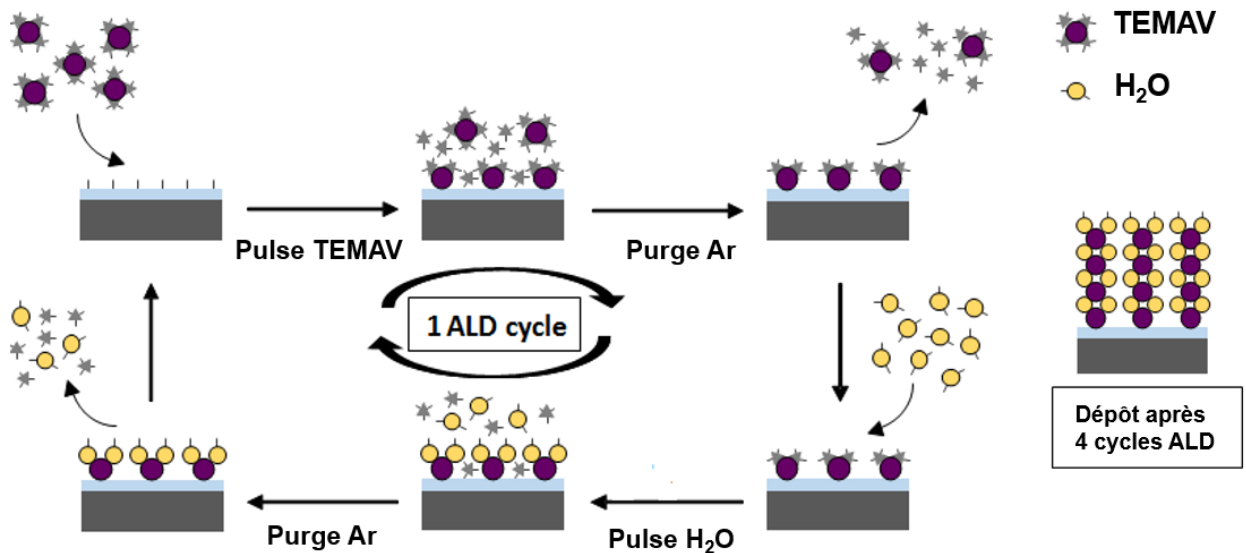


FIGURE 2.20 – Cycle ALD utilisé pour le dépôt de VO₂

2.4.2 Détermination de la fenêtre ALD

Afin d'évaluer la température de dépôt optimale, une mesure de la fenêtre ALD du procédé est en premier effectuée. Cette fenêtre correspond à la plage de température à laquelle la croissance du film dépend uniquement de la densité de sites réactifs disponibles à la surface et de la saturation de la surface par le précurseur.

Ainsi, le dépôt de VO₂ est réalisé à différentes températures comprises entre 105°C et 200°C. Des mesures par réflectométrie XRR en 9 points répartis sur le Wafer de 300mm ont ensuite été réalisées. Les résultats sont tracés en FIGURE 2.21. Ce graphique présente la GPC obtenue en fonction de la température du dépôt. Chaque point correspond à la moyenne de l'épaisseur mesurée sur 300mm de diamètre.

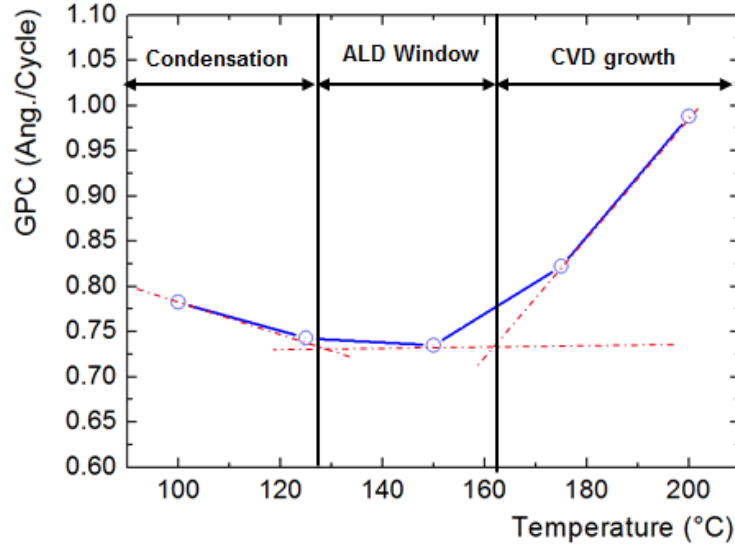


FIGURE 2.21 – Croissance par cycle (GPC) en fonction de la température

On observe que la fenêtre ALD se situe entre 120-130°C et 160-170°C. Cette fenêtre ALD est cohérente avec les résultats reportés dans la littérature pour la synthèse de VO₂ à partir de H₂O et du TEMAV. Les dépôts sont ainsi effectués à 150°C, cible au milieu de la fenêtre ALD. A cette température, quatre échantillons sont réalisés à nombre de cycles variables pour déterminer plus précisément la GPC.

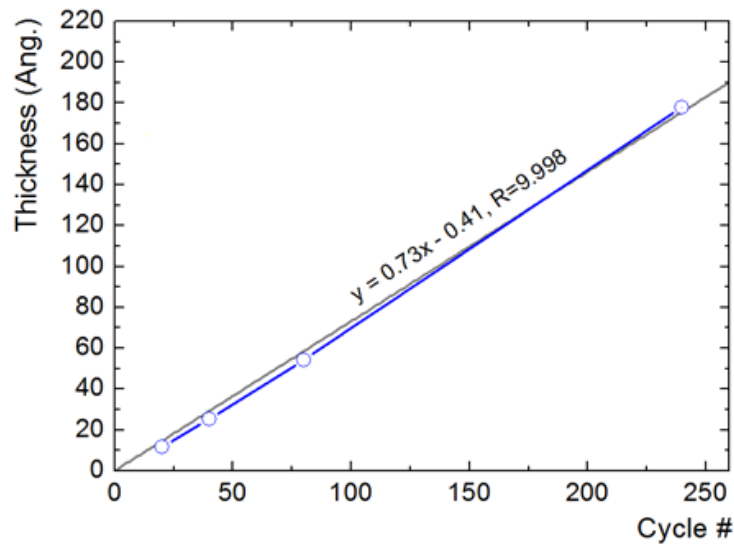


FIGURE 2.22 – Épaisseur en fonction du nombre de cycle pour le dépôt de VO₂ mesurée par XRR

Les mesures obtenues par XRR en FIGURE 2.22 révèlent une GPC correspondante à 0,73 Å/cycle. Cette valeur est proche de celles de la littérature pour le même procédé variant selon

les publications entre 0,6 et 0,8 [82] [78]. On note aussi qu'un temps d'incubation quasiment nul est obtenu, il n'y a donc aucun retard à la nucléation sur SiO₂.

2.4.3 Composition chimique du film de VO₂

L'évolution de la contamination et de la stœchiométrie en surface est obtenu par mesures XPS *in situ* d'un film de 2nm de VO₂ déposé à 150°C. Ce type d'analyse permet de connaître la nature chimique des liaisons présentes dans la couche sondée en déterminant les contributions qui constituent le signal mesuré dans une région énergétique précise (Voir Annexe B.1).

Tout d'abord le scan sur une large gamme en énergie (appelé « survey ») permet d'identifier six éléments en surface du film (FIGURE 2.23). Parmi ces éléments on retrouve la présence de certains contaminants :

- Le carbone induit soit par le précurseur réactif EDT soit par une contamination résiduelle présente dans notre chambre de dépôt. Il est important de rappeler que l'utilisation de la valise adixen permet de s'affranchir de la contamination carbone apportée par la remise à l'air.
- L'azote provient quant à lui de la contamination apportée par le précurseur métallique (TEMAV).
- Le fluor, lié à une contamination de la chambre de dépôt. En effet, les murs du réacteur sont régulièrement nettoyés par plasma NF₃.

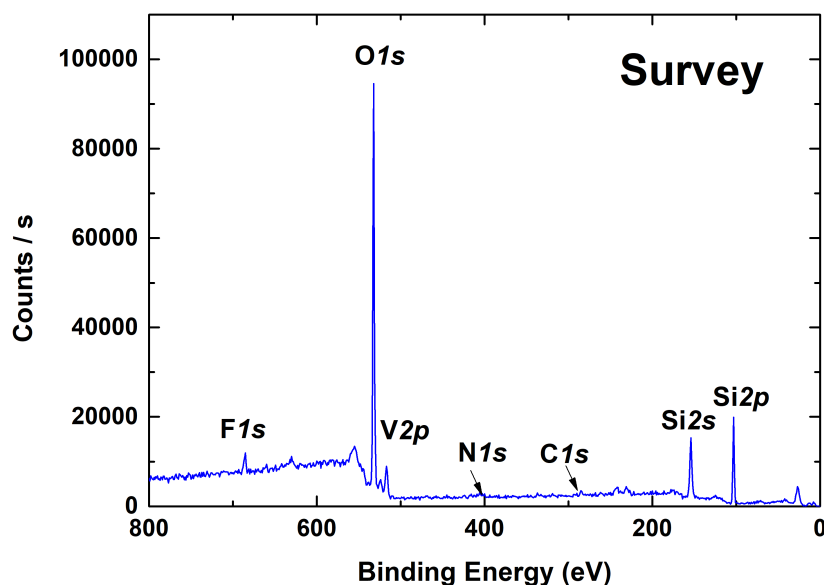


FIGURE 2.23 – Spectre XPS général quasi *in situ* (SURVEY) d'un dépôt de VO₂ obtenu par ALD, TEMAV + H₂O

L'analyse précise de la région Si2p FIGURE 3.11, indique que le signal du silicium est majoritairement lié à l'oxygène du substrat (SiO₂). Grâce à l'utilisation de la valise Pfeiffer sous vide, le signal mesuré de la région C1s est de très faible intensité, mais il est possible d'extraire trois contributions bien distinctes correspondant aux liaisons C-C, C-O et C=O. La faible intensité du signal confirme qu'il s'agit bien d'une contamination du film. Pour l'oxygène O1s, on observe cette fois 2 contributions, la principale correspond aux liaisons Si-O du substrat, et la seconde aux liaisons V-O du film. Le spectre de l'orbitale atomique V2p du vanadium nous permet quant

à lui de voir qu'il y a deux degrés d'oxydation du vanadium, IV et V correspondants respectivement à des énergies de 515,8 et 517,2. Les degrés IV et V d'oxydation du vanadium sont attribués à du VO₂ et à V₂O₅. Ces analyses montrent aussi que VO₂ est majoritaire dans le film.

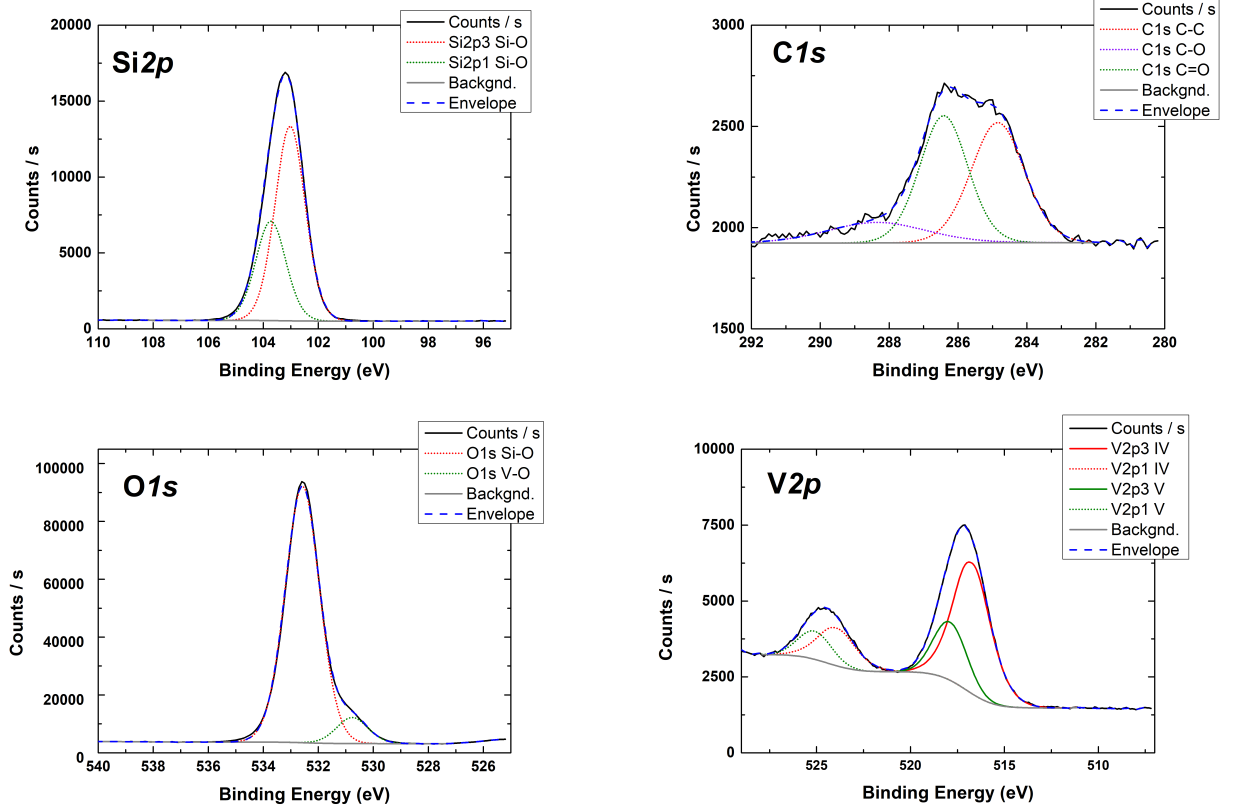


FIGURE 2.24 – Analyses XPS quasi in situ cycle par cycle du procédé ALD développé pour le dépôt de VS₂ sur substrat de silicium.

A partir de l'analyse de l'ensemble des contributions XPS, on peut remonter à la composition chimique de la couche sondée connaissant les facteurs de Scofield des éléments considérés. Le tableau 2.4 présente la position de chaque contribution ainsi que le pourcentage atomique extrait.

Parmi les deux degrés d'oxydation obtenus pour le vanadium, le tableau 2.4 révèle que le degré IV est majoritaire. Il est important de noter que l'épaisseur du film est mince, ce qui signifie qu'il est bien analysé à coeur. Les contributions restent faibles car une grande partie du signal analysé correspond au substrat.

Ces résultats confirment que le film est majoritairement sous la forme de VO₂. Si l'on enlève la contribution du substrat, on obtient un pourcentage de 17,18% pour VO₂ et un pourcentage de 7,42% correspondant à V₂O₅. En prenant en compte ces deux contributions si l'on calcule la quantité théorique de liaisons V-O on obtient :

$$V - O_{théoriques} = 17,18 * 2 + 7,42 * 2,5 = 52,91\% \quad (2.1)$$

Cette quantité de liaisons V-O théorique est proche de celle mesurée en XPS (50,23%), ce qui permet de valider les modélisations XPS. Malgré la présence de contaminants dans le film fluor, carbone et azote, le pourcentage atomique correspondant à ces éléments est toujours inférieur à 10%, ce qui prouve la bonne décomposition des précurseurs et par conséquent la pureté des dépôts.

Nom des liaisons	Pic (eV)	Pourcentage atomique	Pourcentage atomique sans SiO ₂
O1s O-Si	532,58	43,46	–
Si2p Si-O	103,01	22,60	–
O1s O-V	530,77	17,05	50,23
V2p3 IV	516,21	5,83	17,18
V2p3 V	517,70	2,52	7,42
N1s N-V	399,3	0,93	2,74
N1s N-C	401,22	0,72	2,12
F1s	687,03	1,16	3,41
C1s C-C	284,8	2,84	8,37
C1s C-O	286,4	2,20	6,49
C1s C=O	288,7	0,69	2,04

Tableau 2.4 – Pourcentages atomiques obtenus par mesures XPS sur un film de 2nm de VO₂ déposé à 150°C

2.4.4 Analyse structurale des film de VO₂

Comme on a pu le constater précédemment il existe un grand nombre de structures qui peuvent être obtenues lors du dépôt de VO₂. Pour vérifier la structure obtenue un échantillon épais de 800 cycles est déposé. Pour évaluer son épaisseur exacte des mesures XRR sont réalisées sur cet échantillon. Les résultats de la modélisation des spectres XRR obtenues sont présentés dans le tableau 2.5.

Épaisseur (nm)	Densité (g.cm ³)	Rugosité (nm)
58,91	3,6	1,01

Tableau 2.5 – Résultats obtenus après modélisation des données XRR permettant la détermination de l'épaisseur, de la densité et de la rugosité des films de VO₂

Le film possède une épaisseur de 58,91 nm et une rugosité de 1,01 nm (tableau 2.5). L'épaisseur du film est cohérente avec la valeur de la GPC obtenue en FIGURE 2.22 de 0,73 Å/cycle. La densité du VO₂ a aussi été extraite à partir de ces données ; Elle équivaut à 3,6 g.cm³. Cette densité n'est pas éloignée de celle obtenue dans la littérature pour un dépôt ALD de VO₂ [114].

A partir de cet échantillon, des mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées pour connaître la structure cristalline du film de vanadium après dépôt. Les mesures présentées en FIGURE 2.26 sont des mesures effectuées en incidence rasante ou GIXRD (Grazing Incidence Angle XRD). Ce spectre présente seulement des pics correspondants au substrat SiO₂, cela signifie que le film déposé à 150°C est un film amorphe. Ce résultat est encore une fois cohérent avec les dépôts ALD de VO₂ présentés dans la littérature [78].

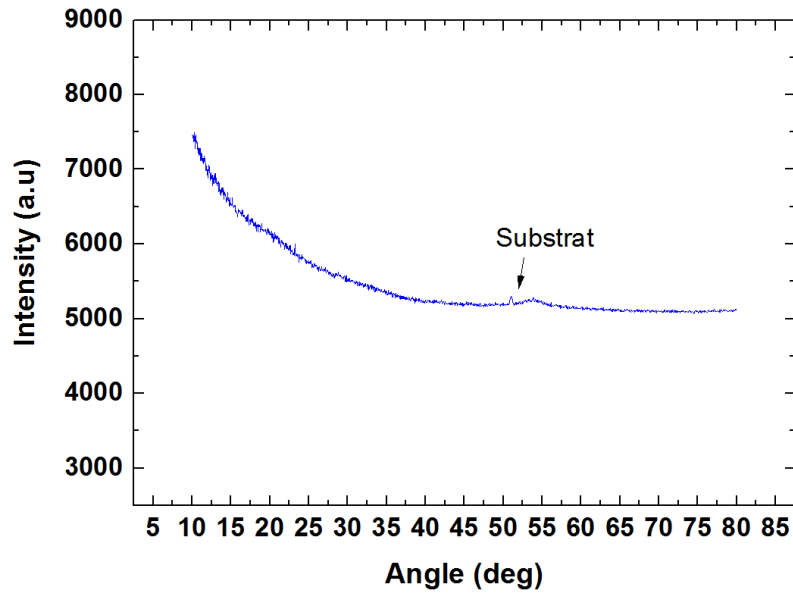


FIGURE 2.25 – Mesures XRD effectuées sur un film d'environ 60nm de VO₂ déposé par ALD

Pour confirmer ces analyses, des images MEB de cet échantillon sont réalisées. Ces images en en FIGURE 2.26, ont été enregistrées avec une tension d'accélération de 30kV. On observe comme prévu deux couches bien distinctes correspondantes à VO₂ et SiO₂. Même si cette mesure n'est pas très précise, elle permet de valider les précédents résultats obtenus par XRR et par XRD. Une épaisseur du film de 61nm est mesurée et ces images nous présentent la faible rugosité du film, qui nous indique que le film est toujours amorphe après dépôt.

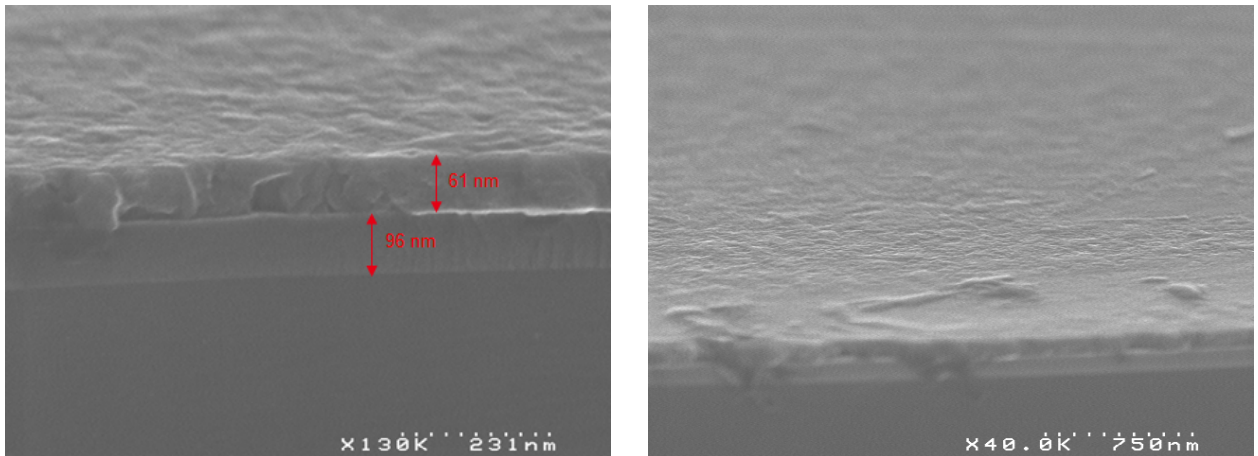


FIGURE 2.26 – Images MEB en vue de coté (angle 20°) du film d'environ 60nm de VO₂ déposé par ALD sur un substrat de 100nm de SiO₂/Si

2.4.5 Étude et influence du recuit

Le recuit du dioxyde de vanadium nécessaire à la formation de la structure monoclinique de VO₂ est une étape délicate et compliquée. Il existe un grand nombre d'études sur le recuit optimum pour cristalliser VO₂ dans la structure monoclinique. Comme expliqué précédemment, ces études montrent que les deux paramètres déterminant sont la température qui doit être supérieure à 500°C et la pression partielle d'oxygène (ppO₂) qui doit être contrôlée entre 2 et 20 Pa [78].

Les recuits de VO₂ seront effectués dans l'équipement de dépôt car on ne dispose d'aucune chambre de recuit permettant de contrôler précisément la quantité d'oxygène. La température de recuit est donc limitée par la température maximale que peut supporter l'équipement qui est de 500°C. Tous les recuits sont donc effectués à cette température.

Dans cette étude, cinq dépôts de VO₂ sont d'abord réalisés. On effectue un dépôt de 80 cycles correspondant à une épaisseur qui varie de 57 à 60 Å sur 100nm de SiO₂/Si. Pour étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène dans la chambre de recuit sur la structure cristalline du film, quatre recuits différents ont été sélectionnés :

- Le premier est un recuit sous vide secondaire ($<10^{-3}$ mBar), on introduit la plaque dans la chambre à 500°C pendant 30 min puis la descente en température dure 5 minutes.
- Le second est un recuit sous flux continu d'Argon qui permet d'atteindre une pression dans la chambre de 2 Torr. Comme dans le cas précédent, la plaque est introduite dans la chambre qui reste à 500°C pendant 30 min avant de redescendre en température en 5 minutes.
- Le troisième recuit est sous oxygène, un flux d'O₂ continu équivalent à ppO₂=12mTorr est introduit dans l'enceinte. Cette pression partielle d'oxygène est la plus faible pouvant être contrôlée. Pour ce faire, comme pour le premier recuit, la plaque est introduite dans la chambre à 500°C pendant 30 min puis on redescend en température en 5 minutes.
- Le quatrième recuit est réalisé lui aussi sous un flux d'O₂ continu de ppO₂=12mTorr. Cependant la plaque est introduite dans la chambre à 110°C, puis on augmente la température jusqu'à atteindre 500°C en 2h. Après un maintien à 500°C pendant 30 min, on redescend en 5 minutes la température.
- Enfin, le dernier recuit s'effectue à une pression partielle d'oxygène plus importante. La plaque est introduite dans une chambre à 500°C sous un flux d'O₂ continu, correspondant à une pression partielle d'oxygène de ppO₂=100mTorr. Comme pour les précédents cas, on stabilise la température à 500°C pendant 30 min avant de redescendre en température en 5 min.

Les échantillons ont tout d'abord été analysés par XRR. L'impact du recuit est immédiatement visible sur les courbes comme par exemple dans le cas du recuit à ppO₂=12mTorr (FIGURE 2.27). En effet, l'augmentation de la rugosité s'observe facilement.

Après modélisation du signal, l'augmentation de rugosité correspondant à une absorption rapide du signal avec l'angle devient clairement visible dans le tableau 2.6 qui synthétise les résultats obtenus. Pour les échantillons ayant subi un recuit avec de l'oxygène, on observe cependant une rugosité plus élevée que pour les échantillons recuits sous argon ou sous vide. Le recuit a eu aussi pour effet de réduire l'épaisseur de la couche sur 15nm selon l'atmosphère de recuit. Ces résultats laissent penser que le film a cristallisé sous différentes atmosphères de recuit.

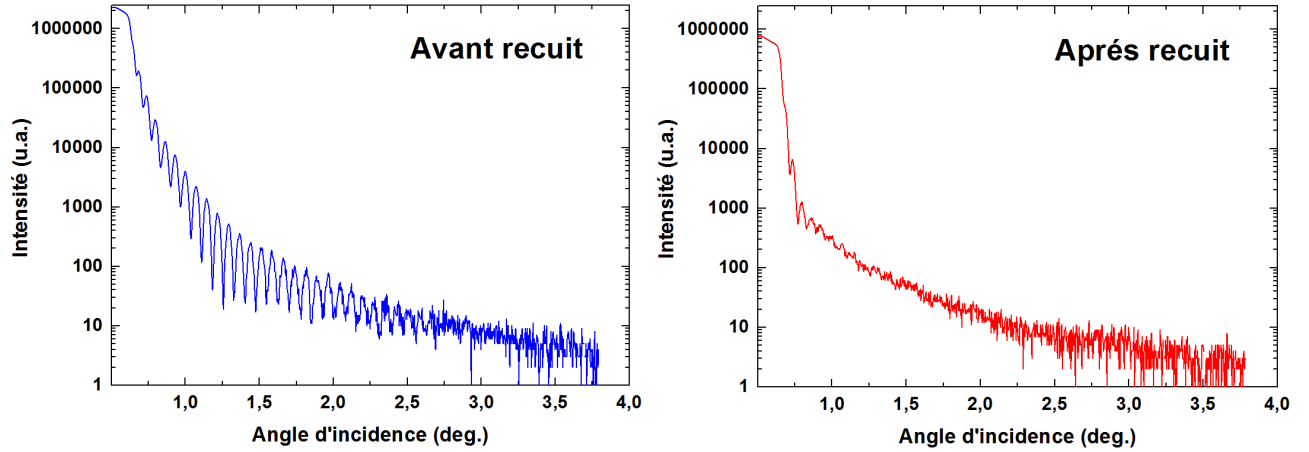


FIGURE 2.27 – Mesure XRR du film de 60nm de VO₂ avant et après recuit sous une pression partielle d'oxygène de 12mTorr

Echantillons	Epaisseur (nm)	Densité (g/cm ³)	Rugosité (nm)
Avant recuit	58,9	3.6	1,0
Recuit sous argon	43.5	4.5	1.5
Recuit sous vide	42.2	4.4	1.8
Recuit ppO ₂ =12mTorr	43.8	4.2	5.2
Recuit avec rampe + ppO ₂ =12mTorr	41.8	4.4	4.5
Recuit ppO ₂ =100mTorr	45.2	4.4	5.1

Tableau 2.6 – Résultats obtenus après modélisation des données XRR permettant la détermination de l'épaisseur, de la densité et de la rugosité des films de VO₂ après recuit sous différentes atmosphères

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées pour déterminer la structure cristalline des échantillons. Après un recuit sous vide, comme le montre la FIGURE 2.28, le film obtenu est amorphe. Ces résultats concordent avec les résultats XRR qui montrent malgré une forte diminution de l'épaisseur une faible rugosité. Un résultat similaire est obtenu avec l'argon ce qui démontre la nécessité d'apporter de l'oxygène pendant le recuit pour cristalliser le film dans la phase ciblée. Avec une pression partielle à 12mTorr, on arrive à stabiliser la structure désirée de VO₂(M), qui présente le pic majoritaire à 26.8° correspondant à la face (110) de VO₂(M). Si l'on effectue une rampe, c'est à dire qu'on effectue la montée en température avec la plaque dans la chambre de dépôt, on augmente la cristallinité du dépôt. Deux hypothèses peuvent expliquer cette augmentation de cristallinité, soit la purification progressive du film par augmentation de la température, soit l'augmentation du budget thermique de 30min à 2h30. Si l'on augmente la pression partielle d'oxygène à 100mT, on observe l'apparition d'une nouvelle phase attribuée à VO₂(B). Cette phase a été indexée à l'aide du pic majoritaire correspondant au plan (002) qui se trouve à 28.9°. Ces résultats concordent avec les précédentes mesures obtenues dans la littérature, qui montre qu'au dessus de 35Pa d'oxygène dans la chambre de recuit la stabilisation de la phase VO₂(M) devient impossible, et ce, quel que soit la température de recuit [78].

Les échantillons ont par la suite été caractérisés électriquement. Pour cela, des mesures de résistivité quatre pointes en température dont le principe est décrit en Annexe B.10. sont réalisées sur les quatre échantillons.

Un hystérésis est obtenu uniquement pour les échantillons recuits sous une pression partielle d'oxygène de 12mT qui possèdent une structure monoclinique (FIGURE 2.28). L'augmentation de la température provoque, comme attendue, une modification de la structure de VO₂(M) en VO₂(R). Cette transition se caractérise par une diminution de la résistivité de 1 à 2 ordres de grandeurs. Comme le montre le graphique plus un échantillon est cristallisé plus la transition

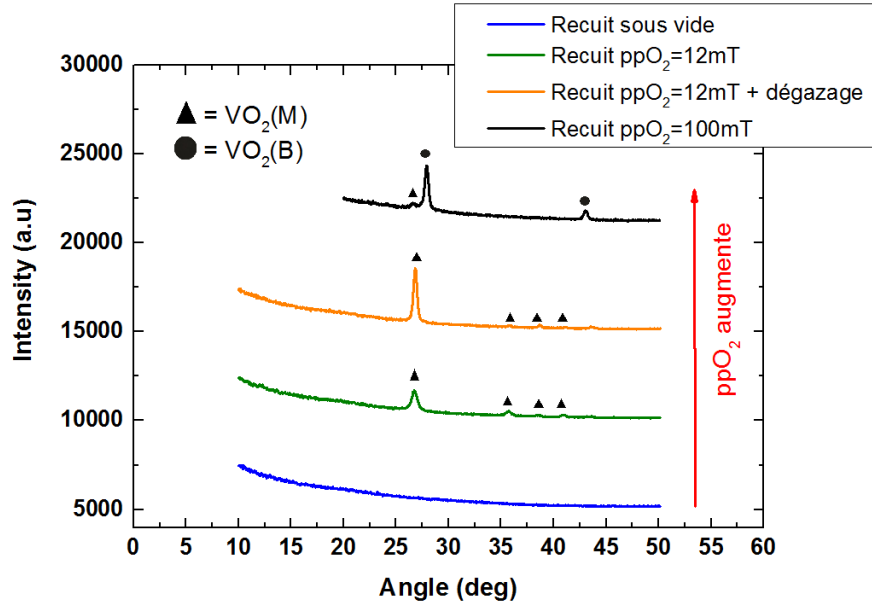


FIGURE 2.28 – Mesures XRD effectués sur des films de 60nm de VO₂ recuit sous différentes conditions

résistive est importante. Cette transition est complètement réversible, on obtient le même point de départ, cependant les courbes de montées et de descentes en température ne se superposent pas et forment un hystérésis équivalent dans le meilleur cas d'environ 5°C.

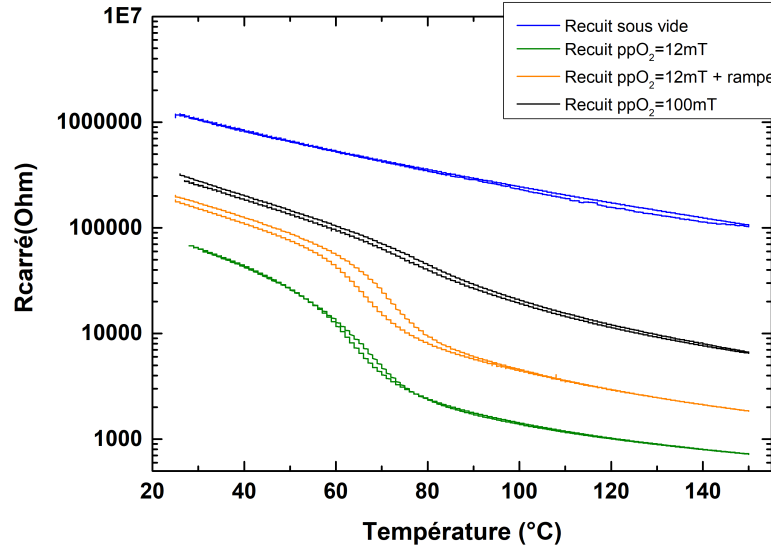


FIGURE 2.29 – Mesures 4 points de la résistivité pour des films de 60nm de VO₂ recuit sous différentes conditions

Comme présenté dans l'état de l'art sur VO₂ et dans la FIGURE 2.15, des transitions plus importantes (de 3 à 5 ordres de grandeurs) peuvent être obtenues. Une amélioration de la cristallinité du film devrait permettre l'obtention d'une transition plus importante. Pour ce faire, une chambre de recuit permettant un contrôle très précis de la pression partielle d'oxygène et permettant d'effectuer des recuits à hautes température (>600°C) serait nécessaire.

2.5 Conclusion du chapitre 2

Dans une première partie, l'équipement de dépôt utilisé pour toute l'étude a été présenté. Nous avons modifié cet équipement, le procédé de dépôt a été modifié pour permettre le dépôt de film de VO_2 et de VS_2 par ALD thermique. Pour ce faire un précurseur métallique (TEMAV) et deux nouveaux précurseurs réactifs (H_2O et EDT) ont été intégrés dans l'équipement. Nous avons choisi d'étudier le dépôt de VO_2 par ALD avec de l'eau comme précurseur. Par ailleurs, bien connus dans la littérature ce dépôt a permis de valider les modifications techniques de l'équipement. L'EDT présentant des propriétés physiques proches de l'eau, on peut ainsi par extrapolation valider un régime de fonctionnement satisfaisant de la ligne d'injection.

Dans une seconde partie, une étude bibliographique a été faite afin de mieux comprendre l'intérêt que présente ce matériau pour un large panel d'application allant de la conception de capteur thermique au domaine du spatial. Cet état de l'art, nous a aussi permis d'évaluer les principales difficultés rencontrées pour la synthèse de couches minces de VO_2 . L'étape de recuit a ainsi été présentée comme une étape déterminante pour la réalisation de films de VO_2 cristallisés dans leur phase monoclinique.

La synthèse d'un film de VO_2 par ALD a, par la suite, été réalisée pour la première fois dans la salle blanche du CEA. La fenêtre ALD de VO_2 pour notre équipement a été déterminée entre 120°C et 160°C environ. Une croissance de 0.73 nm par cycle a été obtenue pour des dépôts à 150°C . Pour finir, des analyses XPS ont permis de valider l'obtention d'un film de VO_2 stoechiométrique avec de faible contamination liée majoritairement au précurseur utilisé.

Une étude a ensuite été menée sur la stabilisation de la structure monoclinique de VO_2 . La pression partielle d'oxygène s'est révélée être un paramètre de premier ordre pour réussir à cristalliser VO_2 en structure monoclinique. Cependant, la quantité d'oxygène doit être contrôlée très précisément : un recuit à 500°C pour une pression de 12mTorr , stabilise la structure monoclinique. Mais une pression partielle à 100mTorr conduit à $\text{VO}_2(\text{B})$. A partir du film de $\text{VO}_2(\text{M})$, une transition résistive de 2 ordres de grandeurs a pu être observée. Une étude plus approfondie aurait pu permettre d'améliorer cette transition résistive. Pour ce faire un équipement de recuit permettant de contrôler précisément la pression d'oxygène dans la chambre et d'atteindre des températures supérieures à 500°C est nécessaire.

Dans le chapitre 3, nous allons développer la synthèse de VS_2 par ALD en utilisant une méthode similaire à celle utilisée pour le dépôt de VO_2 . Le précurseur de TEMAV a montré à travers la synthèse de VO_2 son intérêt pour stabiliser des films à base de vanadium en valence IV et les modifications techniques ont pu être validées.

Chapitre 3

Développement d'une méthode de synthèse en phase vapeur

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons au développement d'un procédé de dépôt en phase vapeur d'un sulfure de vanadium, en particulier au travers de l'étude des paramètres qui entrent en jeu pour la croissance du film. L'objectif de ce chapitre est de développer un procédé de synthèse stable et industrialisable de sulfure de vanadium. Ce procédé est un prérequis obligatoire afin d'obtenir après recuit un film cristallin de disulfure de vanadium.

Dans un premier temps, une étude sur le système d'injection des précurseurs et de la température de dépôt nous permettra d'évaluer la gamme de température applicable au procédé.

Dans un second temps, l'analyse fine des états de liaisons par XPS *in situ* permettra de définir les hypothèses sur les mécanismes de croissance mis en jeu et de tracer un schéma réactionnel. Dans un souci de compréhension et d'optimisation du procédé, l'utilisation de l'assistance est envisagée afin d'augmenter la rapidité et diminuer la température de dépôt. Au travers de ces études, plusieurs propriétés physico-chimiques générales du film seront extraites et comparées avec des valeurs obtenues dans la littérature.

3.2 Étude de la croissance du disulfure de vanadium

3.2.1 Contexte et méthodologie

Les résultats reportés dans le chapitre 2 précédent ont permis de valider une stratégie de dépôt consistant à utiliser un précurseur organométallique (TEMAV) de valence IV pour stabiliser un produit réactionnel en valence IV.

L'objectif pour effectuer la synthèse de VS_2 est d'utiliser le même protocole qui nous a permis d'obtenir le dioxyde de vanadium. Le cycle ALD utilisé est ainsi très similaire à celui utilisé pour les dépôts de VO_2 , le principal changement consiste en l'utilisation de la molécule d'EDT pour la croissance du VS_2 en alternative à l'eau. Le cycle ALD utilisé est décrit dans la FIGURE 3.1 et se divise ainsi en 4 étapes successives :

- Un pulse du précurseur métallique de TEMAV
- Une purge d'argon
- Un pulse du réactif soufré d'EDT
- Une purge d'argon

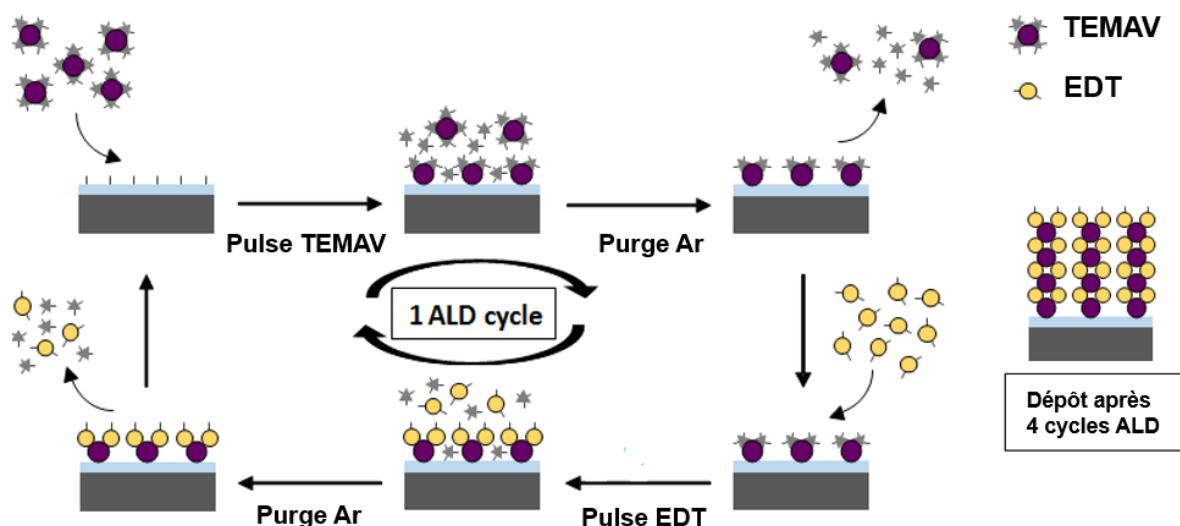


FIGURE 3.1 – Schéma présentant un cycle ALD pour le dépôt de VS_2

La synthèse est réalisée dans le réacteur de l'AltaCVD300 du Leti. Les dépôts sont effectués sur des substrats de silicium 300 mm comportant un oxyde thermique de silicium de 100nm d'épaisseur. Aucun prétraitement n'est réalisé avant dépôt. Le précurseur TEMAV et le gaz réactif EDT sont pulsés séparément, garantissant ainsi, aucun mélange des chimies avant leurs applications sur le substrat. Pour les premiers essais des paramètres similaires à ceux utilisés pour le dépôt de VO_2 ont été choisis. Le pulse de TEMAV dure 8 secondes et le pulse EDT dure 20 secondes. Le gaz de purge utilisé est de l'Ar. La pression totale est fixée à 2 Torr.

3.2.2 Croissance du film de sulfure de vanadium

Les premiers dépôts sont réalisés à 150°C et 200°C en dessous de la température de décomposition du TEMAV qui se situe vers 210 - 230°C d'après les examens des courbes thermogravimétriques (ATG) qui sont présentés dans le chapitre précédent (Figure 1.31).

Dans les deux cas, aucun dépôt visuel n'est détectable après 40 cycles sur les deux surfaces d'oxyde de silicium. Ces observations sont confirmées par les analyses XRR des dépôts, qui révèlent une épaisseur quasi-nulle de sulfure de vanadium dans les limites de résolutions de

l'appareillage de mesure pour les deux plaques à 150°C et à 200°C. L'angle critique obtenu sur les courbes XRR et les arches fines sont caractéristiques du substrat de 100nm de SiO₂.

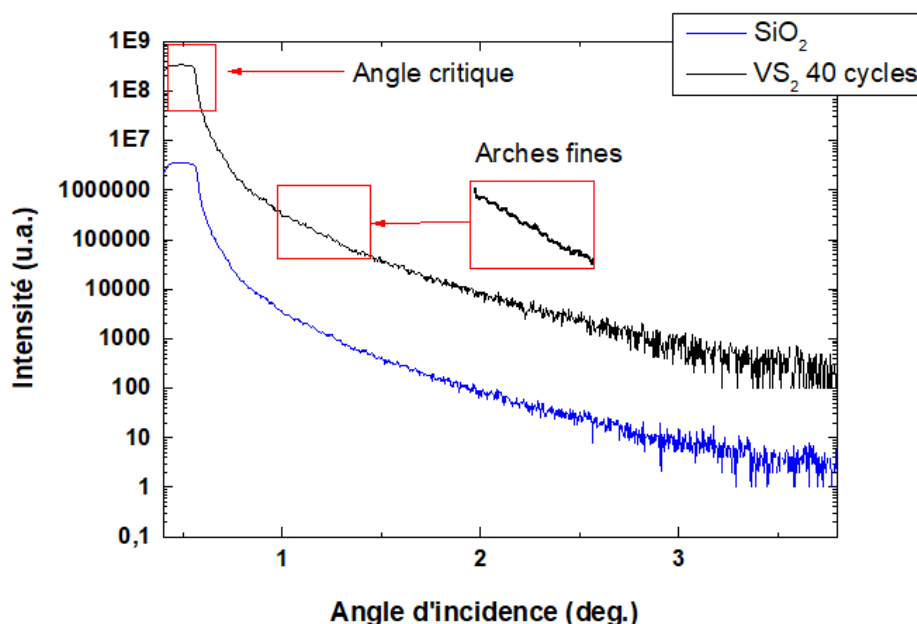
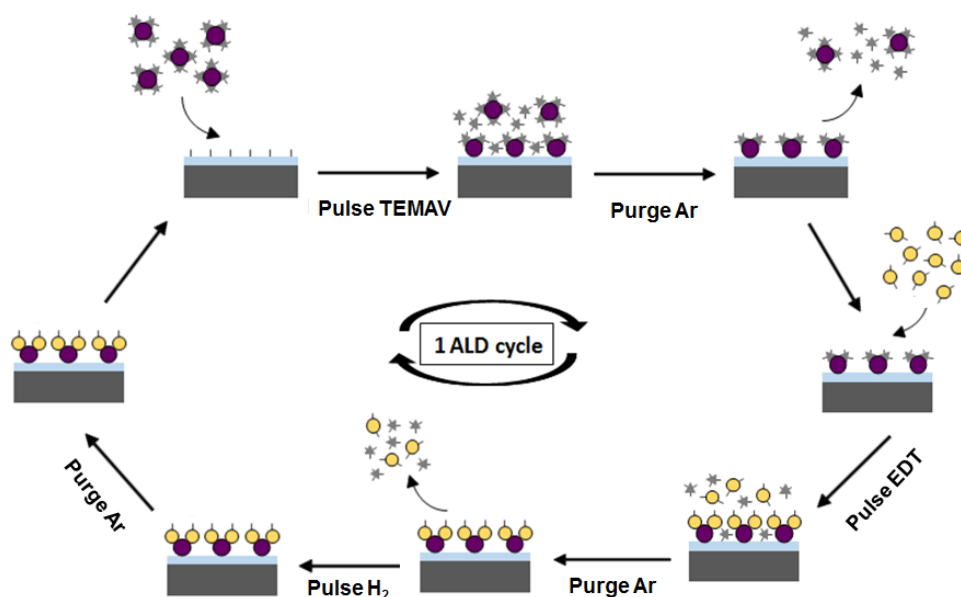


FIGURE 3.2 – Mesures XRR avant dépôt et après 40 cycles de dépôt de VS₂

Pour expliquer la non croissance du film, plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- L'adsorption du précurseur métallique à la surface de SiO₂ n'a pas fonctionné,
- Le coréactant ne permet pas de refunctionaliser les ligands à la surface pour permettre la croissance.
- Les temps de pulses sont trop courts par rapport à un temps d'incubation très long

Le dépôt de VO₂ étant effectif pour les même conditions de pression et de température, il n'y a aucune raison pour que le précurseur métallique, le TEMAV n'arrive pas à s'adsorber à la surface de SiO₂. Pour évaluer la deuxième hypothèse, deux nouveaux cycles sont étudiés. Le premier, de type 1, possède un pulse hydrogène après la purge Ar précédé par le pulse TEMAV. Quant au second, de type 2, le pulse hydrogène est placé après la deuxième purge Ar comme l'illustre la FIGURE 3.3. Cela forme dans les deux cas un supercycle ALD constitué de 6 étapes. Tous les dépôts sont réalisés à une température de 200°C.

FIGURE 3.3 – Schéma présentant un cycle ALD de type 2 pour le dépôt de VS_2

Deux dépôts de 40 supercycles de type 1 et 2, comme définis précédemment, sont réalisés à 200°C sur des plaques de 300mm composées de 100nm de SiO_2/Si . On note par l'observation visuelle des plaques, une modification de la couleur du Wafer dans le cas du supercycle de type 2, comme le montre la photographie en FIGURE 3.4. Cette dernière nous permet de confirmer qu'un film a bien été déposé. Cette observation est aussi confirmée par l'analyse en réflectométrie (par XRR) qui révèlent la présence d'un film de 3,5 nm. L'analyse permet également d'évaluer la rugosité de la surface et des interfaces qui semble dans ce cas très faible de 0.2 nm. Par ailleurs, l'angle critique permet d'extraire une densité moyenne de $3,8 \text{ g/cm}^3$. Le pulse de dihydrogène semble donc permettre de refonctionnaliser la surface après le pulse d'EDT et donc permettre la croissance du film.

Ces analyses semblent valider la deuxième hypothèse, le pulse du coréactant ne permet pas directement de fonctionnaliser les ligands à la surface et un pulse de dihydrogène est donc nécessaire pour refonctionnaliser la surface et permettre le dépôt. D'autres analyses seront effectuées dans la suite de l'étude pour confirmer cette hypothèse et pour comprendre le réel impact du dihydrogène sur la croissance.

FIGURE 3.4 – Photographie d'une plaque de 300mm avant et après dépôt à 200°C

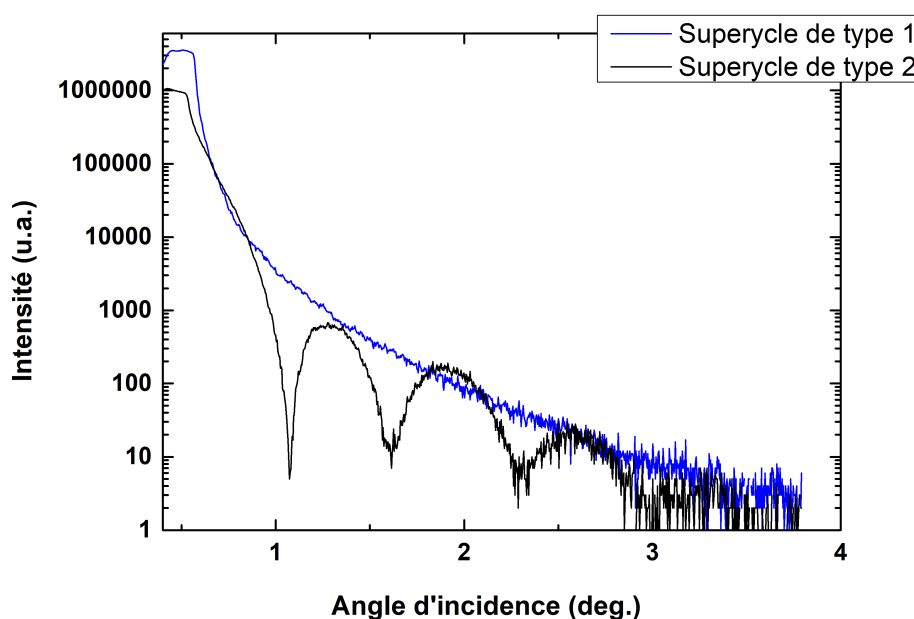


FIGURE 3.5 – Mesures XRR après 40 supercycles de type 1 et 2 à 200°C

3.2.3 Stabilité des précurseurs

Dans un premier temps nous avons cherché à mieux comprendre l'impact de chaque précurseur sur la croissance du film en fixant la température de dépôt. Puis nous avons fait varier la température de dépôt afin d'évaluer le caractère autosaturant de la réaction conduisant à un régime ALD. Les points expérimentaux présentés dans cette partie sont obtenus par des analyses de réflectométries effectuées sur des substrats de 300mm. Les dépôts sont réalisés sur des substrats de silice de 100nm et comportent chacun 41 cycles.

3.2.3.1 Optimisation du pulse de dihydrogène

L'importance du pulse de dihydrogène sur la croissance du film a déjà été présenté dans la partie précédente. Pour optimiser la durée du dépôt, l'influence du temps de pulse de dihydrogène sur la vitesse de croissance du dépôt est évaluée. Pour ce faire, le temps de pulse de H_2 est varié entre 100 et 1800s pour des températures allant de 150°C à 200°C (FIGURE 3.6).

Pour une température de dépôt de 200°C (courbe bleu), le temps de pulse H_2 a une forte influence sur la vitesse de croissance du film. Pour des temps de pulse de dihydrogène inférieurs à 300s, la cinétique de la réaction reste faible. Des essais sont donc effectués pour des temps de pulse de dihydrogène de 1800s afin d'extraire une valeur de la GPC à saturation. On note, pour un dépôt à 200°C, une vitesse de croissance à saturation de 2,5 Å/cycle. Cette valeur est élevée pour un dépôt effectué dans un régime Atomic Layer Deposition. Deux hypothèses peuvent expliquer cette forte vitesse de croissance :

- Le dépôt s'effectue dans un régime CVD, il y a une décomposition d'un des précurseur.
- Le type de dépôt peut être qualifié de Molecular Layer Deposition.

L'étude des autres précurseurs devrait permettre de répondre à ces hypothèses.

Pour des températures entre 175°C et 200°C l'allure des courbes semble identiques. Ces courbes mettent en évidence une saturation de la vitesse de croissance après un temps de pulse bien définis. Ce dernier dépend fortement de la température de dépôt. Pour une température de dépôt de 185 et 200°C, le temps pour atteindre la saturation de la vitesse de croissance est

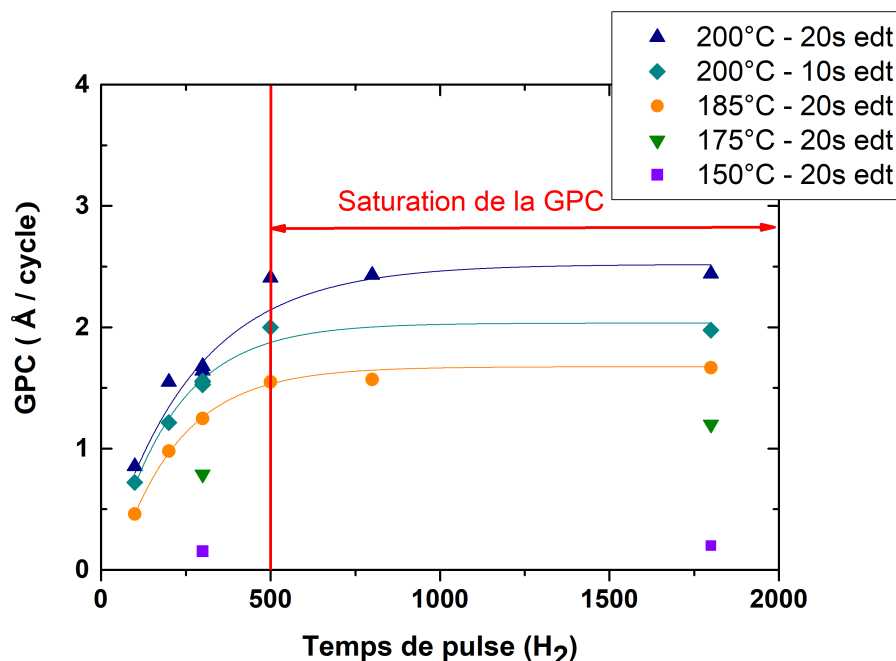


FIGURE 3.6 – Courbes de stabilité du précurseur de dihydrogène en température entre 150 et 200°C, pour un temps de pulse de TEMAV fixé à 1s et un temps de pulse d'EDT de 10 et 20s

respectivement d'environ 800 et 500s. Pour une température de 150°C, la croissance du film reste nulle malgré un temps de pulse de dihydrogène important.

On note aussi, à saturation, une différence notable sur la vitesse de croissance entre un dépôt réalisé avec un temps de pulse EDT de 10s et de 20s pour une température de dépôt de 200°C. Plus le temps de dihydrogène est faible plus cette différence diminue. Le temps de pulse de dihydrogène semble donc avoir une influence directe sur le temps de pulse EDT nécessaire pour arriver à saturation. Cela signifie que la quantité d'EDT en contact avec la plaque a peu d'importance, tant que l'hydrogène n'a pas eu le "temps" de refunctionaliser sa surface. Le nombre de sites "disponibles" à la réaction du TEMAV reste donc le même après 10s ou 20s de pulse EDT. A partir de 500s, on distingue une réelle différence entre les deux courbes (bleu clair et bleu foncé), ce qui indique que le temps de pulse de dihydrogène devient suffisant pour refunctionaliser d'autres sites de réaction présent à la surface du substrat.

3.2.3.2 Optimisation du pulse d'EDT

Dans cette partie, l'impact du précurseur réactif (EDT) sur la vitesse de croissance est analysé pour une température de dépôt de 200°C. Le temps de pulse du précurseur réactif est étudié entre 0 et 300s (FIGURE 3.7). Les mesures sont réalisées avec un temps de pulse de TEMAV et de dihydrogène fixé respectivement à 1s et 300s.

De la même manière que pour le pulse de dihydrogène, on observe pour cette courbe deux comportements bien distincts. Lorsque le temps de pulse est inférieur à 20s, la cinétique de la réaction est faible, le temps de pulse d'EDT a une influence directe sur la croissance du film, qui traduit une sous-saturation de la surface. Après 20s, le temps de pulse n'a plus aucune influence sur la croissance du dépôt et l'on observe la saturation de la GPC. Elle se stabilise à 0,17nm/cycle.

Comme on a pu le voir dans l'étude précédente, on constate pour un temps de pulse H₂ de 300s, une très légère variation entre 10 et 20s d'EDT sur la vitesse de croissance. Les valeurs de GPC obtenues à 10s ou 20s restent très proches de la vitesse de croissance à saturation. Il aurait été intéressant de suivre l'évolution de cette courbe pour un temps de pulse de dihydrogène plus

important. Cette manipulation n'a pas pu être réalisée pour des raisons pratiques (temps de pulse trop long), cependant d'après les résultats précédents on pourrait s'attendre à apercevoir des différences de GPC beaucoup plus importantes entre chaque point.

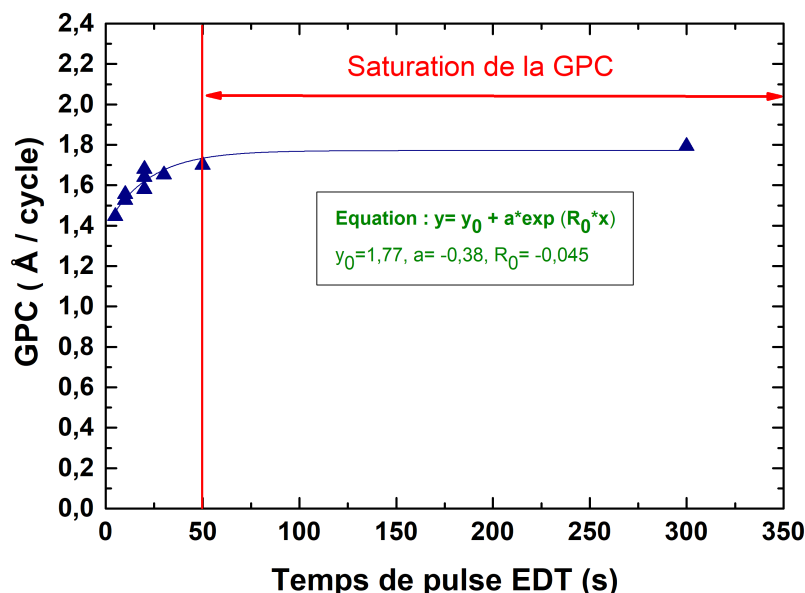


FIGURE 3.7 – Courbes de stabilité du précurseur d'EDT pour une température de dépôt de 200°C, pour un temps de pulse de TEMAV fixé à 1s et un temps de pulse de dihydrogène de 300s

3.2.3.3 Optimisation du pulse de TEMAV

Pour finir, l'impact du pulse en TEMAV sur la croissance du film est évalué. La variation du temps de pulse TEMAV a été réalisée en modifiant le nombre de claquage de l'injecteur (entre 8 et 32 fois). Pour vérifier la stabilité en température, 4 températures de dépôt ont été testées : 150°C, 175°C, 185°C et 200°C. La courbe en FIGURE 3.8 présente la GPC (correspondant à la vitesse de croissance du dépôt) en fonction du nombre de claquage de l'injecteur TEMAV et de la température de dépôt.

A l'instar du pulse de dihydrogène et d'EDT, pour une température de 200°C on ne constate aucune saturation de la vitesse de croissance malgré l'augmentation du temps d'exposition en TEMAV. Il est important de noter l'aspect linéaire de la courbe. Cette dernière est caractéristique d'une composante CVD bien que l'analyse thermogravimétrique nous indique la décomposition de la molécule de TEMAV pour des températures supérieures à 210°C (FIGURE 1.31). Pour valider cette hypothèse, les analyses ont été effectuées pour des températures de dépôt plus faibles. Comme le montre la FIGURE 3.8, le comportement linéaire des courbes est maintenu à basse température. Ces analyses semblent donc confirmer la présence d'une composante CVD pour ce dépôt et ce même pour des températures de 175°C. Cette composante CVD qui peut être définie comme la pente de ces droites, diminue avec la température. Le précurseur de TEMAV semble donc se décomposer à 175°C. Cette divergence de résultats avec les mesures ATG effectuées par le fournisseur peut s'expliquer par la pression de la chambre de dépôt qui n'est pas la même que celle utilisée pour les mesures ATG effectuées par le fournisseur, ou par une légère contamination des précurseurs. Plusieurs papiers dans la littérature confirment nos résultats et ont observé la décomposition du TEMAV pour des températures proches de 175°C [78][115].

D'autre part, on observe de la même manière que pour l'optimisation du pulse de dihydrogène

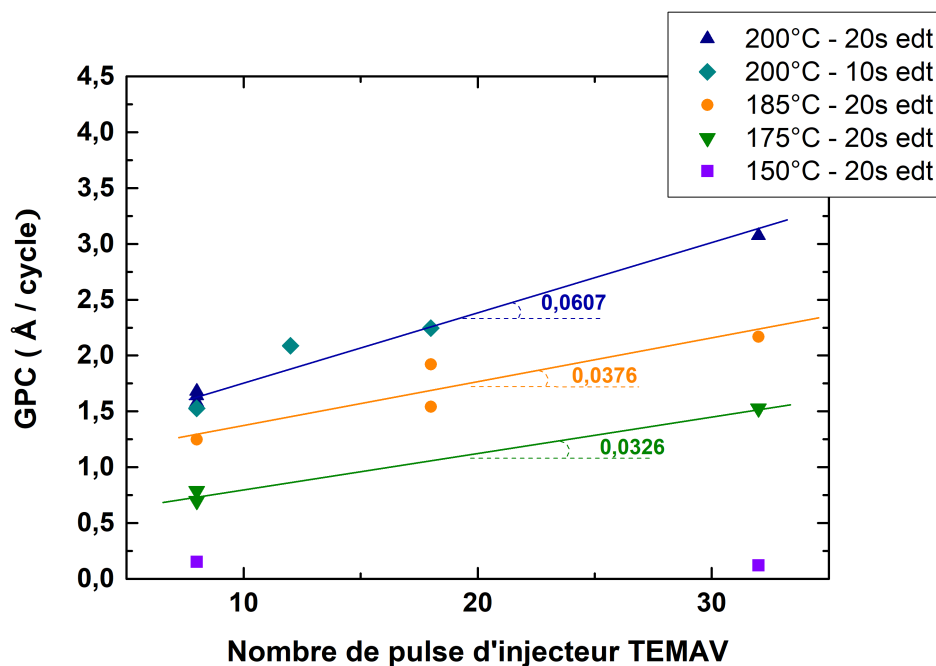


FIGURE 3.8 – Courbes de stabilité du précurseur de TEMAV en température entre 150 et 200°C, pour un temps de pulse d'EDT de 10 et 20s et pour un temps de pulse de dihydrogène de 300s

que pour une température de 150°C, la GPC est nulle et reste nulle même après un nombre de claquage de l'injecteur élevé, ce qui signifie qu'il n'y a aucune croissance à cette température. Ce phénomène peut s'expliquer par la refunctionalisation de la surface (expliqué dans la partie précédente) qui semble impossible à cette température. A partir de 175°C, la refunctionalisation de la surface semble fonctionner car un dépôt apparaît à la surface des substrats.

Cette courbe dévoile aussi la faible influence du temps de pulse EDT sur le pulse de TEMAV. En effet, contrairement à ce que l'on avait pu observer avec l'étude sur le pulse de dihydrogène, malgré la variation du temps de pulse TEMAV, la vitesse de croissance reste semblable pour un temps de pulse EDT de 10s et 20s. Ces analyses démontrent qu'après réaction avec la molécule d'EDT, le TEMAV ne peut venir réagir avec la surface sans le phénomène de refunctionalisation de la surface effectué par le dihydrogène. Le temps de pulse de 300s de dihydrogène limite le nombre de site de réaction "disponible" au TEMAV. Ces analyses valident donc encore une fois cette hypothèse et soulignent l'importance du temps de pulse de dihydrogène sur la croissance.

3.2.3.4 Fenêtre ALD

Dans le chapitre 1 il est mentionné pour une certaine gamme de température, qu'un mode de chimisorption peut apparaître. Dans ce mode, la croissance du film est autolimitante et indépendante de la température de dépôt, on appelle cette gamme de température : la fenêtre ALD.

Pour déterminer la fenêtre ALD de notre procédé de dépôt, les temps de pulse pour le TEMAV et l'EDT sont respectivement fixé à 1s (8 claquages de l'injecteur) et 20s. Le temps de pulse de dihydrogène est quant à lui fixé à 300s et 1800s. En utilisant ces paramètres, quatre dépôts sont réalisés à 150°C, 175°C, 190°C et 200°C. La vitesse de croissance en fonction de la température de dépôt est présentée en FIGURE 3.9.

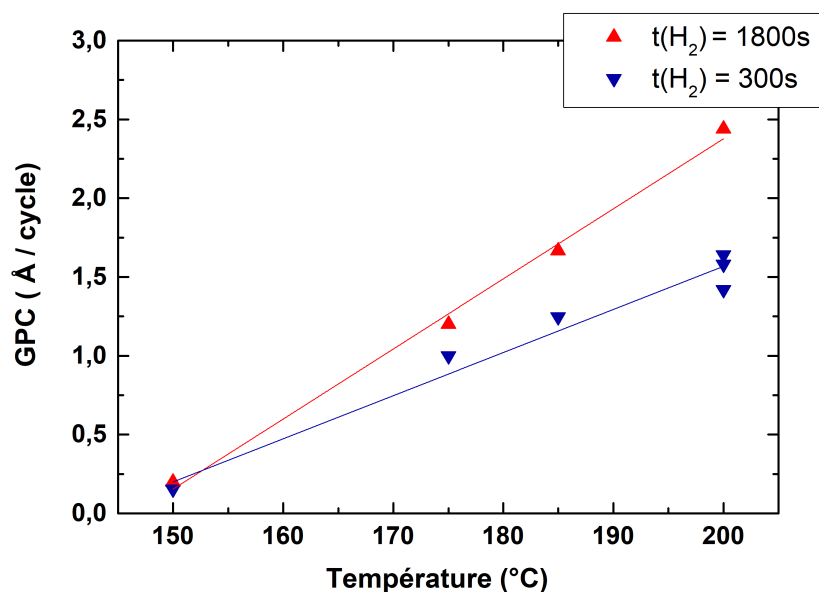


FIGURE 3.9 – Fenêtre ALD du dépôt déterminée par des mesures XRR sur des substrats de silice de 100nm, pour un temps de pulse H_2 de 1800s (rouge) et de 300s (bleu), et pour un temps de pulse d'EDT de 20s et un temps de pulse de TEMAV de 1s

Avec la hausse de la température, les résultats montrent une augmentation de la vitesse de dépôt. Il ne semble donc y avoir aucune fenêtre ALD avec ce procédé. Dans la littérature il est possible d'obtenir des fenêtres ALD de quelques degrés. C'est le cas du dépôt de WS_2 en utilisant comme précurseur de hexacarbonyle de tungstène $W(CO)_6$ et de l'1.2 éthane dithiol (EDT) qui présente une fenêtre ALD qui s'étale seulement sur 5 degrés [8]. Avec seulement quatre températures il est donc difficile de confirmer qu'il n'existe aucune fenêtre ALD entre 150°C et 175°C. Toutefois, ces résultats corrént avec les observations précédentes qui montrent la décomposition du TEMAV dès 175°C. Cette décomposition est la cause principale de cette augmentation de la vitesse de croissance avec la température.

Il est aussi possible de tracer en échelle logarithmique la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température afin d'illustrer son évolution selon la loi d'Arrhenius. Cette loi est régit par l'équation suivante :

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.1)$$

Dans cette formule k représente une variable apparentée à la vitesse de la réaction, A un facteur pré exponentiel, E_a l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$), R la constante des gaz équivalente à 8,31 ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température de dépôt en Kelvin.

Les résultats en FIGURE 3.10 montrent que la GPC augmente avec la température en suivant, comme attendu, la loi d'Arrhenius. A partir de la pente de cette droite il est possible de déterminer l'énergie d'activation E_a qui vaut dans ce cas 0,183 eV. Cette valeur reste faible par comparaison avec le dépôt de dioxyde de vanadium qui possède une énergie d'activation de 1,3eV [81] (en utilisant le même précurseur métallique le TEMAV).

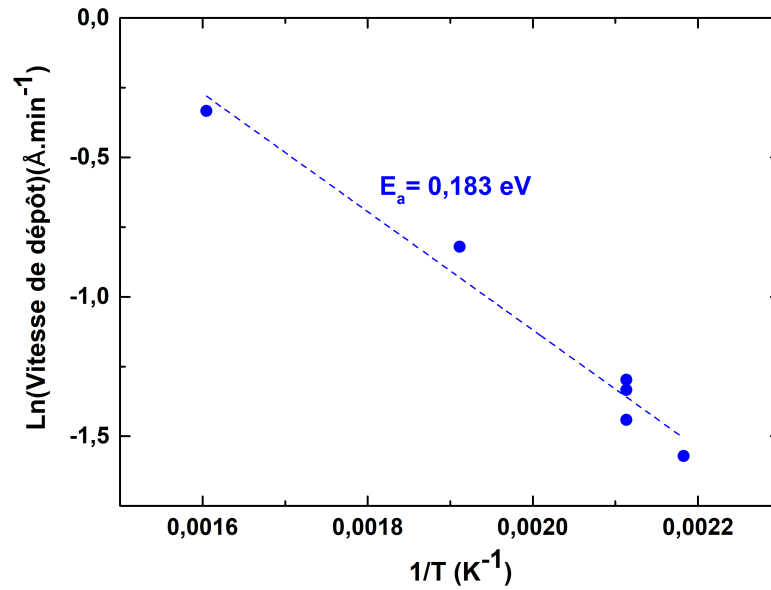


FIGURE 3.10 – Étude en échelle logarithmique de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température

3.2.3.5 Conclusion

Cette étude met en évidence deux phénomènes qui limitent l'obtention d'une fenêtre ALD similaire à celle obtenue avec les dépôts de VO_2 dans le chapitre 2 :

- Le premier est lié à la refunctionalisation de la surface qui n'est pas effective pour des températures inférieures à 150°C , même après un temps de pulse de dihydrogène très long (30min). Cette dernière bloque la croissance du film pour des températures inférieures à 150°C .
- Le second est lié à la décomposition du précurseur métallique qui commence vers 175°C . Au delà de cette température une composante CVD non négligeable apparaît.

Ces deux phénomènes rentrent donc en conflit et ne permettent pas d'obtenir une fenêtre ALD pour ce dépôt avec ces précurseurs. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour confirmer qu'il n'existe pas de fenêtre ALD entre 150 et 175°C . Cependant, comme vu précédemment, la vitesse de refunctionalisation de la surface dépend de la température. On peut estimer avec les résultats obtenus, qu'un temps de pulse de dihydrogène très long (environ 1h) aurait été nécessaire, ce qui aurait empêché tout espoir d'industrialisation.

Pour la suite de l'étude, on qualifiera le type de dépôt de CVD pulsé et on utilisera un temps de pulse de 1s (8 claquages de l'injecteur) pour le TEMAV, de 20s pour l'EDT, et de 300s pour le dihydrogène.

3.3 Composition chimique du film de référence par XPS *quasi in situ*

Pour valider la qualité de notre dépôt, en termes de degré d'oxydation et de contamination, nous avons réalisé des mesures XPS *quasi in situ* du film déposé à 200°C . Nous avons ajusté les régions en énergie en utilisant une modélisation de type Gausse-Laplace afin de connaître la nature chimique des liaisons présentes dans la couche sondée. Ceci permet aussi de déterminer la stoechiométrie du film déposé. L'échantillon étudié ici est un dépôt de sulfure de vanadium

comportant 15 cycles. Il est réalisé sur un substrat de silicium avec un oxyde de 100nm. Ce film a tout d'abord été caractérisé par XRR, une épaisseur de 1,2 nm et une densité de $3.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ont été obtenues.

La FIGURE 3.11 présente la déconvolution des spectres obtenus pour le film déposé à 200°C. Dans la région $\text{Si}2p$, on constate une contribution correspondant au liaison Si-O du substrat. Pour le soufre, on constate deux contributions : une correspondante aux liaisons V-S et la dernière correspondante aux liaisons S-S. Pour $\text{V}2p$, on observe deux degrés d'oxydation du vanadium bien distincte la première à 515.8 eV correspond au degré d'oxydation IV et la deuxième à 517.3 eV au degré d'oxydation V. Comme attendu, l'utilisation du précurseur TEMAV a permis de stabiliser majoritairement le degré d'oxydation IV du vanadium. Pour la région de l'oxygène $\text{O}1s$, on observe deux contributions : la première correspondant au substrat (Si-O) et la seconde à des liaisons V-O. Une contamination oxygène est donc présente dans notre film . Cette contamination oxygène ne provient pas de l'atmosphère car les caractérisations sont *quasi in situ* sans remise à l'air. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette contamination qui peut provenir :

- D'une "*nano-fuite*" dans la chambre de dépôt,
- D'une "*nano-fuite*" dans la Valise Pfeiffer utilisé pour le transfert,
- D'une contamination des précurseurs fournis par Air-Liquide,
- Des liaisons entre le substrat (SiO_2) et le TEMAV.

Dans la région du $\text{C}1s$, un spectre "standard" est obtenu avec 3 contributions correspondant à aux liaisons C-C, C-O et C-S, et C=O et C=S. Ce spectre nous indique qu'une contamination carbone est présente dans notre film. Cette contamination peut provenir du précurseur réactif EDT, de la chambre de dépôt, de la Valise Pfeiffer, ou de l'équipement de caractérisation XPS.

Si on s'intéresse maintenant au pourcentage atomique de chaque contribution, on peut déterminer "l'importance" de la contamination oxygène et carboné dans le film. Pour le dernier élément, une contamination de moins de 15% est obtenue. Cette dernière reste donc limitée malgré l'utilisation de l'EDT qui comporte un groupement éthyle ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2$) par molécule. Ces résultats prouvent donc la bonne dissociation de la molécule d'EDT et la bonne désorption des produits de réaction. En ce qui concerne la contamination oxygène, un pourcentage atomique de 24,29% est obtenu, ce pourcentage reste très important. Cependant, avec ces analyses, il est difficile d'identifier la provenance de cette contamination. Nous reviendrons sur celle-ci dans la suite du rapport.

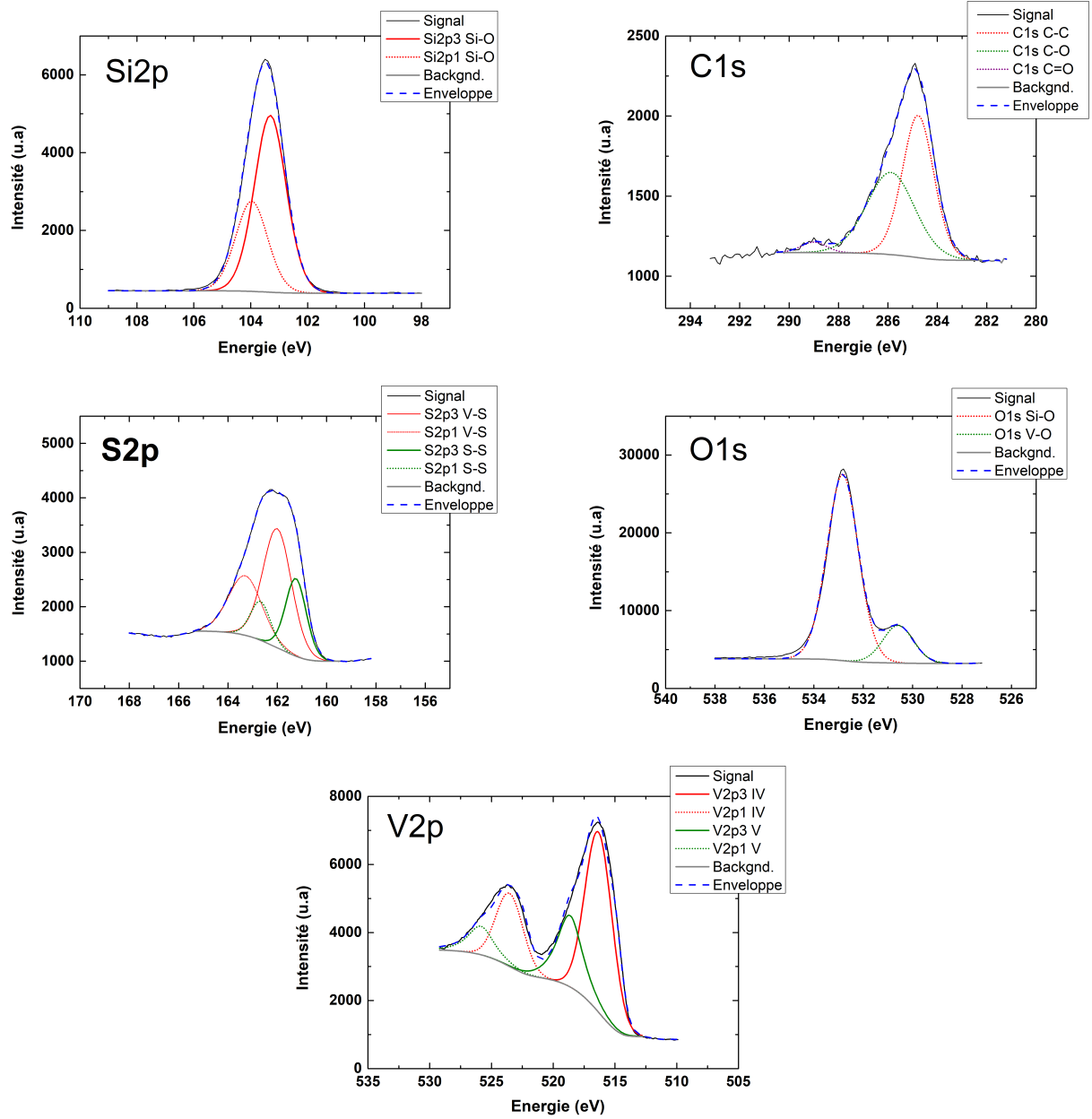


FIGURE 3.11 – Analyses XPS quasi in situ cycle par cycle du procédé ALD développé pour un dépôt d'un sulfure de vanadium de 15 cycles à 200°C sur substrat de silicium en utilisant un temps de pulse de 1s pour le TEMAV, de 20s pour l'EDT, et de 300s pour le dihydrogène.

A partir du tableau 3.1 et du pourcentage atomique associé à chaque contribution, on peut remonter à la stœchiométrie du film déposé.

En prenant en compte les contributions V-S des pics $S2p$ et $V2p$, on trouve un rapport de 1,1. Ce rapport est beaucoup plus faible de celui attendu (=2), l'incertitude est assez élevée quand on détermine la stœchiométrie par XPS (environ 10-20% d'erreur) mais le taux de soufre dans le film reste faible. Si l'on effectue le même calcul pour les contributions V-O on obtient un rapport de 1. Pour résumer, on obtient un film après dépôt à 200°C de stœchiométrie $VS_{1,1}O$. Le degré IV reste pour autant majoritaire, on peut expliquer cela par le remplacement dans la maille des atomes de certains atomes de soufre par des atomes d'oxygène si l'on compare par rapport à la structure de VS_2 . Les atomes du vanadium ont par ce procédé des liaisons avec des atomes de soufre et des atomes d'oxygène. Cette substitution permet de maintenir le degré IV

d'oxydation du vanadium.

Liaisons	Énergie (eV)	% atomique	% atomique (sans la contribution du substrat)
<i>C1s</i> C-C	284,8	3,95	8,55
<i>C1s</i> C-O et C-S	286,17	2,08	4,50
<i>C1s</i> C=O ou C=S	288,72	0,78	1,69
<i>Si2p</i> Si-O	532,39	18,31	—
<i>O1s</i> Si-O	530,96	35,50	—
<i>O1s</i> V-O	102,9	11,22	24,29
<i>S2p</i> V-S	161,8	12,15	26,3
<i>S2p</i> S-S	160,45	4,51	9,76
<i>V2p</i> IV	515,45	8,17	17,68
<i>V2p</i> V	517,3	2,88	6,23
<i>N1s</i>	398,76	0,45	0,98

Tableau 3.1 – Tableau présentant les compositions obtenues par modélisation des spectres XPS

Pour la suite de l'étude, le potentiel du film de sulfure de vanadium de type ($\text{VS}_{1.1}\text{O}$) après dépôt (*asdep*) sera étudié pour des applications en micro-électronique. L'objectif sera de stabiliser la phase cristalline d'un disulfure de vanadium (VS_2) dans un second temps après recuit.

3.4 Etude XPS *quasi* in situ de la croissance sur substrat de silicium

3.4.1 Contexte et méthodologie

L'étude de la croissance du film de sulfure de vanadium effectuée précédemment nous a permis de maîtriser la croissance du film. Ce procédé va maintenant être utilisé afin d'approfondir la compréhension des mécanismes chimiques à l'œuvre au cours de la croissance.

Une étude supercycle par supercycle de la croissance sera présentée dans cette partie. Ainsi, une vitesse de croissance pourra être déterminée à partir de mesures XRR et confirmée par des mesures XPS in situ. Pour ce faire, après chaque dépôts, le substrat est sorti de l'équipement par le module de transfert sous vide, qui permet de relier sans remise à l'air l'équipement de dépôt : l'AltaCVD300 et l'équipement de caractérisation XPS. Le dépôt est ainsi analysé par XPS sans remise à l'air. Les pics étudiés pour cette étude sont les niveaux de coeur $C1s$, $O1s$, $N1s$, $S2p$ et $Si2p$. Le pic $Si2p_{3/2}$ du substrat (SiO_2) est le pic référence fixé à 135 eV. Les dépôts sont réalisés à une température de 200°C.

3.4.2 Décomposition de la croissance pour les 40 premiers cycles par XPS

Dans cette partie, on va suivre cycle par cycle la croissance du film sur un substrat de SiO_2 . Les mesures XPS seront effectuées après 5, 7, 10, 15 et 40 cycles ALD.

Sur la FIGURE 3.12, on peut suivre l'évolution du pics $Si2p$ avec le nombre de cycles ALD. On observe une seule contribution à 103.5 correspondant à Si^{4+} équivalent à SiO_2 . L'intensité du signal diminue avec l'augmentation du nombre de cycle ALD réalisé. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur du film déposé. Cette dernière est de plus en plus importante et par conséquent le silicium correspondant au substrat est de moins en moins sondé avec l'augmentation du nombre de cycles.

Pour la région $C1s$, on obtient un signal de faible intensité car le film n'a pas été remis à l'air donc le carbone présent n'est pas due à la contamination à l'air. Comme défini dans l'étude précédente, ce carbone provient soit des ligands liés à l'EDT, soit des équipements utilisés (chambre de dépôt, Valise Pfeiffer, équipement d'analyse XPS). Or, on observe très peu de différences entre 10 cycles et 40 cycles. Cette observation permet d'affirmer que le carbone ne provient pas des ligands de l'EDT. Le carbone provient donc d'une contamination induite par les équipements utilisés.

Sur les pics $O1s$, deux contributions distinctes sont visibles, la contribution O-Si à 532 eV et la contribution V-O à 530 eV. La première diminue avec l'augmentation du nombre de cycles, en corrélation avec l'observation faite sur $Si2p$. Le substrat étant de plus en plus dissimulé sous le film, il est normal que le signal correspondant au SiO_2 diminue. A contrario, le signal correspondant aux liaisons V-O augmente avec le nombre de cycles. Comme défini dans l'étude précédente, l'oxygène provient soit d'une "nano-fuite" à l'air dans la chambre de dépôt ou dans la valise adixen qui permet le transfert sous vide ou de l'équipement de caractérisation XPS ou d'une contamination des précurseurs. Comme le signal augmente avec le nombre de cycles une contamination oxygène d'un des précurseurs, plus probablement le TEMAV semble être l'hypothèse la plus raisonnable.

Pour la région correspondant à $S2p$, les mêmes contributions sont obtenues pour chaque échantillons. On peut observer deux contributions. La première attribuée aux liaisons S-V et la seconde aux liaisons S-S. On constate que pour un dépôt de 5 cycles, aucun signal pour le soufre n'est obtenu. Le signal du soufre apparaît seulement à partir du 7ème cycle. Ces résultats semblent indiquer un retard à la nucléation d'environ 7 à 10 cycles. On note également une augmentation du signal avec le nombre de cycles qui s'explique simplement par le fait que le dépôt est de plus en plus épais.

Pour finir, à partir de la région $V2p$, on constate un comportement différent selon le nombre

de cycles effectués. A 5 cycles on remarque que le degré d'oxydation du vanadium V est majoritaire, comme il n'y a pas de soufre après 5 cycles cela correspond forcément à un oxyde de vanadium. Après 7 cycles, le degré d'oxydation IV devient majoritaire ce qui signifie que le film commence à croître. Comme on peut le voir, cette contribution augmente avec le nombre de cycles. Après 40 cycles, une troisième contribution correspondant à du vanadium II apparaît. On peut expliquer cette dernière qui reste peu importante par la présence de défauts (présence de lacunes, de défauts interstitiels) dans la structure du matériau amorphe.

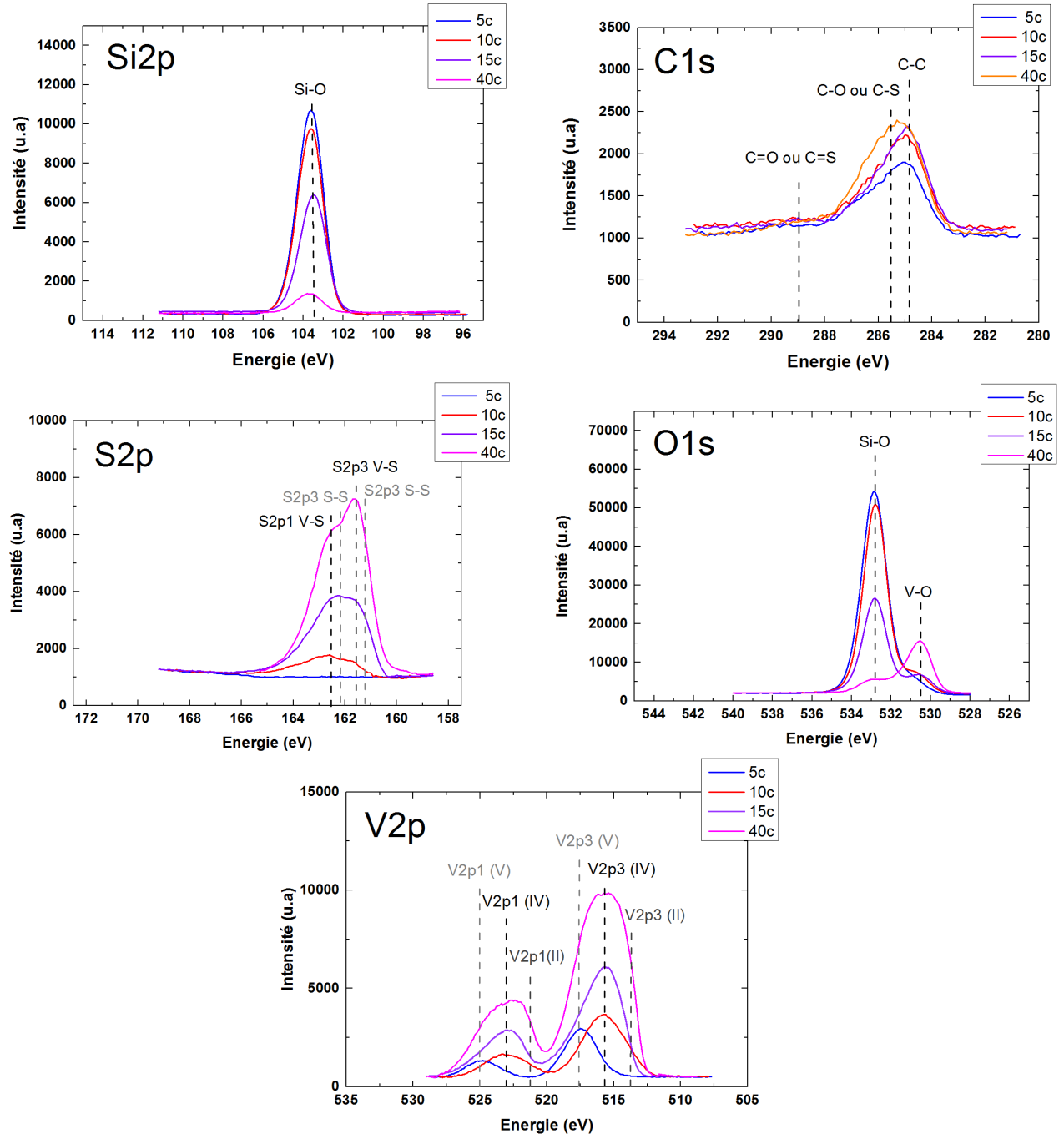


FIGURE 3.12 – Analyses XPS *quasi* in situ cycle par cycle du procédé ALD développé pour le dépôt de VS_2 sur substrat de silicium. Les pics présentés sont (a) $\text{C}1s$, (b) $\text{O}1s$, (c) $\text{V}2p$ et (d) $\text{Si}2p$.

Pour confirmer les observations faites par XPS qui montrent un retard à la nucléation d'environ 7 cycles des analyses complémentaires par XRR ont été effectuées. Pour ce faire, 4 plaques de 300 mm sur lesquelles le nombre de cycles varie entre 7, 10, 20 et 40 cycles sont analysées

(FIGURE 3.13).

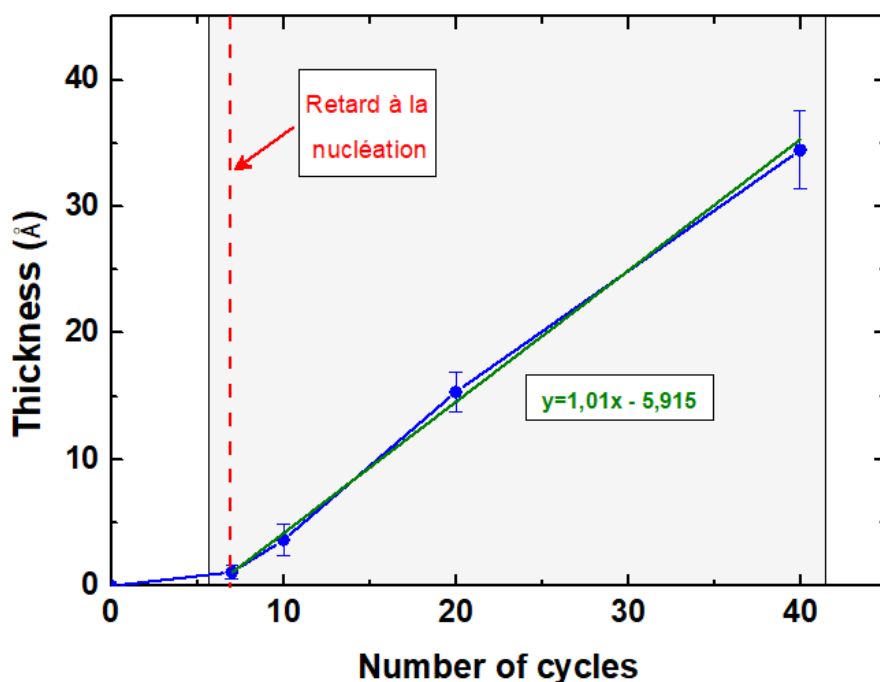


FIGURE 3.13 – Mesures par XRR en 9 points sur une plaque 300mm de l'épaisseur en fonction du nombre de cycle

Ces mesures XRR en FIGURE 3.13 montrent qu'il y a effectivement un retard à la nucléation d'environ 5 cycles. Cela confirme les résultats XPS précédemment obtenus qui montrent que le soufre ne parvient pas à se greffer avant 5 cycles. On peut, à partir de ces résultats, déterminer une vitesse de croissance de 1 Å/cycle pour le film de sulfure de vanadium sur SiO_2 à partir du 7ème cycle. En outre, ces résultats confirment l'uniformité des dépôts sur une plaque 300mm de SiO_2 puisque les valeurs max et min des 9 points mesurés en épaisseur sont très proches.

3.5 Mécanisme de croissance

A partir des précédentes résultats mettant en évidence la croissance du film de sulfure de vanadium sur un substrat de SiO_2 . Une hypothèse peut être effectuée sur les mécanismes réactionnels impliqués pour la croissance du film. Dans cette partie une hypothèse réactionnelle sera donc proposée pour chaque pulse de précurseur.

Durant le premier pulse de TEMAV, le mécanisme décrit en FIGURE 3.14 devrait se produire. Ce mécanisme de greffage est similaire à ce qui est décrit en littérature pour d'autres molécules sur de la silice telles que pour $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ ou pour $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$ [116] [8]. Comme c'était le cas avec les dépôts de VO_2 , l'adsorption du TEMAV à la surface de la silice n'est pas problématique.

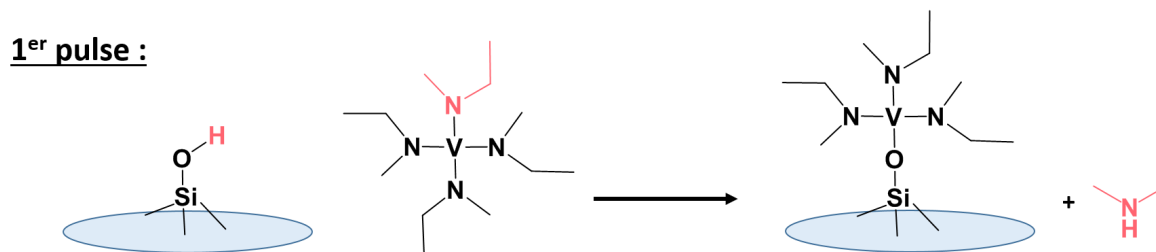


FIGURE 3.14 – Équation bilan proposée pour la réaction de greffage du TEMAV sur les silanols présents à la surface de la silice

Cependant les analyses précédentes démontrent que le coréactant, l'EDT, semble bloquer la croissance ; Il ne refonctionnalise pas la surface et ne permet pas au précurseur métallique de revenir se greffer. En effet, aucun film n'arrive à croître sans une étape de dihydrogène postérieure au pulse d'EDT. Dans la littérature, le mécanisme de réaction entre le $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$ et l'EDT à 50°C permet d'obtenir une espèce de surface ayant pour formule $\text{Si-O-Mo}(-\text{NMe}_2)(-\text{SC}_2\text{H}_4\text{SH})_2$ (FIGURE 3.15). Pour le molybdène (Mo) les groupements thiol présents sur l'EDT substituent seulement deux ligands amino.

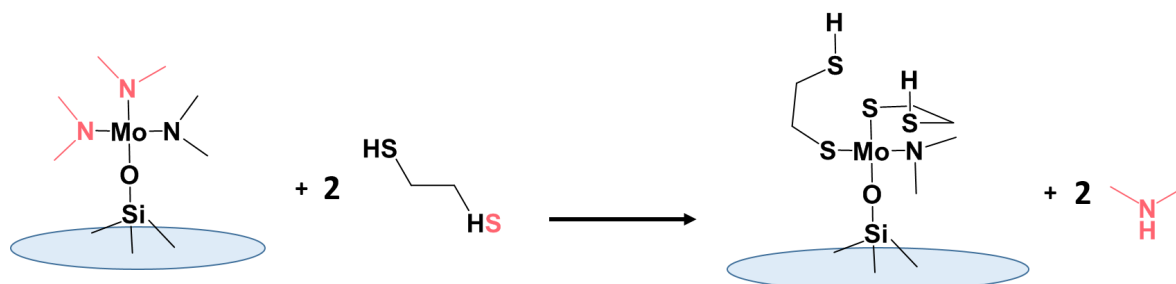


FIGURE 3.15 – Équation bilan présentée dans littérature pour la réaction du 1,2-éthanedithiol et le $\text{Si-O-Mo}(-\text{NMe}_2)_3$ [83]

Dans notre cas, les analyses XPS révèlent qu'aucun azote n'est présent dans notre film après dépôt. Ces observations convergent vers la formation d'une espèce de surface formée par la substitution de tous les ligands amino par la molécule d'EDT durant le second pulse, comme présenté dans la (FIGURE 3.16) :

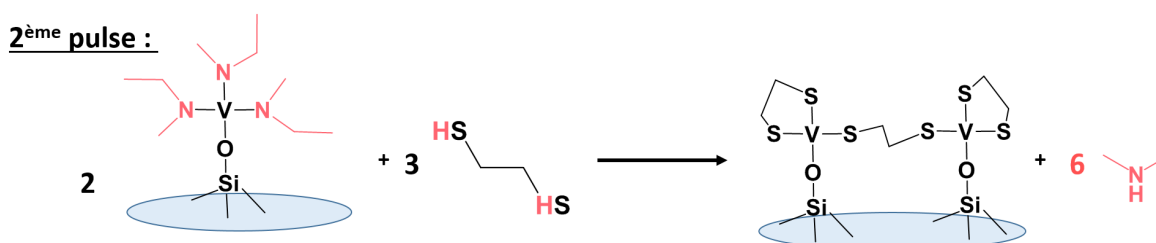


FIGURE 3.16 – Équation bilan proposée pour la réaction du 1,2-éthanedithiol et le $\text{Si-O-V}(-\text{NMeEt})_3$ à 50°C

En revanche, dans notre cas, la température de dépôt est équivalente à 150°C - 200°C . Or, au dessus de 130°C il a été prouvé par des analyses par spectroscopie infrarouge pour la molécule

d'EDT qu'il y a un clivage des liaisons C-S conduisant à la libération d'éthylène [83]. La décomposition des ligands 1,2 ethanedithiolate conduit à la formation de liaisons μ_2 -S₂. D'après la littérature celles-ci se réarrangent spontanément entre 100 et 200°C pour former des liaisons μ_2 -S et du soufre élémentaire [117] (FIGURE 3.17).

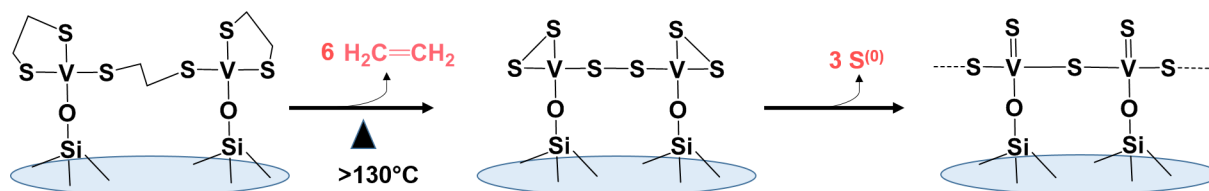


FIGURE 3.17 – Mécanisme proposé pour la décomposition thermique des ligands conduisant à la libération d'éthylène dans un premier temps et de soufre élémentaire dans un second [117]

Ces mécanismes réactionnels restent à confirmer par des analyses complémentaires mais permettent d'expliquer pourquoi la molécule d'EDT bloque la croissance. En effet, on remarque en FIGURE 3.17 qu'aucun ligand SH n'est disponible pour réagir avec le TEMAV. Cette hypothèse valide l'importance du pulse de dihydrogène après le pulse EDT qui permet de refonctionnaliser la surface selon la réaction décrite en FIGURE 3.18.

3^{ème} pulse :

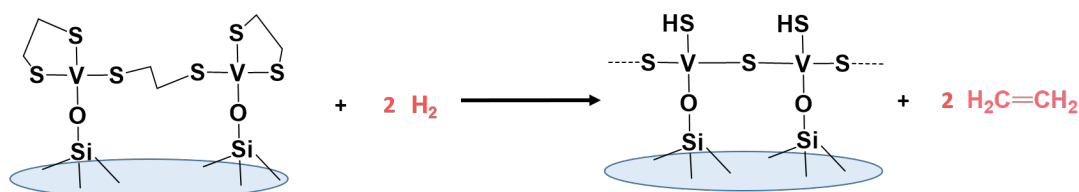


FIGURE 3.18 – Équation bilan proposée pour la réaction avec le dihydrogène lors du troisième pulse permettant la refonctionnalisation de la surface

3.6 Etude de l'uniformité et de l'état de surface des dépôts sur une plaque de 300mm

Pour les applications visées en micro-électronique, il est important de s'intéresser à l'uniformité et à l'état de surface des dépôts. Pour ce faire, un dépôt de 41 supercycles est réalisé sur une plaque 300mm de silicium avec un oxyde de 100nm.

A partir de cette plaque, des mesures XRR en 9 points ont été effectuées. Les coordonnées des 9 points sur la plaque en mm par rapport au centre sont : (0 ; 57,5) (-57,5 ; 0) (0 ; -57,5) (57,5 ; 0) (0 ; 115) (-115 ; 0) (0 ; -115) (115 ; 0) (0 ; 0). Les résultats présentés en FIGURE 3.19 montrent la variation d'épaisseur de la surface. Au centre de la plaque, on trouve une épaisseur plus élevée. Ce défaut d'uniformité provient certainement de la configuration de l'équipement du dépôt car on obtenait un résultats similaire pour le dépôt de VO₂. Toutefois, la variation d'épaisseur sur toute la plaque reste très faible puisque on a au maximum 0.5 nm de différence sur toute la plaque, soit un défaut d'uniformité de l'ordre de 1%. La géométrie du réacteur peut être responsable de cette légère variation d'épaisseur. Ce résultat est très prometteur et confirme l'obtention d'un dépôt uniforme sur une plaque de 300mm.

Un échantillon de cette plaque est analysé par Atomic Force Microscopie (AFM) afin d'avoir une idée sur l'état de surface de l'échantillon. Les mesures présentées FIGURE 3.20 montrent

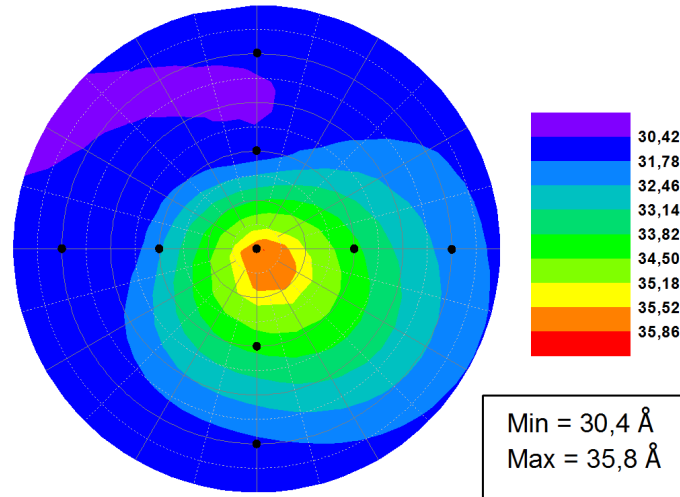


FIGURE 3.19 – Mesures d'épaisseur par XRR 9 points effectuées sur un dépôt de VS_2 sur une plaque de 300mm

l'obtention d'un film de très faible rugosité. De ce fait, le paramètre R_q qui se réfère à la rugosité moyenne quadratique de la surface de l'échantillon reste très faible ($R_q=0.3\text{nm}$) en comparaison à l'épaisseur du dépôt qui est de 3.2 nm.

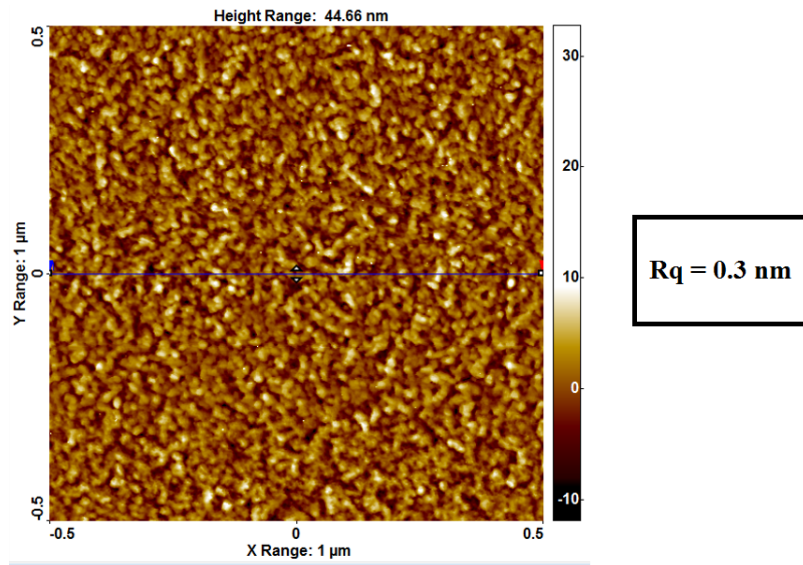


FIGURE 3.20 – Mesures AFM effectuées sur un dépôt de VS_2 sur une plaque de 300mm

En conclusion, cette partie nous a permis de constater la faible rugosité et la bonne uniformité du dépôt sur une plaque de 300mm. Ces résultats sont prometteurs pour trouver une application en micro-électronique.

3.7 Étude de l'impact de la température de dépôt par XPS

Pour déterminer la température de dépôt idéale pour ce film, nous avons effectué des analyses XPS quasi insitu. Pour ce faire, quatre plaques ont été réalisées à différentes températures : 150°C, 200°C, 250°C et 350°C. Les quatre dépôts réalisés comportent 15 cycles ALD, et sont effectués sur des substrats de silicium comportant 100 nm d'oxyde thermique.

A partir d'un scan sur une large gamme en énergie que l'on appelle plus communément "survey", les éléments chimiques présents dans la surface du film peuvent être identifiés. Les régions correspondant aux niveaux de coeur de ces éléments sont par la suite analysées plus précisément. C'est le cas pour $C1s$, $N1s$, $V2p$, $Si2p$, $O1s$, et $S2p$. Ces résultats sont présentés dans la FIGURE 3.21. La région $N1s$ n'est pas représentée dans cette figure en raison de l'intensité du signal qui demeure extrêmement faible pour toutes les températures. Ce qui signifie qu'il y a très peu d'azote dans le film. Ceci est la signature d'une bonne décomposition du précurseur métallique le TEMAV et de la bonne désorption des ligands amines $-N(C_3H_7)$ du TEMAV. Ce résultat vient confirmer le mécanisme de greffage du précurseur métallique sur l'oxyde de silicium présenté en FIGURE 3.14.

Sur le pic $Si2p$, une contribution correspondante aux liaisons Si-O est extraite. On constate que plus la température du dépôt augmente, plus l'intensité du pic de Si-O diminue, ce qui signifie que le film est de plus en plus épais avec l'augmentation de la température. Ces observations sont en accord avec les résultats de la précédente partie qui montrent que la vitesse de croissance du film augmente avec la température.

Sur le pic $C1s$, trois contributions sont extraites, celles-ci correspondent aux liaisons C-C, C-O et C-S, et C=O et C=S. En raison de l'électronégativité qui est assez proche entre l'oxygène et le soufre, les liaisons C-O et C-S sont difficiles à différencier. Toutefois, on constate que plus la température augmente, plus le taux de contamination en carbone est important dans le film.

Si l'on s'intéresse à l'orbitale atomique $S2p$, on observe que plus la température augmente, plus l'intensité correspondante aux liaisons V-S et S-S est importante. On notera également l'absence de signal lorsque la température de dépôt est de 150°C . Ceci confirme l'hypothèse qui montre que la croissance du film est impossible à cette température car la refunctionalisation de la surface n'est pas efficace.

Deux contributions sont également observées sur le spectre $O1s$ avec la présence des liaisons O-Si et O-V. Le pic correspondant à la liaison V-O montre que la contamination liée à l'oxygène dans le film augmente avec la température. Cette contamination oxygène provient de notre réacteur de dépôt car toutes les mesures ont été effectuées sans remise à l'air.

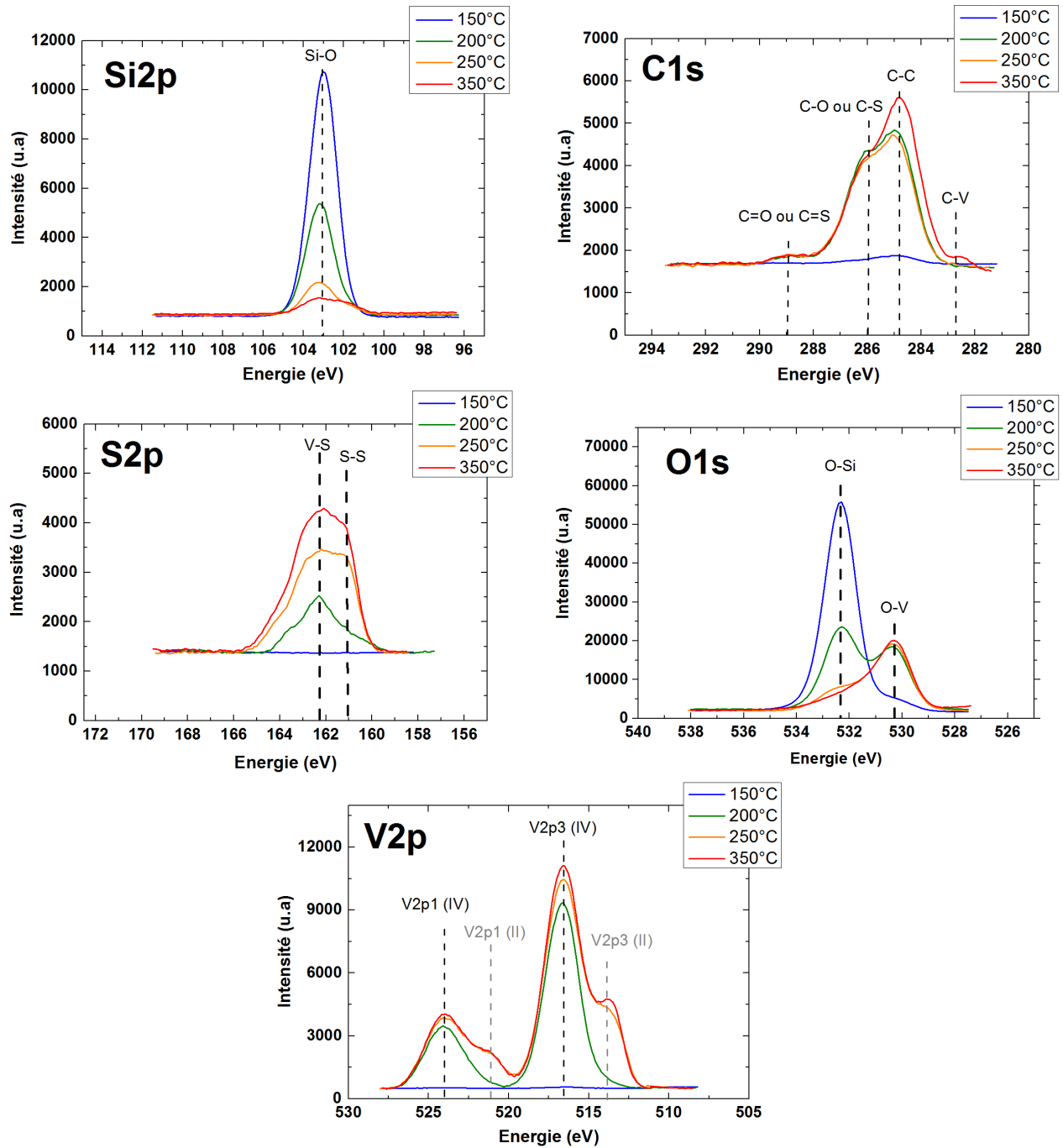


FIGURE 3.21 – Analyses XPS quasi in situ cycle par cycle du procédé ALD développé pour le dépôt de VS_2 sur substrat d'oxyde de silicium.

Le dernier spectre correspondant à $\text{V}2p$ présente deux contributions attribuées à deux degrés d'oxydation différents du vanadium. Quand on augmente la température au dessus de 200°C, on constate l'apparition d'un degré d'oxydation II du vanadium. Or, l'objectif principal de la synthèse de VS_2 est d'utiliser le précurseur du TEMAV et de maintenir son degré d'oxydation IV tout au long de la synthèse.

En conclusion, ces analyses montrent que l'augmentation de la température supérieure à 200°C augmente le taux de contamination carbone et la formation de carbure de vanadium et surtout modifie le degré d'oxydation du vanadium. La température de dépôt sélectionnée pour la suite de l'étude est donc de 200°C.

3.8 Diminution du temps de dépôt par utilisation d'un plasma

3.8.1 Contexte et méthodologie

Un des points limitants dans la synthèse du film de sulfure de vanadium est la vitesse de dépôt qui reste très faible, notamment à cause de l'exposition en dihydrogène nécessaire à la fonctionnalisation de la surface. L'utilisation d'un plasma peut permettre d'accélérer la réaction et de diminuer la température de dépôt. Le développement d'un dépôt de sulfure de vanadium en mode PEALD dans l'équipement AltaCVD300 est décrit dans cette partie. La méthode de dépôt est de type Plasma Enhanced ALD (PEALD) ou ALD assistée plasma lorsque une étape durant laquelle un gaz réactif est introduit dans la chambre de dépôt et complété par une étape d'activation plasma.

Dans notre cas, la méthode PEALD est étudiée pour obtenir des films de sulfure de vanadium en utilisant un plasma H_2 réactif. Le plasma permet la dissociation de H_2 en radicaux H^* réactifs. Il est utilisé en remplacement du pulse d'hydrogène utilisé lors de la synthèse par ALD thermique. Pour obtenir un plasma à la fois stable et uniforme, plusieurs paramètres sont à prendre en compte tels que la puissance RF du générateur, la pression de la chambre, le type de gaz et le ratio des gaz utilisés si on utilise un mélange de gaz.

Dans le cadre de cette étude, le plasma utilisé est un mélange de gaz H_2/Ar de 250sccm/2500sccm équivalent à un ratio de 1/10. La pression de la chambre est fixe à 2 Torr. Le plasma de la chambre est capacitif, il est donc directement au contact du substrat dans la chambre. Pour ne pas dégrader le film et limiter le bombardement ionique sur le film, la puissance plasma doit être la plus faible possible. Dans notre équipement, la plus faible valeur garantissant une décharge électrique stable est de 75W. Le temps de pulse plasma est fixé à 10 secondes, ce qui permet d'avoir un gain de temps notable par rapport à un cycle d'ALD thermique. La température de dépôt est diminuée à $150^\circ C$.

Deux cycles différents de PEALD sont étudiés pour la synthèse d'un sulfure de vanadium :

- Pour le premier cycle ALD étudié, le pulse de plasma hydrogène est introduit après le pulse de TEMAV et sa purge argon correspondante (FIGURE 3.22). L'objectif de ce cycle et l'hypothèse avancée consiste à induire la formation de ligand de type V-H en lieu et place des groupes amino, qui faciliteront dans un second temps l'échange de ligands avec l'EDT. Ce cycle sera appelé "type 1".

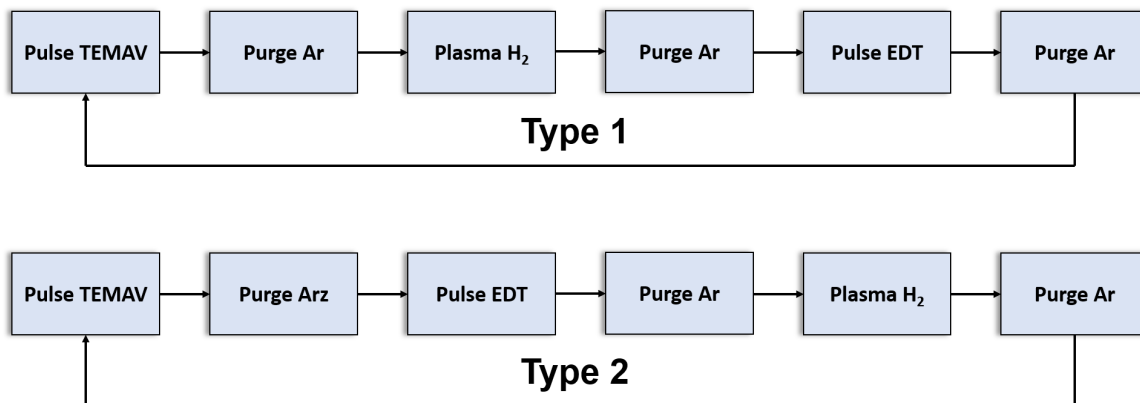


FIGURE 3.22 – Présentation des différents cycles (PE)ALD utilisés lors de cette étude

- Le second cycle ALD est présenté dans la FIGURE 3.22. Dans ce premier cas, le pulse de 300s d'hydrogène est remplacé par un plasma de 10s d' H_2 . L'objectif est d'utiliser le

plasma pour refunctionaliser la surface après le pulse d'EDT. Pour la suite on l'appellera "type 2".

3.8.2 Impact du plasma sur la croissance du dépôt

Trois échantillons sont réalisés sur de silice de 100nm :

- Le premier comporte 15 cycles PEALD de type 1 à 150°C.
- Le second, 15 cycles PEALD de type 2 à 150°C.
- le dernier, 15 cycles de référence par ALD thermique à 200°C.

Ces trois plaques sont tout d'abord analysées par XRR. Les résultats obtenus après modélisation sont résumés dans le tableau 4.2.

Mode de dépôt	Épaisseur mesurée(nm)	Densité (g/cm ³)	Rugosité (nm)
PEALD type 1	1.7	4.2	0.2
PEALD type 2	0.1	2.1	0.3
ALD thermique	1.4	3.8	0.2

Tableau 3.2 – Résultats obtenus après modélisation des spectres XRR effectués sur trois méthode de synthèses différentes de VS₂

Pour la méthode de synthèse par PEALD de type 2, une épaisseur de film quasiment nulle est obtenue, ce qui signifie que le film n'a pas réussi à croître. Contrairement aux deux autres modes de synthèse dans lequel on observe une épaisseur de dépôt correspondante au résultat attendu (aux alentours de 1.5 nm pour 15 cycles). La non croissance du dépôt par PEALD de type 2 peut s'expliquer, par similarité avec les dépôts par ALD thermique, par le fait qu'il est nécessaire de refunctionaliser la surface après le pulse EDT pour permettre au TEMAV de se greffer à la surface et ainsi de commencer un nouveau cycle. Pour le dépôt PEALD de type 1, malgré une augmentation de la densité (3.8 - 4.2 g/cm³) de fortes ressemblances vis à vis de l'épaisseur et de la rugosité sont obtenues ce qui laisse penser que la synthèse d'un sulfure de vanadium par PEALD semble fonctionner.

Pour confirmer cette hypothèse, des analyses complémentaires par XPS quasi in-situ sont réalisées. Les résultats de cette expérience sont présentés en FIGURE 3.23.

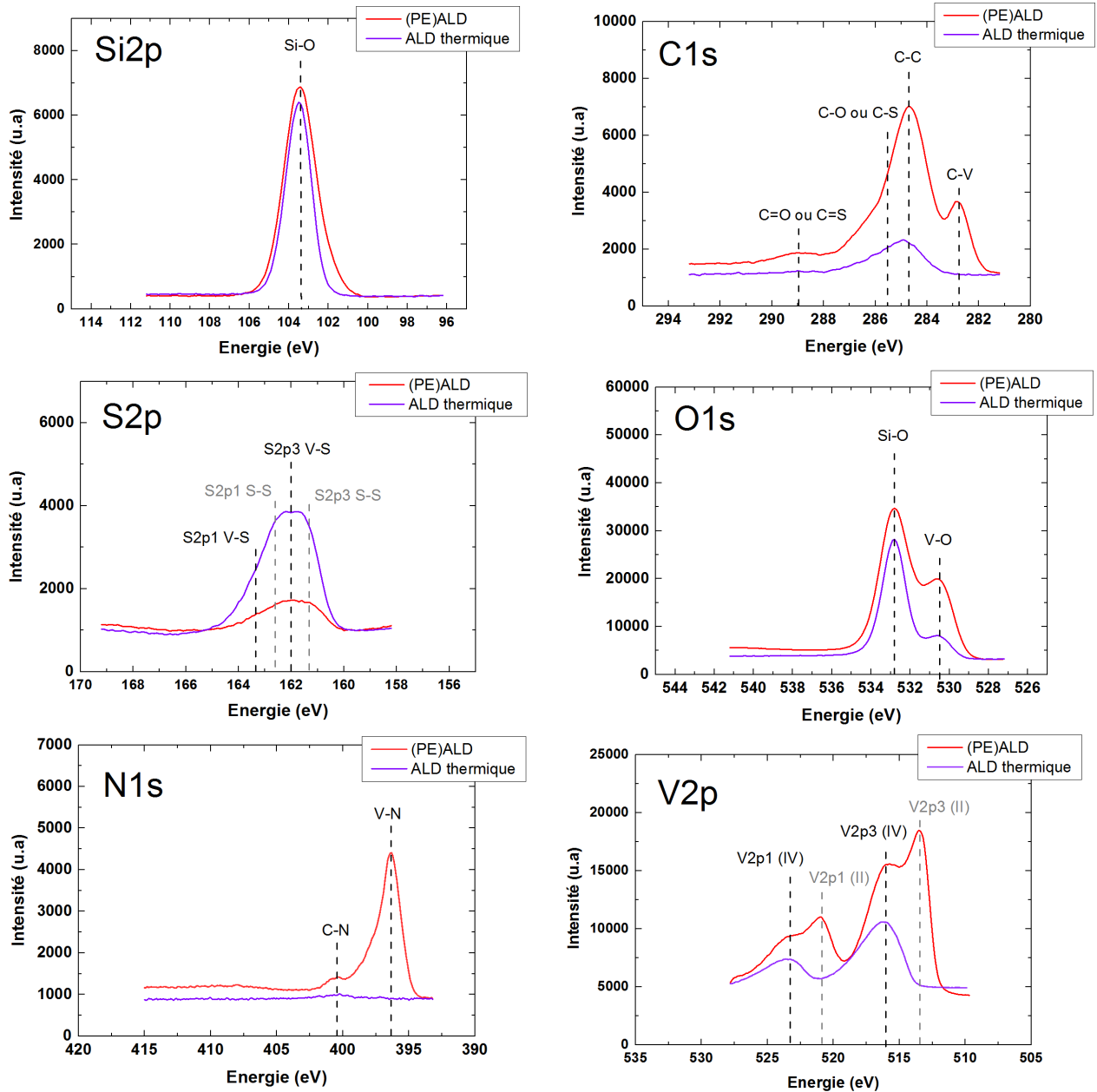


FIGURE 3.23 – Analyses XPS du procédé ALD développé pour le dépôt de VS_2 avec et sans plasma. Les pics présentés sont (a) $\text{C}1s$, (b) $\text{O}1s$, (c) $\text{V}2p$ et (d) $\text{Si}2p$.

Dans un premier temps, on s'intéresse au pic $\text{Si}2p$. On remarque que pour les deux méthodes de dépôt, l'intensité relative correspondante au lien Si-O du substrat sont proches. Ce qui confirme les mesures XRR précédentes qui montrent que l'épaisseur de VS_2 varie peu selon le mode de synthèse utilisé.

L'observation du pic $\text{C}1s$ montre une forte augmentation de la quantité de carbone dans le film quand on active le plasma. On observe même une nouvelle composante correspondant aux carbures de vanadium (liaisons C-V) qui apparaît dans le spectre avec l'utilisation du plasma.

Pour la région du soufre $\text{S}2p$ et de l'azote $\text{N}1s$, on observe tout d'abord que la quantité de soufre est beaucoup plus faible dans le film déposé par PEALD que dans le film déposé par ALD thermique. Cependant, on observe l'apparition de liaisons V-N pour le film PEALD. L'azote présent dans le film provient des ligands du TEMAV qui n'arrive pas à se substituer pour former des liaisons V-S . Ces liaisons nitrurées se retrouvent dans le spectre du vanadium $\text{V}2p$

dans lequel on observe l'apparition de la composante V(II) attribuée principalement aux liaisons V-N. La composante de vanadium IV est aussi présente dans le spectre mais comme on a pu le voir précédemment, elle correspond dans ce cas principalement à l'oxydation du vanadium qui est beaucoup plus importante. Toutes ces interprétations sont confirmées par les compositions déterminées par modélisation des spectres XPS dans le tableau suivant :

Liaisons	PEALD (% atomique)	ALD thermique (% atomique)
C1s C-C	10.54	8.61
C1s C-O et C-S	2.32	7.66
C1s C=O ou C=S	0.76	1.20
C1s C-V	4.42	NM
Si2p Si-O	15.41	18.36
O1s O-Si	28.91	34.50
O1s O-V	11.89	11.12
S2p V-S	1.85	12.77
S2p S-S	0.12	3.75
V2p IV	3.22	8.35
V2p II	7.62	2.87
N1s C-N	1.3	NM
N1s V-N	10.34	NM

Tableau 3.3 – Tableau présentant les compositions obtenues par modélisation des spectres XPS pour deux méthode de dépôt différentes ; NM=Non mesuré en XPS car le signal était trop faible

A partir des pourcentages atomiques, on observe qu'il y a finalement très peu de soufre (<2%) et beaucoup d'azote (>10%) dans le film pour un dépôt obtenu par (PE)ALD. L'utilisation du plasma conduit à la formation préférentielle de liaisons V-N. Ces liaisons V-N bloquent la réaction avec l'EDT. Elle ne permet pas de substituer les liaisons V-N par des liaisons V-S-H. Le plasma n'est donc pas la bonne solution pour réduire le temps de dépôt.

Pour toutes les études qui vont suivre dans le prochain chapitre, un mode de dépôt par ALD thermique sera utilisé.

3.9 Étude de l'impact de la remise à l'air

Afin d'évaluer la stabilité dans le temps du film mince de sulfure de vanadium, nous avons suivi son évolution après remise à l'air par le biais de caractérisations XRR, XPS et TEM (Microscopie en Transmission).

Des analyses par réflectométrie sont effectuées après différents temps de remise à l'air, sur un échantillon de 40 cycles déposés sur 100nm de silice. On constate, en premier lieu, sur la FIGURE 3.24, la présence d'une couche d'oxyde de vanadium (VOx) à la surface de l'échantillon après seulement 30 minutes d'exposition à l'air. Après ce court temps de remise à l'air, le film de 4,3 nm est composé d'une couche d'oxyde de vanadium de 1,1nm. Cette couche d'oxyde de vanadium devient de plus en plus grande en fonction du temps de remise à l'air. Après environ 22h à l'air, la couche d'oxyde de vanadium a substitué environ 70% du film de sulfure de vanadium. Avec seulement quatre points sur cette courbe, il est difficile d'évaluer à partir de combien de temps la couche d'oxyde de vanadium substituera totalement la couche de sulfure de

vanadium. Cependant, l'analyse des propriétés électriques qui sera abordée plus en détail dans le prochain chapitre, a montré la présence d'un film de sulfure de vanadium. Ces résultats semblent donc indiquer une stabilisation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de vanadium après un temps de remise à l'air important. On constate également une augmentation de l'épaisseur globale du film après 22h à l'air, celle-ci à augmenter de 5Å. Cette augmentation peut s'expliquer par la densité de l'oxyde de vanadium qui est moins importante que celle de son homologue sulfuré.

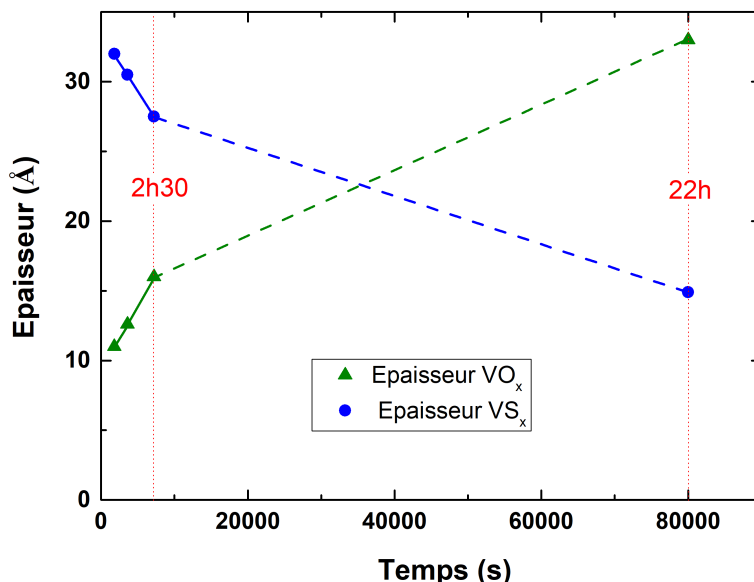


FIGURE 3.24 – Analyse XRR d'un film de 4,3nm remis à l'air et analysé après 30 min, 60min, 150min et 22h

Pour valider la présence de cette couche d'oxyde de vanadium à la surface, des analyses par microscopie en transmission sont réalisées sur un dépôt de 80 cycles sur un substrat de 100nm de silice. Après remise à l'air pendant environ trente minutes, l'échantillon est stocké dans une boîte à gant sous Argon. La FIGURE 3.24, présente l'image obtenue suite à l'analyse de cet échantillon. On note une épaisseur de 2,10nm d'oxyde de vanadium pour une épaisseur globale d'échantillon d'environ 8nm. On remarque aussi la bonne continuité et l'aspect amorphe du film après dépôt à 200°C.

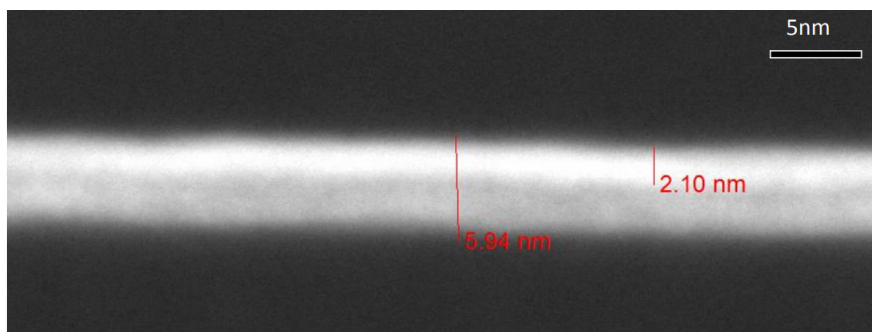


FIGURE 3.25 – Image TEM d'un film de sulfure de vanadium après remise à l'air

A partir de la sonde EDX présente sur l'équipement TEM il est possible de déterminer l'ensemble des éléments présents dans le film et de suivre leur évolution en profondeur.

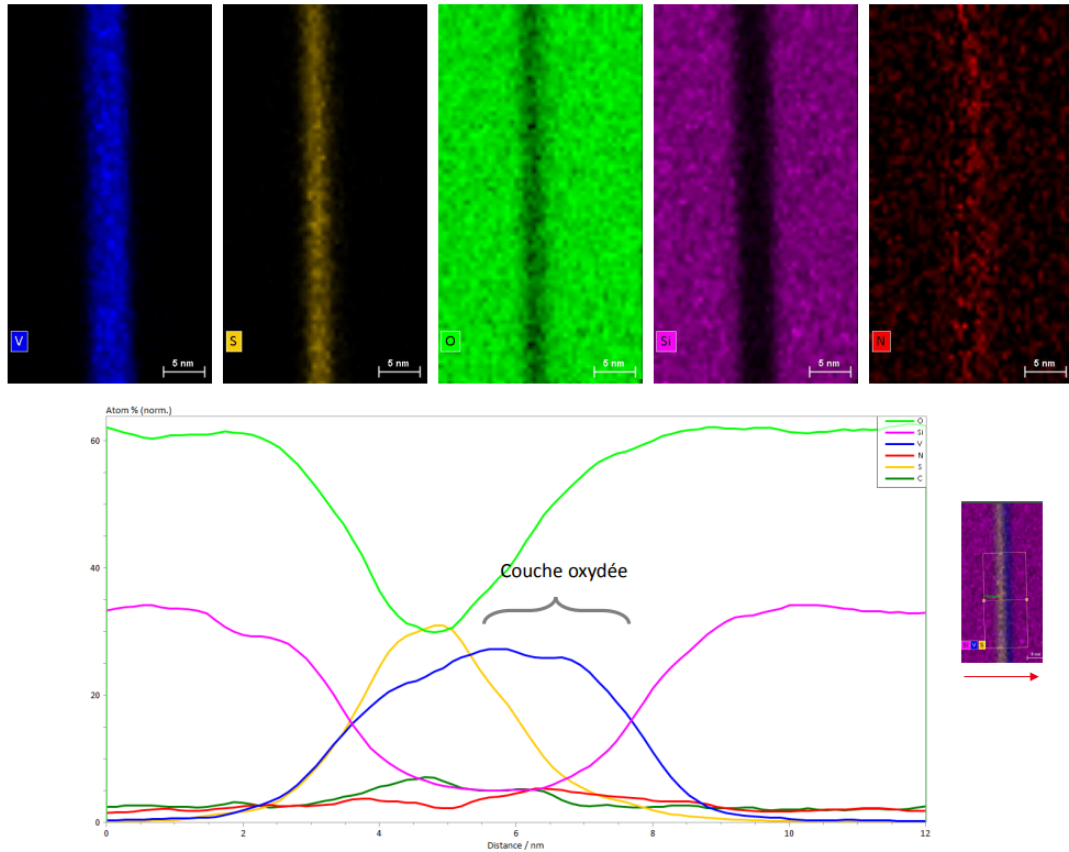


FIGURE 3.26 – Analyse TEM-EDX effectuée sur un film de 8nm de sulfure de vanadium sur un substrat de 100nm de silice

Dans un premier temps, les analyses en FIGURE 3.26 dévoilent la présence d'une faible contamination carbone et azote dans le film ($<5\%$). Ces analyses confirment dans un second temps la stoechiométrie du film déposé. A partir des pourcentages atomiques, on obtient un film de $VS_{1.1}O_{1.1}$. Malgré une légère augmentation du taux d'oxygène, le film de sulfure de vanadium ne semble pas être dégradé par la remise à l'air.

Pour confirmer cette stabilité du film présent sous la couche d'oxyde, après remise à l'air, des mesures XPS sont réalisées à partir d'un échantillon de 40 cycles sur un substrat de silice de 100nm. Cet échantillon est analysé avant et après remise à l'air pendant 5 minutes.

On note tout d'abord dans la région $Si2p$ une légère diminution du signal correspondant à l'augmentation de l'épaisseur du film après remise à l'air. Ce résultat est cohérent avec l'analyse XRR précédente.

Pour la région $C1s$ et $O1s$, la remise à l'air induit une augmentation de la contamination carbone et oxygène dans le film. La contribution des liaisons $C-O$ augmente principalement après remise à l'air. Dans la région $V2p$, les contributions restent similaires avant et après remise à l'air. La faible diminution de l'intensité correspondant au vanadium est difficile à expliquer avec cette seule analyse. Cependant on observe dans la région $S2p$, une diminution du signal après remise à l'air. Ces analyses révèlent donc une substitution de liaisons $V-S$ par des liaisons $V-O$. Ces résultats sont en accord avec les précédentes mesures qui montrent une substitution progressive des liaisons $V-S$ avec le temps de remise à l'air. Ce phénomène est visible très rapidement.

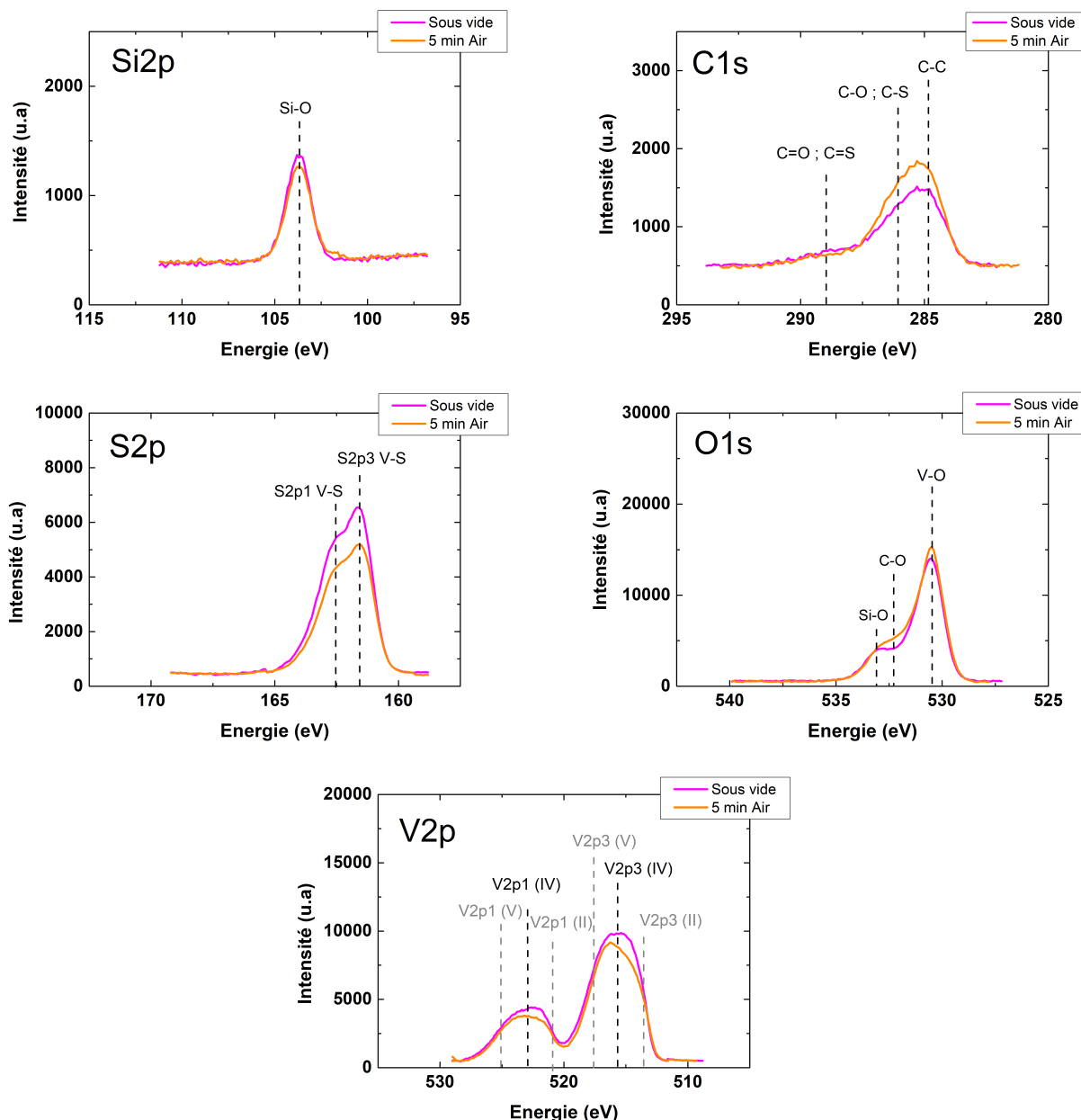


FIGURE 3.27 – Analyses XPS quasi in situ cycle avant et après remise à l'air pendant 5 min sur substrat de silicium. Les pics présentés sont (a) Si2p, (b) C1s, (c) S2p, (d) O1s, et (e) V2p

3.10 Conclusion du chapitre 3

Au cours de cette étude, un dépôt de sulfure de vanadium a été mis au point. Pour ce procédé de dépôt aucune fenêtre ALD n'a pu être obtenue à cause de la refunctionalisation de la surface qui ne peut s'effectuer en dessous de 150°C et de la décomposition du précurseur qui apparaît pour une température de 175°C.

Une température de dépôt optimum a ainsi pu être définie à 200°C car elle permet d'obtenir une faible contamination du film tout en maintenant une vitesse de dépôt assez élevée. A cette température, les analyses par XPS ont permis de révéler la stœchiométrie pour le film qui est équivalente à $VS_{1.1}O$. Une contamination forte en oxygène est obtenue, cette dernière semble provenir d'une contamination des précurseurs. Cependant, la contamination carbonée et azotée reste très faible ce qui montre la bonne décomposition de la molécule de TEMAV.

Plusieurs résultats obtenus tels qu'une bonne conformité, une faible rugosité sur toute la plaque de 300mm sont prometteurs pour des applications en micro-électronique.

Un autre inconvénient concerne le temps de dépôt qui demeure très important ($>5\text{min/cycle}$). Durant la dernière étude de ce chapitre on a pu constater que l'utilisation d'un plasma de dihydrogène ne permettait pas de remplacer l'étape de pulse de dihydrogène car elle détériore le film. Des études complémentaires, comme la variation du pourcentage de dihydrogène dans le plasma, ou l'utilisation d'un plasma à plus haute température pourrait permettre d'obtenir un gain de temps important.

Industriellement, ces résultats ne présentent pas de blocage particulier car il existe de grands réacteurs CVD qui permettent d'effectuer des dépôts sur un grand nombre de plaque simultanément.

Pour la suite de l'étude, les propriétés physiques du film obtenu après dépôt seront étudiés pour évaluer son potentiel en micro-électronique.

Chapitre 4

Propriétés physiques et électriques du VS_x déposé par CVD cyclé

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, le procédé et les mécanismes de dépôt ont permis de déterminer un point de fonctionnement satisfaisant pour la synthèse d'un film de sulfure de vanadium. A partir de cette méthode fiable et industrialisable, les caractéristiques optiques et électriques du matériau sont étudiées dans ce chapitre. Ces mesures permettront dans un premier temps d'évaluer le potentiel de ce film pour des applications en micro-électronique et dans un second temps de déterminer plus précisément les dispositifs dans lesquels ces films pourraient être intégrés.

Dans une première partie, un inventaire des propriétés optiques et électroniques des films de sulfure de vanadium de référence est réalisé. Comme présenté dans la littérature dans le chapitre 1, plusieurs paramètres comme l'épaisseur des dépôts ou le vieillissement des films après remise à l'air peuvent avoir une influence directe sur les caractéristiques électroniques du film, sont seront étudiés dans ce chapitre.

Dans un second temps, l'objectif est de trouver les paramètres de recuit permettant la stabilisation de la phase cristalline de VS_2 . L'influence de l'atmosphère et de la température de recuit sur les propriétés physico-chimiques des films sont déterminées.

Pour finir, un bilan de toutes les propriétés du film est effectué et comparé avec d'autres matériaux pour déterminer les applications en microélectronique dans lesquelles on pourrait envisager son intégration.

4.2 Études des propriétés optiques et électroniques du film de référence

4.2.1 Contexte et méthodologie

Comme présenté dans le chapitre 1, les propriétés électriques varient selon la structure des sulfures de vanadium. On constate par exemple, à travers les résultats présentés dans le chapitre 1 que deux comportements peuvent être obtenus dans le cas de VS_2 , un comportement semi-métallique correspondant à 2H- VS_2 et un comportement métallique pour 1T- VS_2 . Contrairement aux autres méthodes de synthèse utilisées jusqu'à présent, pour stabiliser un film de VS_2 , le dépôt est dans notre cas effectué à basse température : 200°C . A cette température les résultats TEM en Figure 3.26 dans le chapitre 3, nous montre que le film déposé est amorphe.

L'objectif de cette partie est de déterminer les propriétés optiques et électroniques du film obtenues après dépôt.

Pour ce faire, un dépôt de 90 cycles est effectué. Selon la méthode d'analyse différents substrats sont utilisés :

- Un substrat avec 100 nm d'oxyde thermique de silicium (SiO_2) sur du Si,
- Un substrat avec de l'oxyde natif de Silicium de quelques Angström sur du silicium,
- Un substrat en verre de borosilicate, transparent dans le domaine du visible.

Les résultats XRR révèlent pour le film obtenu, une épaisseur approximative de 8nm, une densité qui varie entre $3.7\text{-}3.9 \text{ g/cm}^3$ et une rugosité inférieure à 1nm sur ces trois substrats.

4.2.2 Étude de la résistivité en fonction de la température

Différentes simulations atomistiques prédisent une transition résistive, pour une structure sous forme cristallisée du VS_2 , qui peut se produire aux alentours de 220°C [18]. Bien que notre film soit amorphe nous avons voulu vérifier l'existence d'une telle transition. Nous avons ainsi effectué des mesures de résistivité quatre pointes sur le film de référence déposé sur 100 nm SiO_2/Si . Après dépôt et 30 minutes de remise à l'air, l'échantillon est déposé sur un chauffe-substrat contrôlé en température. La mesure de résistivité est réalisée tous les 0.1°C . Les résultats obtenus sont présentés en FIGURE 4.1.

A température ambiante une résistivité équivalente à $940\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ est mesurée. Cette faible résistivité indique un caractère métallique du film. Cette résistivité est du même ordre de grandeur que celle présentée dans la littérature sur un cristal de VS_2 de 42,3 nm obtenue par CVD ($300\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$) [19]. Si l'on compare avec d'autres échantillons de VS_2 synthétisés par voie hydrothermale, la résistivité de notre film est trois fois inférieure. Ce qui indique la haute qualité du film. De plus, le faible écart de résistivité entre les 9 points mesurés à température ambiante sur la plaque de 300mm nous permet de confirmer la bonne uniformité du film.

Cependant, contrairement aux simulations présentées dans la littérature pour le disulfure de vanadium, aucune transition n'est observée pour ce film de sulfure de vanadium entre 25°C et 270°C . La résistivité reste sensiblement constante jusqu'à 270°C . A partir de cette température, on constate une forte augmentation de la résistivité liée à l'oxydation de la couche par l'oxygène présent dans l'air.

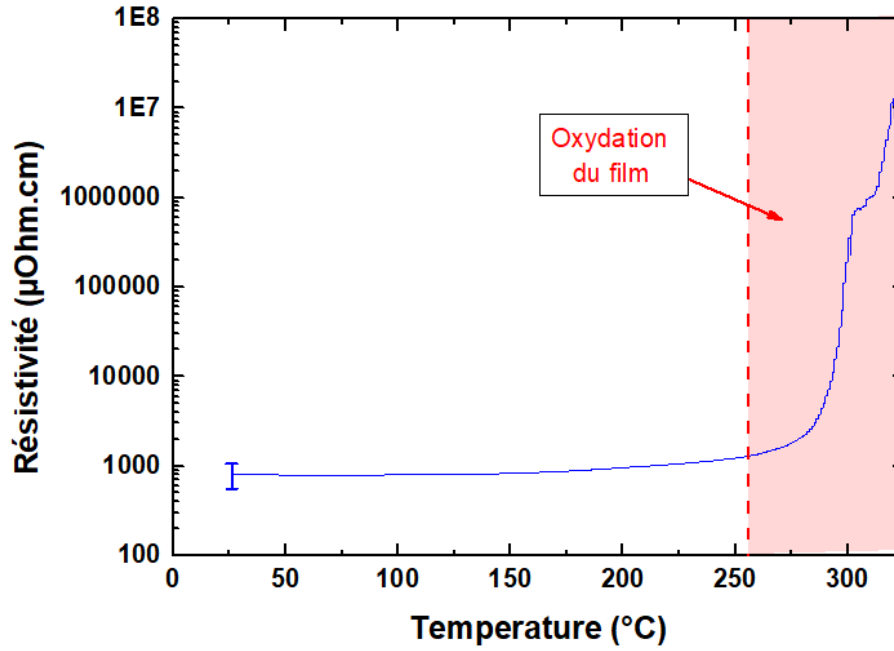


FIGURE 4.1 – Mesure de résistivité quatre pointes en température effectuée sur un film de 8 nm sur 100 nm SiO₂/Si

4.2.3 Détermination du travail de sortie

Le travail de sortie d'un matériau est une donnée importante en micro-électronique. Elle permet de déterminer le type de transfert des charges entre deux matériaux afin d'étudier la façon dont on peut contrôler le passage et la concentration des charges.

On peut définir le travail de sortie d'un métal comme l'énergie minimale nécessaire pour apporter un électron du niveau de Fermi jusqu'au vide. On le note $e\phi_m$ pour un métal et $e\phi_{sc}$ pour un semiconducteur. Quand un métal est couplé à un autre matériau semi-conducteur ou isolant, la structure des bandes d'énergie à l'interface est conditionnée par la différence entre les travaux de sorties des deux matériaux : $E_b = e\phi_m - e\phi_{sc}$. Pour un semi-conducteur le travail de sortie dépend du dopage, c'est pour cela qu'on utilise plus fréquemment l'affinité électronique $e\chi_{sc}$ qui correspond à l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour l'amener de la bande de conduction jusqu'au niveau du vide : $E_b = e\phi_m - e\chi_{sc}$. Le schéma en FIGURE 4.2, représente les bandes d'un métal et d'un semiconducteur ainsi que les différents paramètres présentés précédemment (travail de sortie, affinité électronique).

Lors de la mise en contact des deux matériaux, on observe un alignement des niveaux de Fermi qui entraîne une courbure des bandes à l'interface. Selon les travaux de sortie, ils existent différents régimes de contact (définis en Annexe C) qui favorisent ou non le passage du courant.

Pour déterminer le travail de sortie du film de sulfure de vanadium, l'échantillon est analysé par Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM). Le principe de cette méthode de caractérisation est décrit plus précisément en Annexe B.8. Cette méthode permet de mesurer une différence de travail de sortie entre le matériau étudié et une pointe AFM, qu'il s'agit d'étalonner avant toute mesure. Il est important également de se placer toujours dans les mêmes conditions environnementales ; pour cette raison, l'AFM et les échantillons sont placés dans une enceinte sous flux d'azote avant de commencer les mesures. Il est important de noter que cette technique permet de mesurer le travail de sortie en surface de l'échantillon et non en volume. Ainsi la valeur extraite dépend de l'état d'oxydation de la surface. Le protocole de mesure utilise deux échantillons de référence en aluminium et ruthénium. Il consiste en cinq étapes bien distinctes représenté dans la FIGURE 4.3 :

1. Mesure de la différence de potentiel entre la pointe et la référence d'aluminium. On connaît

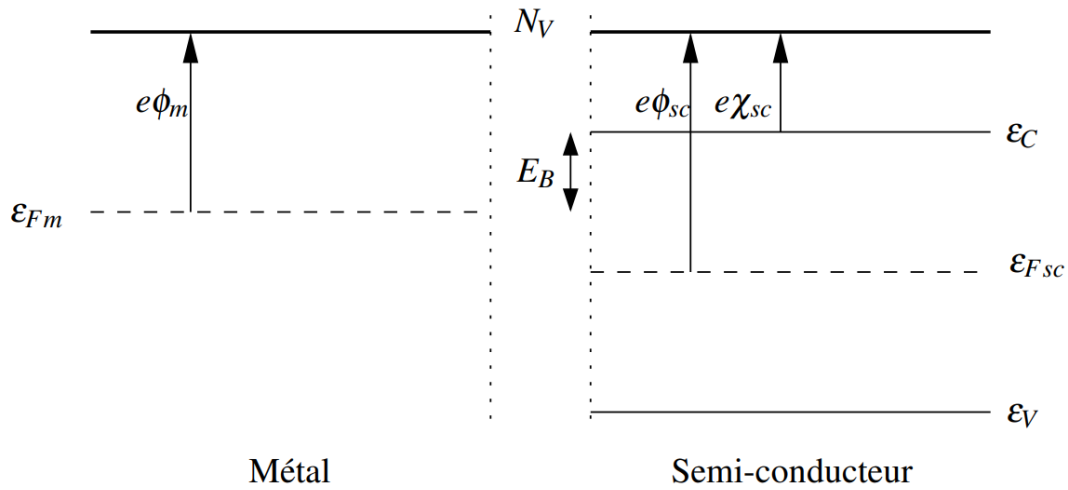


FIGURE 4.2 – Schéma des bandes d'un métal et d'un semiconducteur présentant le travail de sortie et l'affinité électronique

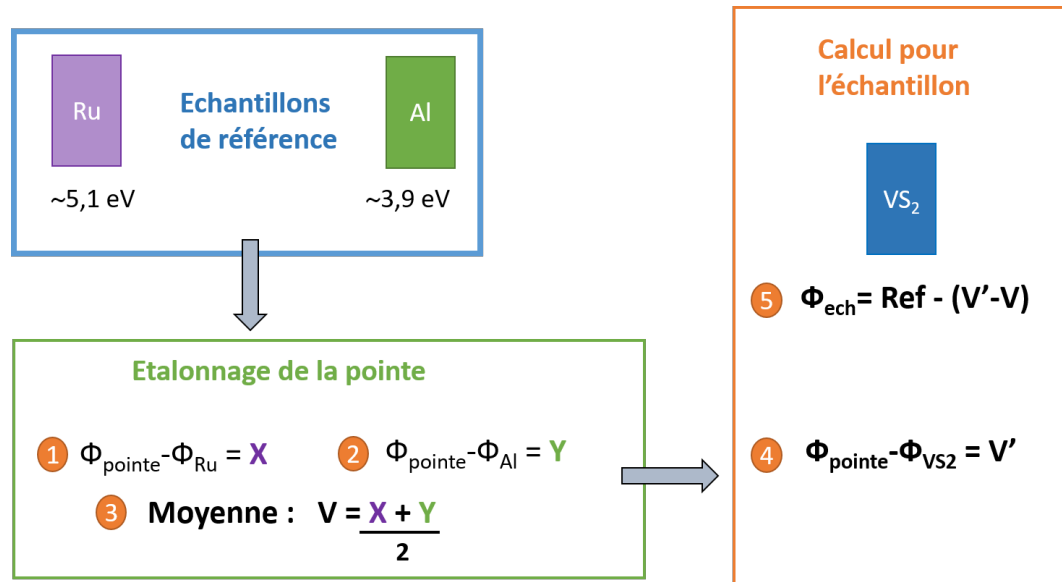


FIGURE 4.3 – Protocole de mesure pour la détermination du travail de sortie du film

le travail de sortie de l'aluminium qui est de 3,9eV.

2. Mesure de la différence de potentiel entre la pointe et la référence de ruthénium. Le travail de sortie du ruthénium est de 5,1eV.
3. Calcul de la moyenne des références à partir des deux valeurs obtenues.
4. Mesure de la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon de sulfure de vanadium.
5. Détermination de la valeur du travail de sortie du sulfure de vanadium.

Pour effectuer cette mesure, on réalise deux échantillons contenant un dépôt de 4 nm de sulfure de vanadium déposé sur 100 nm d'oxyde de silicium. On utilise deux échantillons afin de pouvoir évaluer la répétabilité de la mesure.

Les mesures de différence de potentiel pour la référence et pour l'échantillon sont présentées dans la FIGURE 4.4. Pour la référence en Al et en Ru, on mesure respectivement une différence de potentiel de +637 mV et -586 mV. Si l'on calcule la moyenne de ces deux valeurs, on obtient

25,5 mV. Pour l'échantillon de référence 1, on mesure une différence de potentiel de -219 mV. Après calcul du travail de sortie du film de sulfure de vanadium on a :

$$\phi_{ech} = 4.5 - (-0.219 - 0.025) = 4.74 \text{ eV} \quad (4.1)$$

On obtient une valeur de 4.74 eV pour l'échantillon de référence 1. Pour l'échantillon de référence 2, on détermine un travail de sortie de 4.78 eV. A partir de ces deux mesures, on peut conclure que le film de sulfure de vanadium présente un travail de sortie de l'ordre de 4.7-4.8 eV.

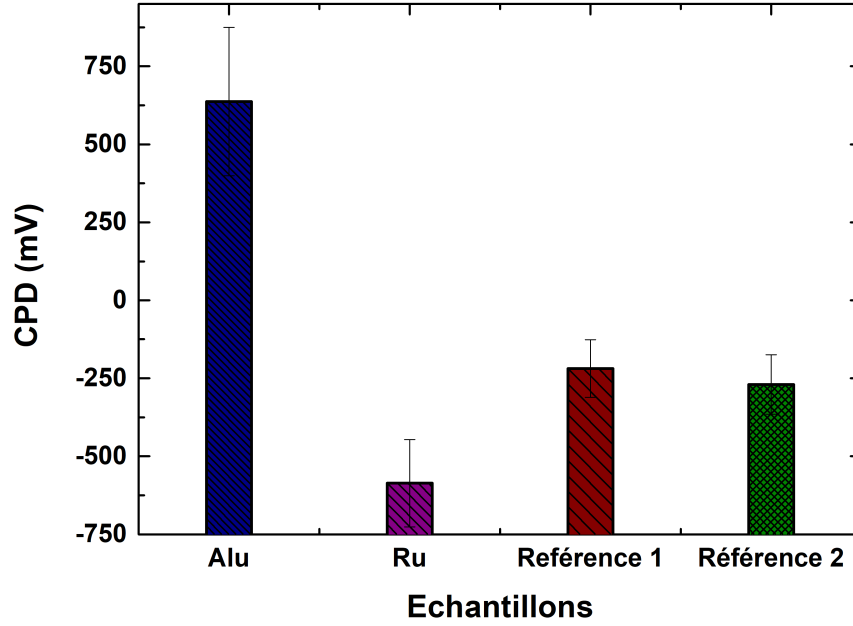


FIGURE 4.4 – Résultats obtenus par KPFM pour deux référence sur aluminium et ruthénium et pour deux échantillons composé d'un film de sulfure de vanadium déposé sur 100 nm d'oxyde de silicium

Cette mesure est une mesure d'extrême surface, or comme on l'a vu dans le chapitre 3, le film de sulfure de vanadium est protégé par une couche d'oxyde de vanadium. La couche d'oxyde de vanadium pourrait donc avoir une influence sur la valeur de la hauteur de barrière. La hauteur de barrière du dioxyde de vanadium se trouve aux alentours de 5,3eV à température ambiante [118]. Cependant le résultat obtenus pour notre film, ne semble pas aberrant au regard de la littérature qui présente pour un film de disulfure de vanadium, synthétisé par méthode hydrothermale, une hauteur de barrière de 4,9eV [119].

4.2.4 Étude des propriétés optiques

Comme présenté dans le chapitre 1, il y a peu d'information dans la littérature sur la caractérisation des propriétés optiques de film de sulfure de vanadium (VS_x). D'un point de vue optique, trois grandeurs caractérisent le comportement optique d'un matériau.

- Le coefficient de réflexion (réflectivité)
- Le coefficient d'absorption
- Le coefficient de transmission (transmittance)

Si l'on définit I_o comme l'intensité du flux incident sur l'échantillon on a :

$$R = \frac{I_{réfléchie}}{I_o}; T = \frac{I_{transmise}}{I_o}; A = \frac{I_{absorbée}}{I_o} \quad (4.2)$$

Il existe entre ces trois paramètres une relation naturelle :

$$R + T + A = 1 \quad (4.3)$$

Si l'on détermine le coefficient de réflexion et le coefficient de transmittance on peut donc simplement par soustraction déterminer l'absorbance. Dans cette étude, on s'intéressera dans un premier temps à la détermination de la fenêtre de transmission optique du film de sulfure de vanadium.

Pour analyser la transmittance, des couches de 6nm sont déposées sur un substrat de verre en borosilicate. On observe à l'œil nu une plaque qui malgré une légère teinte brune présente une bonne transparence (FIGURE 4.5). Par la suite, les propriétés de transmission du film sont étudiées dans le domaine allant de l'UV à l'infrarouge lointain par spectroscopie optique (entre 0 et 3000nm) en FIGURE 4.6.

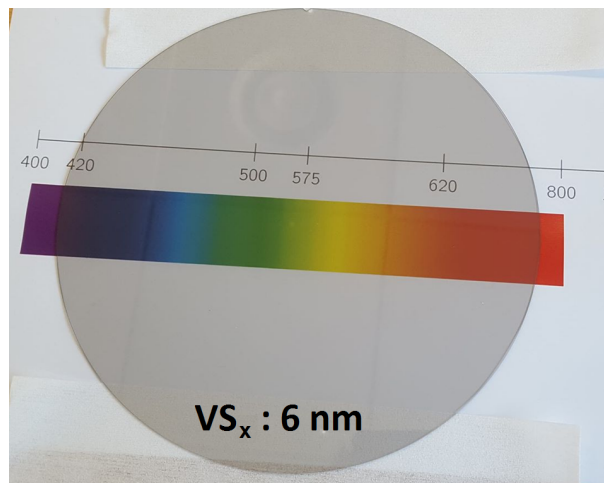


FIGURE 4.5 – Plaque 200mm de 6nm de sulfure de vanadium déposé sur borosilicate

Le band gap optique ne peut pas être déterminé dans cette expérience car le seuil de transmission équivalent à 250 nm pour le substrat empêche la détermination du seuil de transmission dans l'UV du film de sulfure de vanadium. Cependant on observe que la transmission dans l'infrarouge lointain reste stable aux alentours de 78%. Dans le domaine du visible, on observe une légère chute de la transmittance quand l'on se rapproche du domaine UV. Cependant dans tout le domaine du visible, la transmittance reste élevée supérieure à 60%. Ces résultats concordent avec les observations effectuées à l'œil nu sur la plaque. On note aussi à partir de 2600nm une chute du signal pour la référence et l'échantillon de sulfure de vanadium. Cette chute est induite par les limites du banc de caractérisation.

Après avoir déterminé la fenêtre optique du matériau, l'objectif est d'évaluer le coefficient d'absorption du matériau. Nous avons donc fait des mesures de transmittance et de réflectance sur un échantillon de 6nm de sulfure de vanadium (figure 4.7). La fenêtre d'absorption sur une longueur d'onde comprise entre 200 et 2000nm a ainsi pu être déterminée par soustraction.

Le comportement de la réflectance et de l'absorbance sur la fenêtre de mesure est similaire. On observe une première diminution avant 500 nm, puis comme pour la transmittance, la courbe se stabilise à une valeur de 12% et de 21% pour la réflectance et l'absorbance respectivement. Un artefact est visible sur les courbes aux alentours de 750nm, cet artefact n'a jamais été obtenu précédemment et provient potentiellement d'une vibration subit par l'équipement lors de la mesure.

A partir de ces données, on peut déterminer le coefficient d'absorption selon la formule suivante :

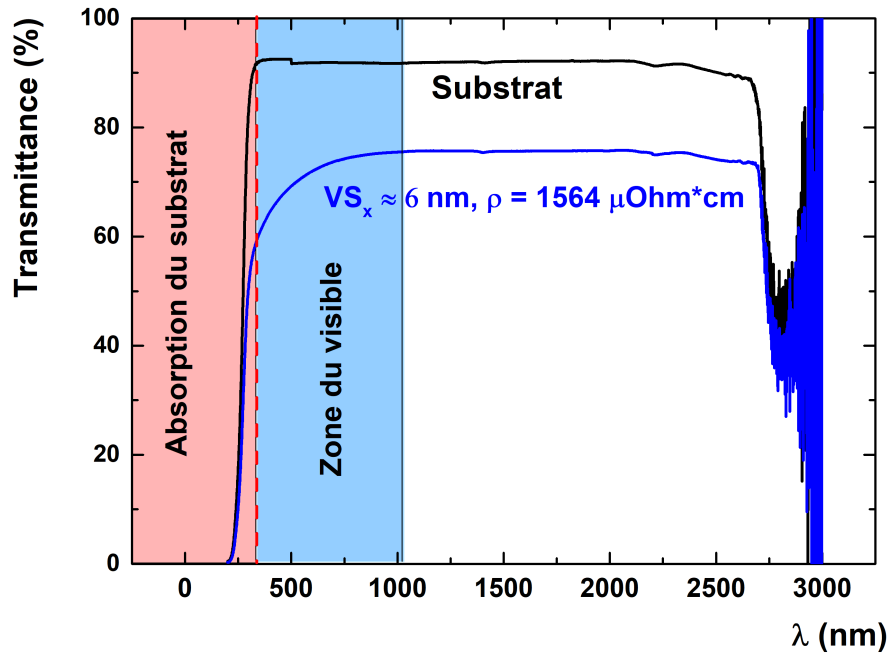


FIGURE 4.6 – Transmission optique de 6nm de sulfure de vanadium

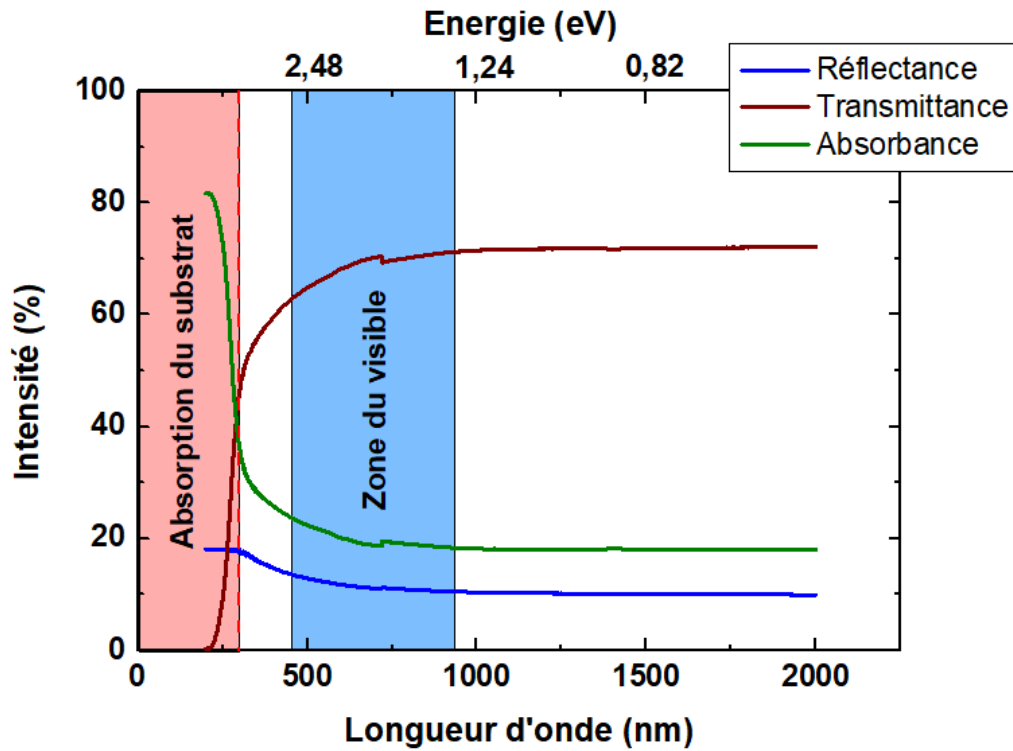


FIGURE 4.7 – Transmission optique d'un échantillon de sulfure de vanadium de 6nm

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha x} \quad (4.4)$$

La figure présente le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Un coefficient

d'absorption de $2,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ est ainsi extrait entre 600 et 2000nm. Ces résultats sont proche de ceux obtenue dans la littérature (Figure Chapitre 1) par simulation pour un film de VS_2 1T dans lequel un coefficient d'absorption de $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ est obtenue pour une longueur d'onde de 750 nm [40].

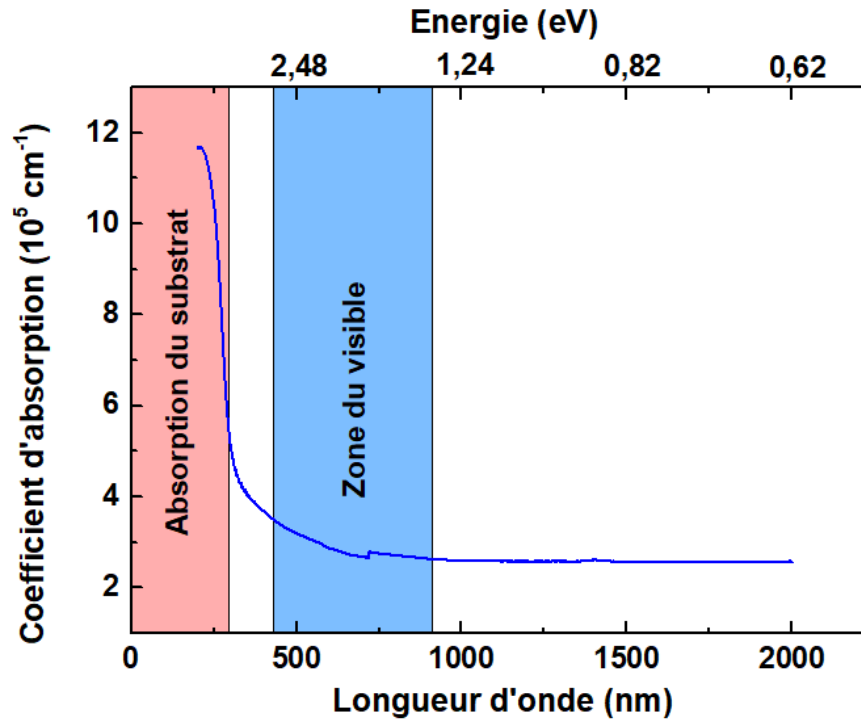


FIGURE 4.8 – Transmission optique d'un échantillon de sulfure de vanadium de 6nm

4.2.5 Étude en fonction de l'épaisseur du dépôt

A travers le chapitre 3, on a pu observer que l'épaisseur du film possède un impact direct sur la composition chimique du film. L'objectif de cette étude est de savoir si ces modifications ont une influence sur les propriétés électriques et optiques du film.

Dans le cadre de cette étude, quatre dépôts d'épaisseur différentes sont réalisés, allant de 2 à 8nm pour le plus épais. Tous ces films sont déposés sur du verre de borosilicate et sur un substrat de silice de 100nm. Ce dernier permettra de caractériser les films par XRR car la rugosité du substrat de borosilicate rends difficile la réalisation de cette mesure. Ces mesures (Tableau 4.1) ont permis de confirmer les épaisseurs attendues et de constater que la rugosité du dépôt demeure toujours très faible malgré l'augmentation de l'épaisseur ($<1\text{nm}$). Pour ne pas avoir une influence forte de la remise à l'air sur les propriétés opto-électroniques toutes les caractérisations sont effectués en continuité dans un délai de moins de 30 minutes.

Épaisseur désirée (nm)	Epaisseur réelle(nm)	Densité (g/cm^3)	Rugosité (nm)
2	2.14	3.9	0.7
4	3.94	3.8	0.4
6	6.24	3.8	0.9
8	7.68	3.8	0.6

Tableau 4.1 – Résultats obtenus après modélisation des spectres XRR effectués sur quatre dépôts de sulfure de vanadium effectués sur borosilicate

Les échantillons sont tout d'abord caractérisés par un test de résistivité quatre pointes à température ambiante (FIGURE 4.29). Ces valeurs sont obtenus en faisant une moyenne de 5 points aléatoires sur chaque échantillon.

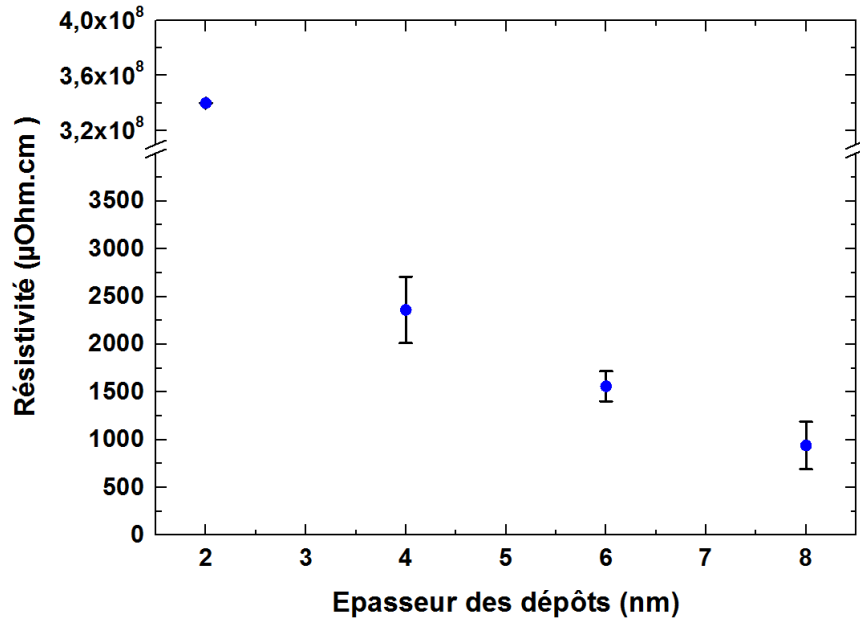


FIGURE 4.9 – Mesures de résistivité quatre pointes à température ambiante effectuées sur quatre films de VS_x allant de 2 jusqu'à 8nm sur Borosilicate

De manière générale, ces mesures montrent que plus l'épaisseur du film augmente plus la résistivité est faible. Cependant le même comportement électrique n'est pas obtenu pour tous les échantillons. Le film de plus faible épaisseur (2nm) présente une résistivité très élevée, près de cent million de fois (10⁸) supérieure aux autres dépôts mesurés. Il peut être considéré comme un film isolant. Cette forte résistivité est sûrement liée à l'oxydation du film lors de la remise à l'air entre le dépôt et la mesure de résistivité. La résistivité la plus faible obtenue est de 940 μOhm.cm pour l'échantillon de 8nm.

Par la suite, une analyse par spectroscopie optique de la transmission des échantillons est réalisée pour quatre épaisseurs (2, 4, 6 et 8nm).

Les résultats obtenus pour chaque échantillon présentent une allure similaire. On observe un plateau dans tout le domaine de l'infrarouge qui se prolonge jusqu'à 700nm. Dans le domaine du visible on observe une légère diminution de la transmittance. Comme dans les précédentes mesures de transmittance, le substrat empêche de déterminer le comportement optique du film dans l'UV. L'épaisseur des films de sulfure de vanadium induit une influence forte sur la transmittance. Plus l'épaisseur du film augmente plus sa transmittance diminue. Pour l'échantillon de 8nm, la transmittance est équivalente à 76% (si l'on enlève la contribution du substrat) à 700 nm pour une résistivité de 940 μOhm.cm. Si l'on trace la transmittance en fonction de l'épaisseur, on observe un comportement linéaire pour une longueur d'onde élevée. La transmittance diminue proportionnellement à l'épaisseur. Ce comportement linéaire disparaît pour des longueurs d'onde plus faibles comme le montre la FIGURE 4.11 les courbes à 500 nm et 400 nm (rouge et verte). Plus la longueur d'onde devient faible, plus l'impact de l'épaisseur sur la transmittance diminue.

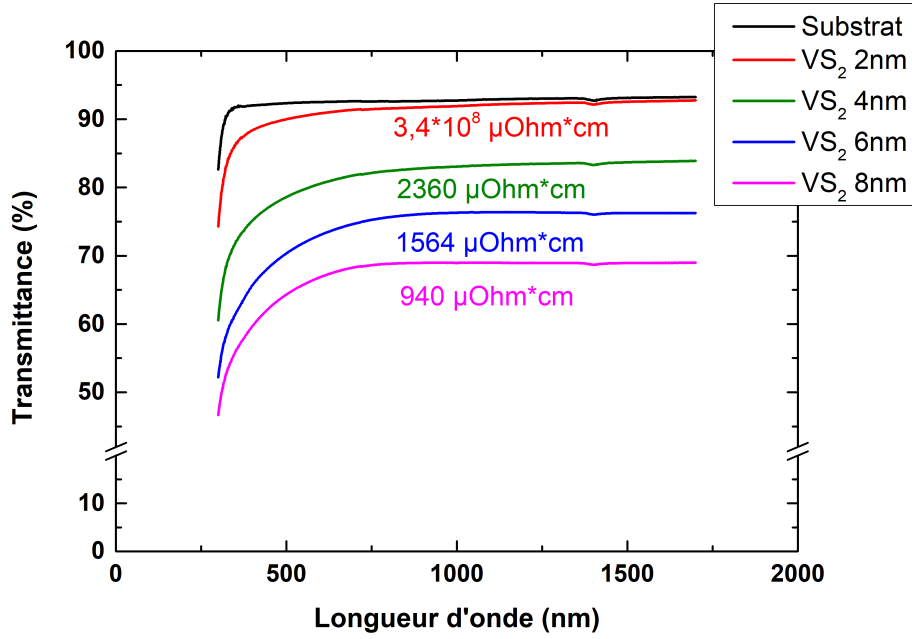


FIGURE 4.10 – Spectres de transmittance obtenus pour des films de différentes épaisseurs allant de 2 à 8 nm

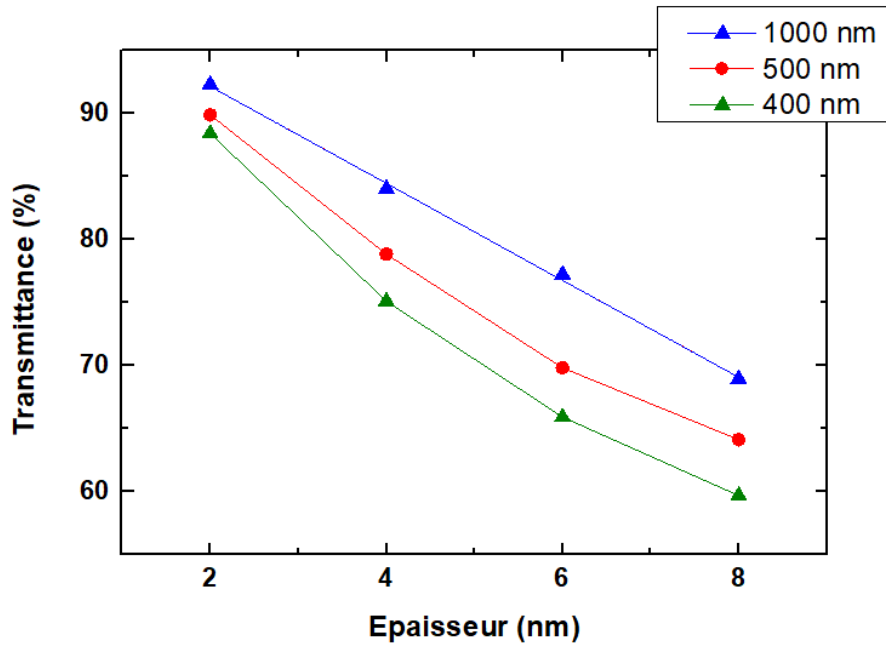


FIGURE 4.11 – Spectres de transmittance en fonction de l'épaisseur pour des longueurs d'ondes de 1000, 500 et 400 nm

4.2.6 Conclusion

Cette section a permis d'évaluer les propriétés optique et électronique du film de sulfure de vanadium obtenu directement après dépôt. Il est important de noter que le film n'a subi aucun pré ou post traitement. Le film de sulfure de vanadium de 8 nm présente une résistivité maximale de $940 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$. Maximale car il ne faut pas oublier qu'une partie du film est oxydé et que l'épaisseur exacte du film est inférieure à cette valeur. Cette résistivité est stable dans

l'air jusqu'à une température d'environ 250°C.

On a aussi pu constater dans cette partie, que le film de sulfure de vanadium présente un travail de sortie de 4,7-4,8 eV. Même si ces analyses restent à confirmer par d'autres méthodes de caractérisation, cette valeur est intéressante pour le monde de la microélectronique car elle se trouve proche de celle du silicium (4,7-5,1 eV selon le dopage).

En ce qui concerne les propriétés optiques, cette partie a permis de constater qu'un film de 6 nm présente une transmittance de 78% sur une large gamme de longueur d'onde : entre 500 et 2500 nm minimum). Il est difficile de déterminer la valeur exacte de cette gamme en raisons des limites posées par le substrat et par le banc de caractérisation.

Pour finir, les mesures précédentes montrent aussi que l'épaisseur du film a un réel impact sur les propriétés de transmission optique et sur la résistivité (FIGURE 4.12).

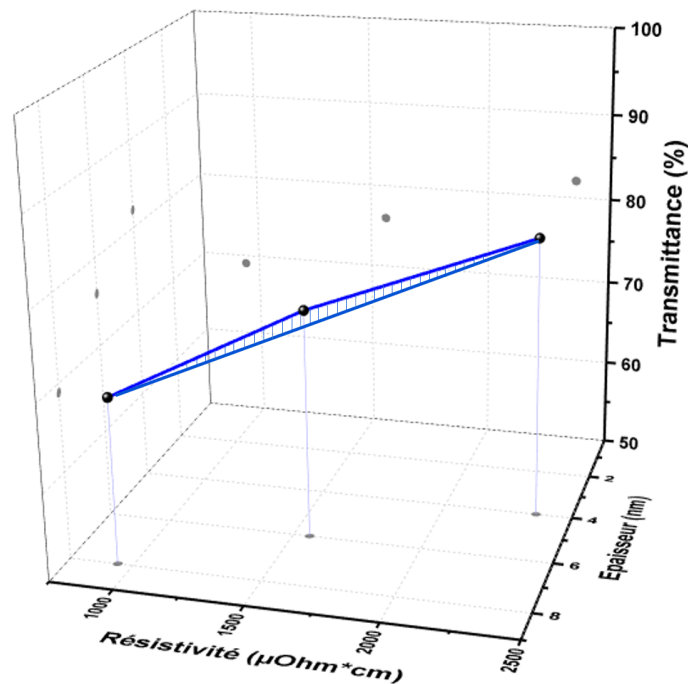


FIGURE 4.12 – Récapitulatif des mesures de résistivités et de transmittances en fonction de l'épaisseur de dépôt

Pour de futures applications en micro-électronique, il est important d'obtenir un film de faible résistivité ayant une forte transmittance. S'agit alors de trouver le bon compromis entre la résistivité et la transmittance en modifiant l'épaisseur du dépôt afin d'adresser une application particulière. La FIGURE 4.12 résume les résultats précédents, et présente tous les points qui peuvent être obtenus par modification de l'épaisseur entre 2 et 8 nm (surface bleue).

4.3 Étude en fonction de la température de recuit

4.3.1 Contexte et méthodologie

Une des alternatives pour obtenir un film moins résistif et plus transparent est d'effectuer un post-traitement après l'étape de dépôt. Ce post-traitement peut permettre de stabiliser une phase cristalline, comme par exemple, celle de VS_2 mais surtout permettre d'améliorer les propriétés optiques et électroniques du film.

Pour comprendre son impact sur les propriétés du film, différentes températures et atmosphères de recuit sont étudiées dans la section suivante.

Dans un premier temps, pour adresser les recuits de type Back-end $< 450^\circ\text{C}$, les recuits du film de sulfure de vanadium sont réalisés dans l'équipement de dépôt, comme c'était le cas pour VO_2 dans le chapitre 2.

Dans un second temps, un recuit à 950°C est effectué comme point limite haute température sur silicium dans un four tubulaire (FIGURE 4.13). Ce dernier permet de réaliser un recuit sur des échantillons pour des températures comprises entre 0 et 1200°C et pour diverses atmosphères (Ar , H_2 , EDT, sous vide).



FIGURE 4.13 – Photographie présentant le four de sulfuration utilisée pour effectuer des recuits d'échantillon de disulfure de vanadium à une température de 950°C sous différentes atmosphères

Cinq échantillons de 7nm d'épaisseur de sulfure de vanadium sont déposés sur un substrat de 100nm SiO_2 . Quatre recuits différents seront testés dans cette étude :

- Un recuit à 450°C sous Ar
- Un recuit à 450°C sous un mélange Ar-EDT
- Un recuit à 450°C sous un mélange $\text{H}_2\text{-EDT}$
- Un recuit à 950°C sous un mélange Ar-EDT

Les mesures de rugosité extraites de la modélisation des données XRR (tableau 4.2) nous confirment l'obtention d'un film de sulfure de vanadium d'environ 7nm avant recuit. Pour tous les recuits à 450°C , les résultats sont similaires, l'épaisseur et la rugosité du dépôt varie très peu. Quant à la densité du film, elle est légèrement supérieure à l'échantillon non recuit. L'atmosphère de recuit ne semble donc avoir eu aucun effet sur ses caractéristiques physico-chimiques. En particulier, on observe aucune densification du film post-recuit. Ce dernier semble déjà bien

dense directement après dépôt. Toutefois de réelles différences sont observées sur le film recuit à 950°C. On observe une forte augmentation de la densité et de la rugosité. Cette augmentation peut provenir de la cristallisation du film. Cette hypothèse sera vérifiée par des caractérisations structurales dans la partie suivante.

Échantillon (nm)	Epaisseur réelle(nm)	Densité (g/cm ³)	Rugosité (nm)
Avant recuit	6.86	4.0	0.5
Recuit 450°C Ar	6.75	4.2	0.4
Recuit 450°C Ar-EDT	6.88	4.1	0.9
Recuit 450°C H ₂ -EDT	6.54	4.1	0.6
Recuit 950°C Ar-EDT	6.67	4.5	1.46

Tableau 4.2 – Résultats obtenus après modélisation des spectres XRR effectuées pour quatre échantillons ayant subis différents post-traitements

4.3.2 Caractérisations XPS des films en fonction de la température de recuit

Pour confirmer la qualité et la stœchiométrie du film de sulfure de vanadium obtenu des analyses XPS sont réalisées sur tous les échantillons. Les pics étudiés sont Si2*p*, C1*s*, S2*p*, O1*s* et V2*p* (FIGURE 4.14) .

A partir de ces données nous pouvons déjà noter que l'analyse confirme les précédents résultats obtenus précédemment par XRR. En effet, les intensités relatives des pics correspondant au substrat Si2*p* Si-O et O1*s* Si-O sont de même intensité entre les échantillons recuits à 450°C et avant recuit. En revanche pour l'échantillon recuit à 950°C on observe une augmentation de l'intensité des pics Si2*p* Si-O et O1*s* O-Si. Cela traduit donc une diminution de l'épaisseur pour le film recuit à 950°C.

Dans la région S2*p*, avant recuit et à 450°C les contributions sont difficiles à extraire de part la présence d'un certain nombre de polysulfure. Cependant, après recuit à 950°C, deux pics bien distincts sont obtenus. Ils correspondent aux deux contributions de la liaison S-V (3/2 et 1/2). Cet impact du recuit sur la région S2*p* a déjà été observé dans la littérature sur des dépôts ALD de MoS₂ ou de WS₂. Comme pour les autres matériaux 2D à base de soufre, la faible largeur à mi-hauteur et la forte intensité des contributions sont le signe de la cristallisation du film à 950°C.

Sur tous les échantillons, deux contributions sont visibles dans la région O1*s*. Elles correspondent aux liaisons O-Si du substrat et aux liaisons O-V issues de l'oxydation de la couche. Cette analyse nous révèle que le recuit à un impact direct sur les liaisons V-O. Plus la température de recuit augmente plus la contribution correspondant aux liaisons V-O diminue. Cette observation est notamment vraie à 950°C, à cette température les liaisons V-O ont quasiment toutes disparues après le recuit à 950°C sous EDT. On note aussi le comportement réducteur du dihydrogène à 450°C qui tend à réduire de manière modérée les liaisons de type V-O.

Concernant la région V2*p*, on obtient là encore un comportement identique à l'échantillon avant recuit pour les échantillons recuits à 450°C. Cependant après recuit à 950°C, on note une translation du pic de V(IV) en V(II). Cette translation peut s'expliquer par la disparition des liaisons V-O dans le film.

Enfin, le pic C1*s* présente une forte contribution du carbone à 950°C. La contamination carbone du film est plus importante à cette température. L'EDT semble se décomposer et déposer du carbone à la surface du film. Cette observation peut être aussi faite pour les échantillons recuits à 450°C. Par comparaison avec les autres atmosphères de recuit, les recuits à base d'Ar-EDT induisent plus de carbone dans ou à la surface du film. Cette analyse révèle aussi que

l'utilisation du dihydrogène en remplacement de l'argon permet à 450°C de limiter la contamination carbone liée à l'EDT dans le film. Le dihydrogène permet par réaction avec le carbone d'enlever une partie du carbone en le transformant en CH_4 qui est volatile.

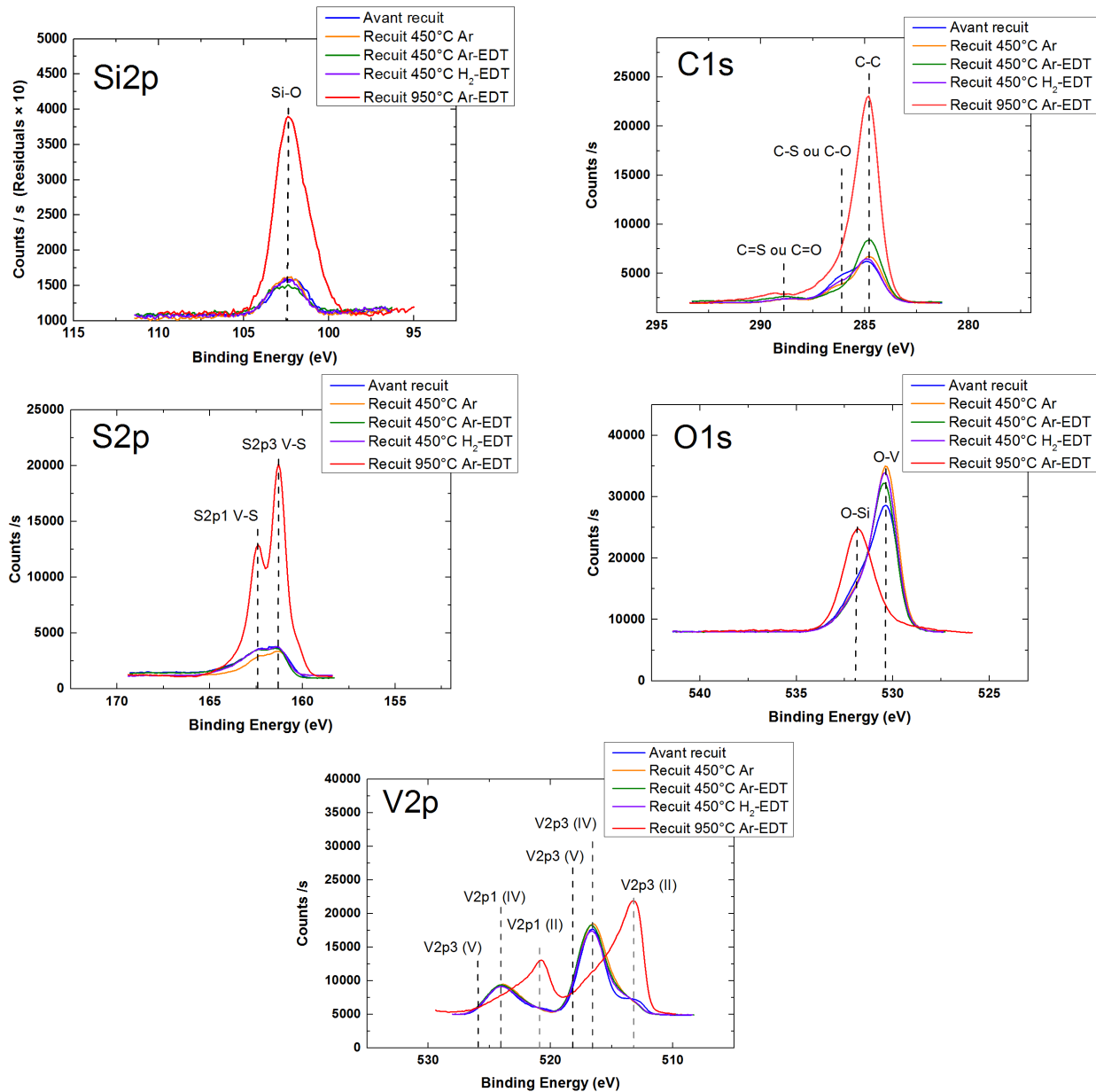


FIGURE 4.14 – Analyses XPS pour un dépôt de 7nm de VS_2 en fonction de la température de recuit et de l'atmosphère de recuit

Pour résumer pour les échantillons à 450°C on note un faible changement de la composition chimique des dépôts en comparaison avec un recuit à 950°C.

En utilisant le tableau résumant les pourcentages atomiques, on peut observer que la contamination en oxygène dans le film a en effet disparu (<2%). En revanche comme décrit précédemment, le recuit à 950°C a déposé du carbone à la surface de l'échantillon qui répond intensément en XPS (>40%). Si on calcule la stoechiométrie des films, après recuit à 950°C la composition de film est $\text{VS}_{1.1}$ (Si l'on considère la contamination carbone comme une contamination de surface). Le ratio V/S malgré le recuit sous EDT n'a subi aucun changement. L'oxygène n'a donc pas été substitué par des atomes de soufre comme on l'aurait souhaité pour obtenir un film de VS_2 .

Liaisons	Énergie (eV)	% atomique
C1s C-C	284.8	29,03
C1s C-O et C-S	286.08	15,36
C1s C=O ou C=S	288.26	2,47
Si2p Si-O	532.89	9,29
O1s Si-O	102.9	15,90
O1s V-O	529,96	1,34
S2p V-S	161,45	12.72
V2p II	512,34	12,77
V2p IV	515,34	1,09

Tableau 4.3 – Tableau présentant les compositions obtenues par modélisation des spectres XPS pour un échantillon recuit à 950°C sous Ar-EDT

4.3.3 Caractérisations des films par TEM-EDX

Pour confirmer ces résultats des analyses par microscopie en transmission sont effectuées et présentées en FIGURE 4.15 (selon le principe détaillé en Annexe B.6) sur l'échantillon avant et après recuit à 950°C sous EDT.

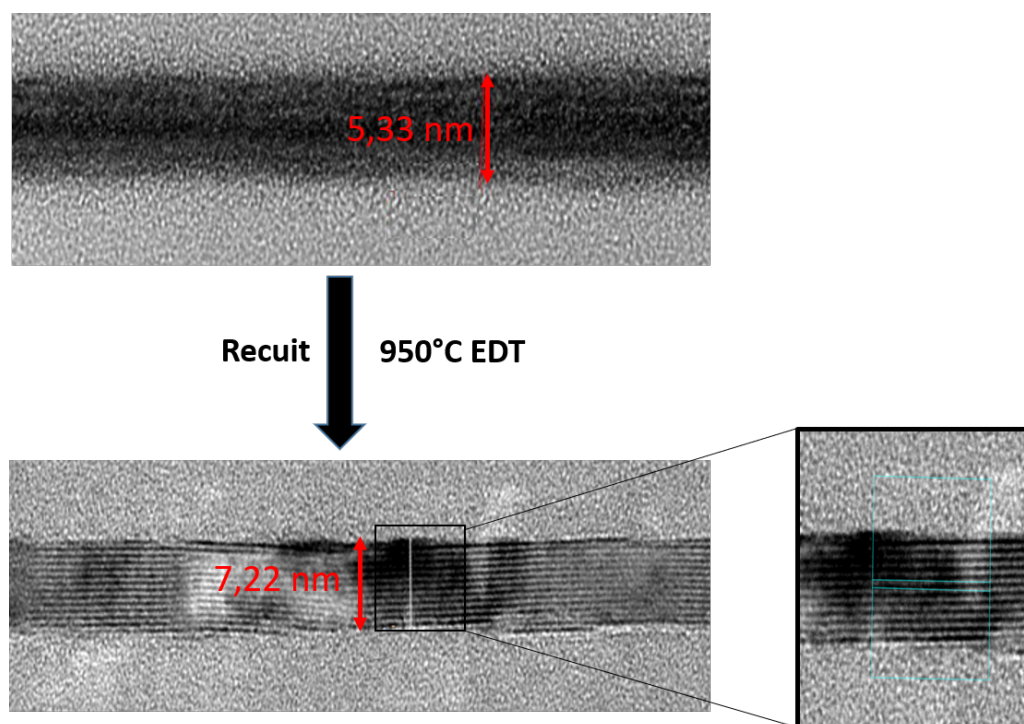


FIGURE 4.15 – Photographie TEM d'un échantillon avant recuit et après recuit à 950°C sous EDT

Tout d'abord on constate de réelles différences entre avant et après recuit à 950°C sous EDT. En effet, ces analyses permettent de confirmer les précédentes mesures qui témoignent de la cristallisation du film de sulfure de vanadium après recuit. Ce film bien qu'il semble déficitaire en soufre par rapport à VS_2 , cristallise comme ce dernier sous la forme lamellaire. Ce film présente cependant certains défauts. Comme le montre la FIGURE 4.16 à certains endroits isolés certains

plans ne sont pas parallèles à la surface.

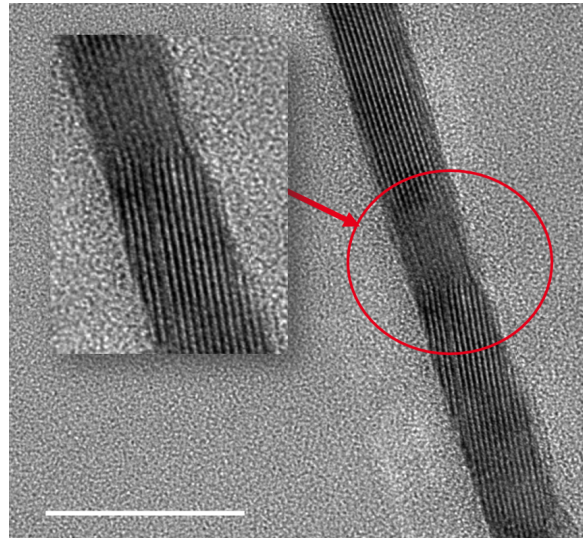


FIGURE 4.16 – Image TEM des défauts présents sur un film de sulfure de vanadium recuit à 950°C sous EDT

A partir de ces films une distance interplan de 5,64 Å est calculée. Cette distance est inférieure à celle du disulfure de vanadium qui est équivalente à 5,76 Å d'après la littérature. Pour confirmer les précédents résultats XPS des analyses EDX sont présentées en FIGURE 4.17. Ces analyses ont permis de valider l'extraction de l'oxygène lors du recuit à 950°C sous EDT. Cependant, contrairement aux analyses XPS on observe une quantité de carbone très faible dans le film. Ceci peut s'expliquer par la préparation FIB permettant d'effectuer les mesures TEM qui est venus enlever le carbone à la surface de l'échantillon. A partir des mesures EDX on peut calculer une stœchiométrie équivalente à celle obtenue en XPS de $VS_{1,1}$.

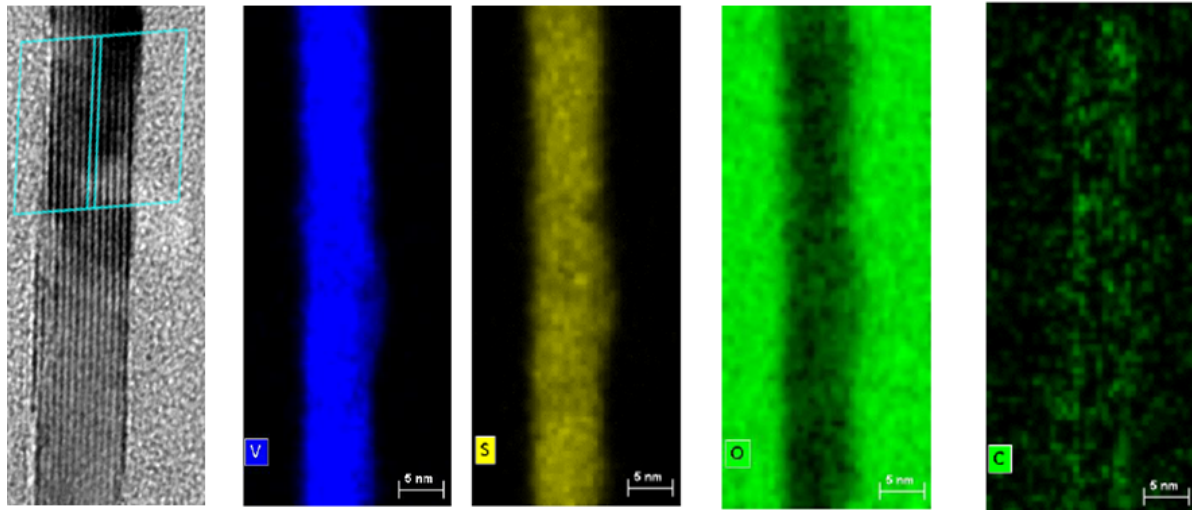


FIGURE 4.17 – Analyses TEM-EDX des éléments présents dans le film

4.3.4 Caractérisations structurales des films

Pour confirmer les précédentes analyses, la structure cristalline des couches avant et après recuit est étudiée par diffraction des rayons X à angle rasant (grazing angle en anglais). Comme

le montre la FIGURE 4.18, de par l'épaisseur des couches qui est très mince quelques nanomètres, une intensité très faible est obtenue durant ces mesures. La FIGURE 4.18 présente les résultats avant recuit et après recuit à 450°C et 950°C. Les différents recuit à 450°C ne sont pas présentés dans cette figure car les résultats sont similaires quelque soit l'atmosphère de recuit.

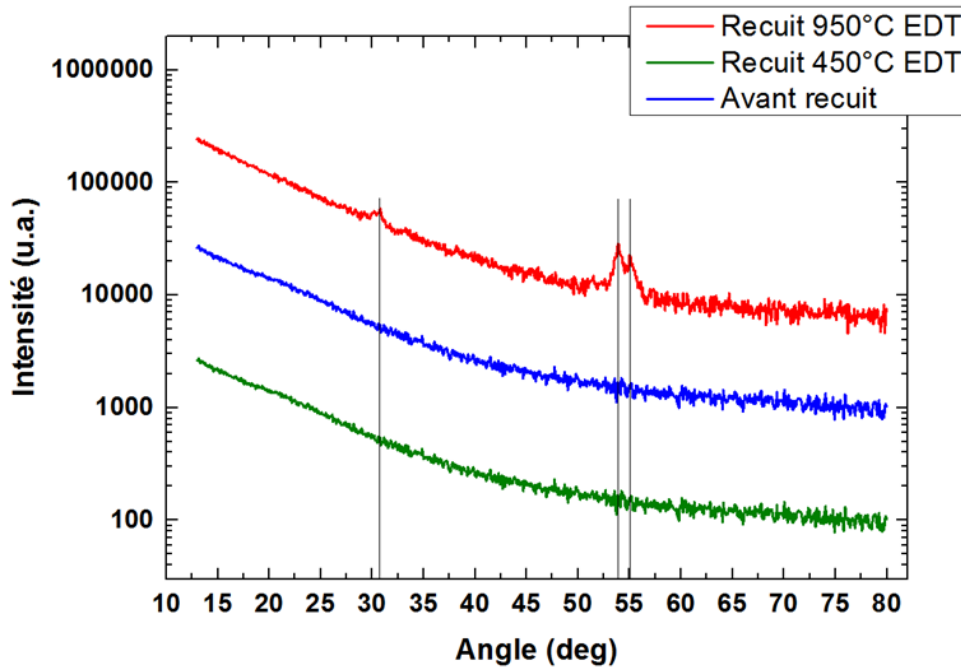


FIGURE 4.18 – Résultats XRD obtenus pour un dépôt de 7nm de VS_2 en fonction de la température de recuit

Ces acquisitions mettent en évidence le caractère amorphe des films avant recuit et après recuit à 450°C dans les limites de résolution de l'équipement XRD, les films étant très minces de 7 nm. Toutefois le diffractogramme correspondant à l'échantillon recuit à 950°C présente une structure cristalline bien distincte. Cependant, seulement trois pics sont visible par cette analyse, à $\theta=55,1$; $\theta=53,8$ et $\theta=30,6$; Il est donc assez délicat de sélectionner la bonne structure cristalline. Le meilleur accord avec la littérature concerne la structure de V_7S_8 ($\text{VS}_{1,14}$), mais clairement pas la structure de VS_2 . Il faut noter la stœchiométrie qui correspond à celle déterminée par les analyses TEM et XPS dans la partie précédente.

Pour vérifier l'orientation des grains dans le plan après recuit à 950°C des mesures par XRD in-plane RSM (pour Reciprocal Space Mapping en anglais) sont réalisés sur un échantillon avant et après recuit à 950°C (FIGURE 4.19)

Ces analyses confirment que le film est amorphe avant recuit, on retrouve uniquement les pics correspondant au silicium du substrat cristallisé. Après recuit à 950°C sous EDT, le film est cristallisé. Cependant, il n'existe aucune orientation préférentielle des grains dans le plan.

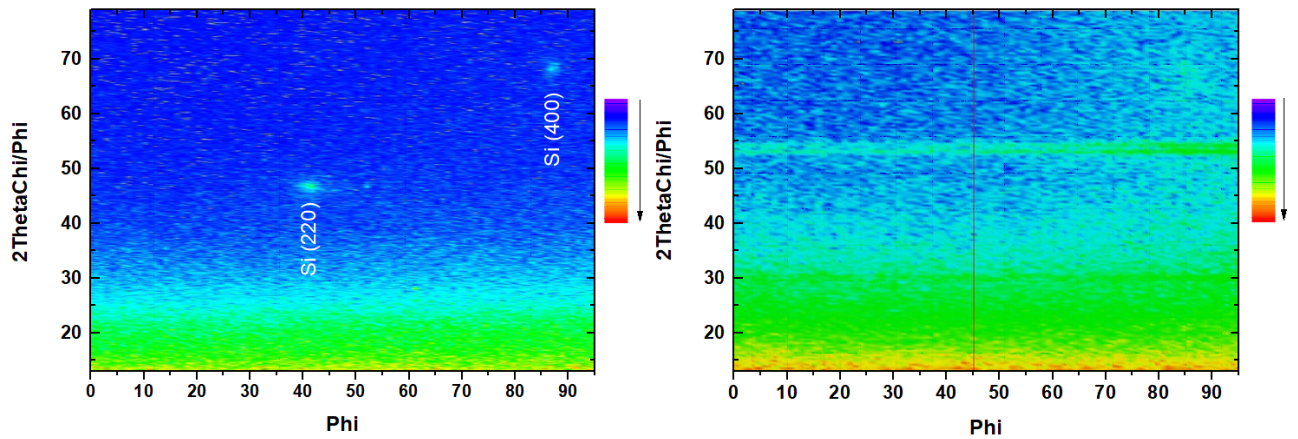


FIGURE 4.19 – Analyse par XRD in plane IPRSM d'un échantillon avant recuit et après recuit à 950°C sous EDT

4.3.5 Caractérisation électrique des films

Les mesures de résistivité sont réalisées sur ces échantillons pour évaluer l'impact du recuit sur les propriétés électriques du film de sulfure de vanadium.

Pour les mesures en résistivité quatre pointes, les acquisitions sont réalisées en 9 points différents à la surface de l'échantillon. Les résultats sont présentés en FIGURE 4.20.

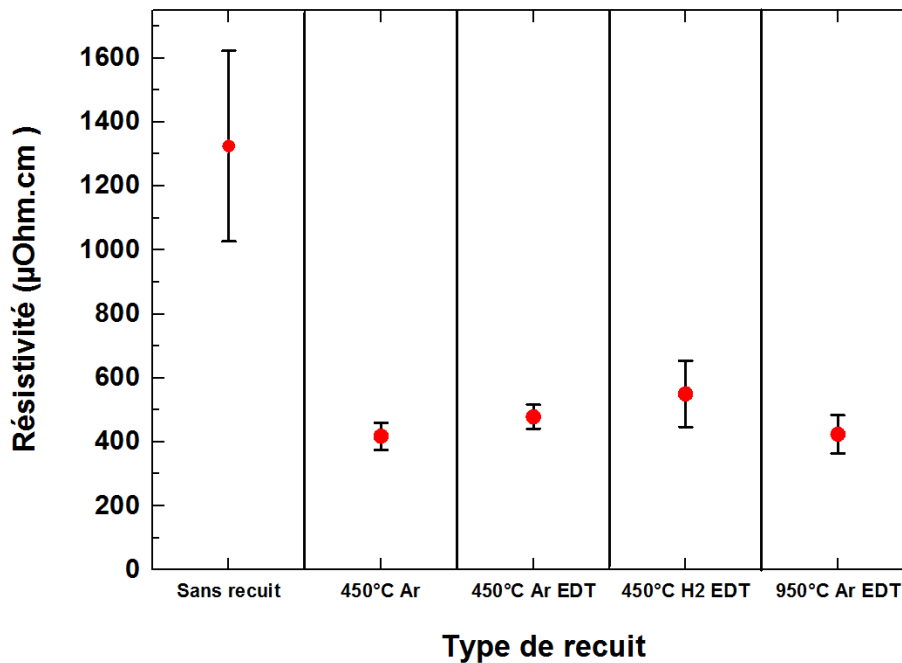


FIGURE 4.20 – Mesures de résistivité quatre pointes obtenues pour un dépôt de 7nm de sulfure de vanadium en fonction de la température de recuit et de l'atmosphère de recuit

Concernant l'échantillon non recuit, on obtient une résistivité attendue avec une moyenne de 1100 $\mu\text{Ohm.cm}$. Après recuit à 450°C sous argon, on observe ainsi une forte diminution de la résistivité qui est divisée par deux (550 $\mu\text{Ohm.cm}$). L'impact de l'atmosphère de recuit sur la résistivité est quant à elle négligeable. Malgré la cristallisation du film à 950°C, on observe une très faible évolution de la résistivité par comparaison avec un film recuit à 450°C. En supposant que la chute de la résistivité est induite par la cristallisation de la couche, il est alors envisageable de penser que dans le cas à 450°C le film commence à cristalliser. Ce début de cristallisation du

film n'est pas observable en XRD en raison de la faible épaisseur et du caractère nanocristallin du film. Des analyses complémentaires TEM sur les échantillons recuit à 450°C sont nécessaires pour valider cette hypothèse.

Le recuit à 950°C sous EDT, nous permet d'obtenir la plus faible valeur de résistivité pour le film de 7nm de 425 μ Ohm*cm. Cette valeur reste à ma connaissance la plus faible obtenue pour un film de sulfure de vanadium dans la littérature.

4.3.6 Mesure Hall : détermination de la mobilité et de la densité de porteurs

L'effet Hall a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall. Les mesures de cet effet permettent de déterminer les propriétés électriques d'échantillons massif sous la forme de barreau. Il est cependant impossible d'utiliser le même protocole pour les couches minces. De ce fait, une méthode découverte par L. J. Van der Pauw permet d'effectuer les mesures de l'effet hall sur des films minces [120]. Le principe de cette méthode de caractérisation est détaillé plus précisément en Annexe B.9. De manière simple, il consiste à déterminer le coefficient de hall (R_h). Ainsi, sous l'influence d'un champ magnétique, un courant est injecté entre deux contacts et une tension est mesurée aux deux autres bornes de l'échantillon. Pour effectuer ces mesures, plusieurs géométries d'échantillon sont possibles : le carré, le cercle, la feuille de trèfle, et la croix (FIGURE 4.21). Les deux derniers sont considérés dans la littérature comme les géométries les plus stables pour effectuer la mesure. Pour des raisons de simplicité, une géométrie en croix est choisi ici. Un clivage de notre échantillon en croix étant impossible, on réalise une gravure à l'eau de notre matériau en protégeant la croix par du Kapton. Cette méthode de gravure sera présentée plus en détail dans la prochaine partie.

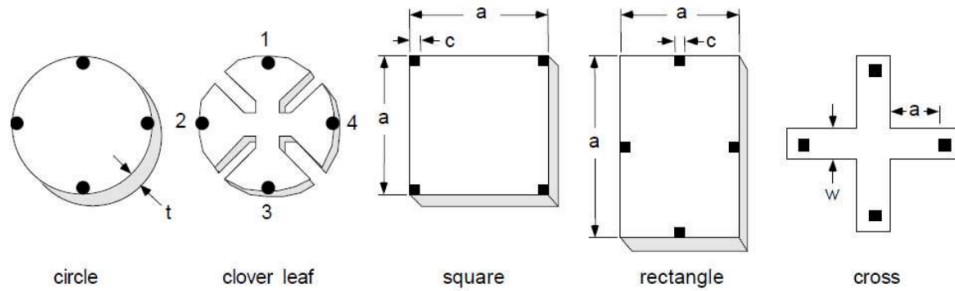


FIGURE 4.21 – Configurations possibles pour effectuer les mesures par effet Hall avec la méthode de Van der Pauw [121]

Le maintien en contact entre l'échantillon et les pointes métalliques de l'équipement étant difficile, une goutte d'argent est disposée sur l'échantillon pour améliorer le contact électrique. La concentration surfacique des porteurs n_s (cm⁻²) est tout d'abord calculée à partir de la relation suivante :

$$n_s = \frac{I.B}{q.V.y} \quad (4.5)$$

Dans cette expression, I représente le courant injecté (A), q représente la charge élémentaire de l'électron (1.602.10⁻¹⁹C), V la tension de hall mesurée, et y un coefficient dépendant de la géométrie du système.

A partir de cette valeur la concentration de porteurs volumique (cm⁻³) est déterminée en faisant le rapport entre la concentration surfacique et l'épaisseur.

$$n_v = \frac{n_s}{e} \quad (4.6)$$

A partir de ces valeurs et de la résistivité qui est mesurée, on peut calculer la mobilité de l'échantillon μ en utilisant la résistivité déjà mesurée entre les quatre contacts grâce à la formule suivante :

$$\mu = \frac{1}{q \cdot n_v \cdot \rho} \quad (4.7)$$

Avec les valeurs de mobilité des porteurs μ et la concentration surfacique on peut déterminer la résistance de hall à l'aide de l'expression :

$$R_h = \frac{1}{q \cdot n_s \cdot \mu} \quad (4.8)$$

Le signe du coefficient de Hall nous indique le type de porteur majoritaire, si ce sont des trous ou des électrons.

Un échantillon en croix de hall composé d'un film de 5,2nm sur SiO_2 présenté dans la (FIGURE 4.22) est réalisé.

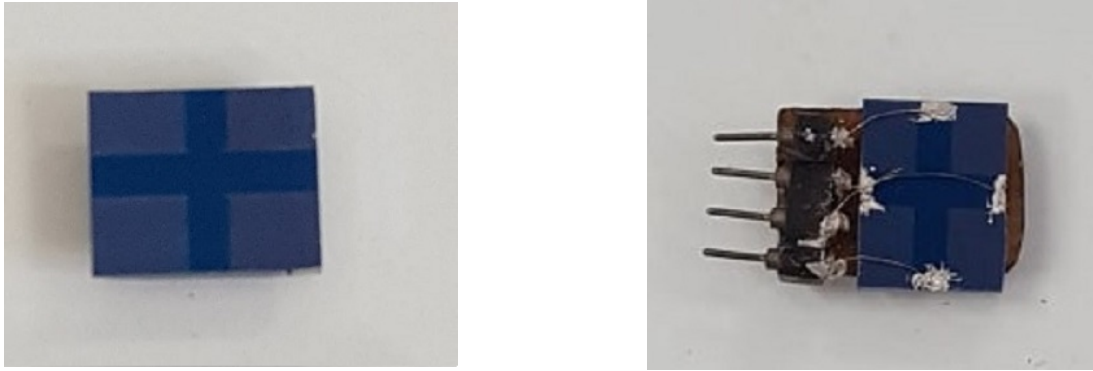


FIGURE 4.22 – Échantillon de croix de hall d'un film de sulfure de vanadium sur SiO_2 avant et après la mise en place des contact

L'expérience est conduite à différentes températures entre 80K et 280K. Au cours de la mesures nous avons constaté que le potentiel électrique mesuré varie très peu pour un champ magnétique élevé. Cette faible variation de quelques dizaines de μV rend difficile l'interprétation des mesures par effet hall pour ce matériau. Malgré cela les résultats obtenus à chaque température sont présentés dans le tableau 4.4 :

T (K)	ρ ($\mu\text{Ohm.cm}$)	$n \cdot 10^{22}$ (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	R_h (cm^2/C)	Type de porteurs
80	192.23	5.39	0.602	222.5	p
100	202.69	4.71	0.653	217.38	p
120	212.25	4.76	0.618	252.26	p
140	220.88	6.31	0.448	190.3	p
200	241.75	11,89	0.217	100.95	p
280	258.44	10,90	0.221	13.594	p

Tableau 4.4 – Résultats obtenus par effet Hall pour un film de 5.2nm sur SiO_2

Si l'on trace la résistivité en fonction de la température, on obtient la FIGURE 4.23. A partir de ces mesures, on note que la résistivité ne dépend pas de la température pour une gamme comprise entre 0 et -200°C .

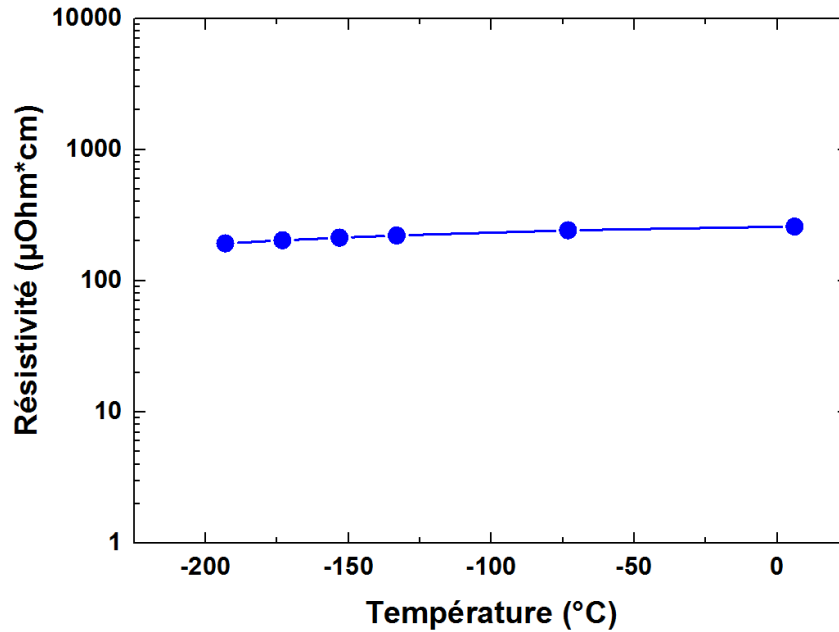


FIGURE 4.23 – Mesures de résistivité obtenus par effet hall pour un film de 5,2 nm de sulfure de vanadium sur SiO_2 en température entre 80K et 280K

La résistivité mesurée varie entre 200 et 230 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$. Cette valeur est plus faible que celle obtenue par les tests de résistivité quatre pointes en Figure 4.1. Cela s'explique par la qualité du contact. Pour les mesures quatre pointes, les pointes de l'équipement sont maintenues mécaniquement directement sur l'échantillon. Ce maintien mécanique a tendance à dégrader le film sous contact. Les valeurs mesurées restent cependant du même ordre de grandeur que pour un film de disulfure de vanadium et ne sont pas aberrantes vis à vis de la littérature (300 $\mu\text{ohm}\cdot\text{cm}$ pour un dépôt CVD [19]).

La densité de porteurs (n) et la mobilité (μ) sont calculées en fonction de la température (FIGURE 4.24).

La mobilité extraite pour notre film de sulfure de vanadium cristallisé est très faible, elle reste inférieure à 1 ($\text{cm}^{-3}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) quelque soit la température. A contrario, on observe une forte densité de porteur de l'ordre de 10^{22} porteur par cm^{-3} , cette valeur est beaucoup plus élevée que celle obtenue dans la littérature par simulation (de l'ordre de 10^{20}) [12]. Cette forte densité de porteur en regard d'une faible résistivité sont la cause de la faible mobilité mesurée. Une autre différence par rapport à un film de disulfure de vanadium cristallisé présenté dans la littérature se situe dans le type de porteur, dans notre cas les porteurs majoritaires sont des trous et non des électrons. Les valeurs mesurées ici doivent être cependant confirmées par d'autres analyses moins "expérimentales".

4.3.7 Étude des propriétés optiques

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'impact du recuit sur la fenêtre en transmission du film. Pour ce faire, un dépôt de 5,2 nm est réalisé sur un substrat de borosilicate. Cet échantillon est par la suite recuit à 950°C sous EDT. Les analyses en FIGURE 4.25 présentent les mesures obtenues avant et après recuit.

Le comportement de la fenêtre en transmission est similaire à ceux obtenu dans les études précédentes avant et après recuit. Avant recuit, pour une épaisseur de 5,2 nm on obtient une transmittance d'environ 80% à 600 nm. Le recuit à 950°C sous EDT diminue la transmittance du film d'environ 5% sur une large plage de longueur d'onde comprise entre 500 et 2000nm.

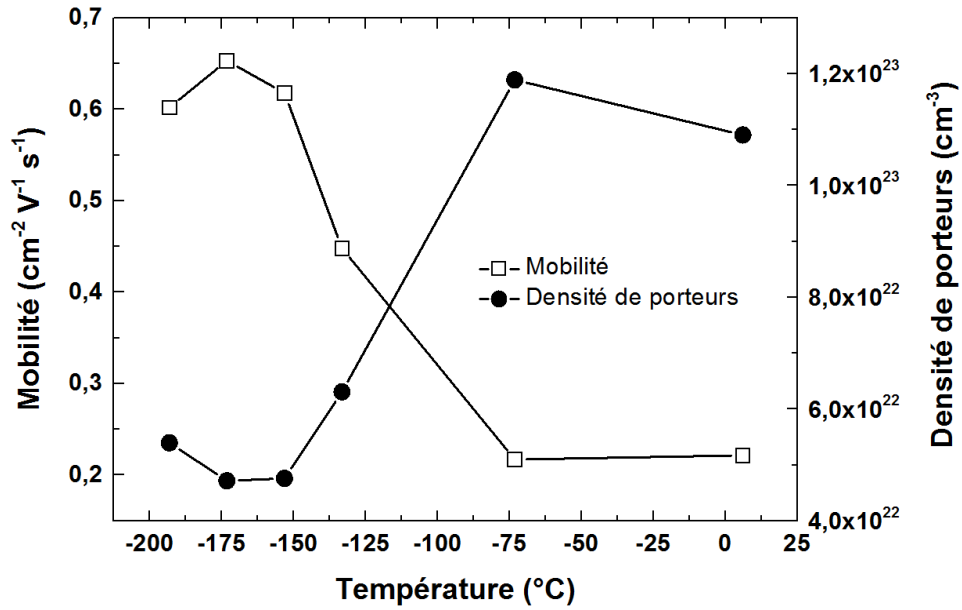


FIGURE 4.24 – Mobilité et densité de porteurs déterminées par effet hall en fonction de la température

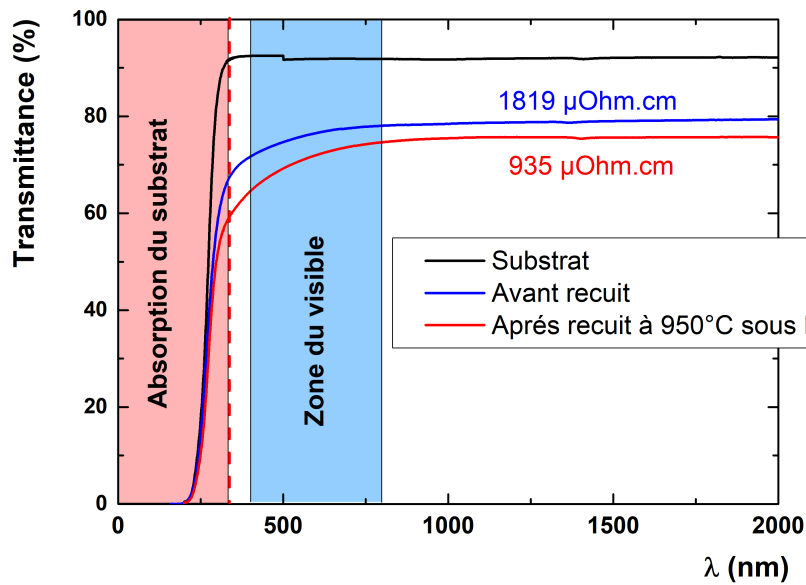


FIGURE 4.25 – Transmission optique d'un film de 6nm de sulfure de vanadium avant et après recuit à 950°C sous Ar

Cependant, d'après les mesures quatre pointes réalisées sur les deux échantillons, cette étape de recuit permet de diviser par deux la résistivité du film. Le recuit à 950°C sous EDT améliore donc fortement la résistivité du film mais diminue sa transmittance.

Pour conclure, un film lamellaire d'environ 5,2nm de V_7S_8 présente donc une transmittance proche de 75% à 600nm pour une résistivité de 935 $\mu\text{Ohm.cm}$.

4.3.8 Étude de la vitesse de gravure après recuit

On a décidé de faire une mesure de la vitesse de gravure (wet etch rate en anglais) avant et après recuit. Ce type de mesure donne souvent des indications sur la qualité des couches notamment en terme de densification et de cristallisation. Par ailleurs, cette technique a un intérêt direct technologique car elle permet d'envisager la gravure WET de la structure à base de sulfure de vanadium.

Pour ce faire, une gravure à l'eau sera étudiée car elle devrait conduire à la formation de l'oxyde le plus stable thermodynamiquement du vanadium V_2O_5 qui est soluble dans l'eau.

Pour accélérer la gravure, de l'eau oxygénée (H_2O_2) a été ajoutée à la solution pour un taux de dilution de 10% dans la solution.

Le principe de la mesure est simple, un dépôt de 40 cycles est réalisé sur une plaque de 100nm de SiO_2/Si . Le but est de mesurer la variation de résistance du film, avant et après recuit à $950^\circ C$ sous Ar-EDT, avec le temps lorsque le film est en contact avec de l'eau. La surface de contact avec l'eau est d'environ $1cm^2$. Ainsi, on dépose deux *plots* de contact à base d'argent sur les extrémités puis on pose et protège les deux électrodes sur ces plots comme le montre la FIGURE 4.26. On dépose une goutte de la solution entre les contacts et on mesure la résistance en fonction du temps. La manipulation s'effectue à température ambiante et à pression atmosphérique.



FIGURE 4.26 – Photographie de la manipulation effectuée pour l'étude de la gravure à l'eau sur un film de sulfure de vanadium de 3,5nm avant recuit

La courbe obtenue en FIGURE 4.27 présente la résistance en fonction du temps de contact avec la solution (temps de gravure) pour l'échantillon non recuit. Elle possède un comportement de type exponentielle qui est régit selon l'équation : $y = 13.33 + 0.046 * \exp(0.62x)$. A l'aide de ces résultats, on obtient une vitesse de gravure équivalente à 0,22 nm/s.

Cette vitesse de gravure est importante et démontre la facilité de gravure de ce film à l'eau qui nous a permis d'effectuer plusieurs *design* très simplement sur silicium en protégeant la couche à l'aide de Kapton. Cependant, cette étude met en évidence la faible stabilité à l'air de la couche obtenue directement après dépôt.

La courbe obtenue en FIGURE 4.28 présente la résistance en fonction du temps de gravure avec la solution pour l'échantillon recuit à $950^\circ C$. On a rapidement constaté qu'il était impossible de suivre comme pour l'échantillon avant recuit la montée en résistance. Cependant après 23h, on a noté la rupture électrique correspondant à la gravure complète du film. Le temps de gravure se situe donc entre 12h et 23h. On peut donc déterminer une vitesse de gravure a minima de 0,29 nm/h. Cette vitesse est beaucoup plus lente que celle obtenue avant recuit. Ces résultats indiquent que le film est inerte vis à vis de la chimie utilisée après recuit à $950^\circ C$. On peut expliquer ces résultats par la couche de carbone observée en XPS présente à la surface des échantillons qui pourrait protéger le film.

En ce qui concerne la gravure, une étude plus approfondie est nécessaire pour contrôler précisément la gravure. Le transfert vers une gravure en voie sèche, à l'aide d'un plasma O_2 serait intéressante car elle permettrait d'optimiser le procédé de gravure du film et d'obtenir une gravure unidirectionnelle.

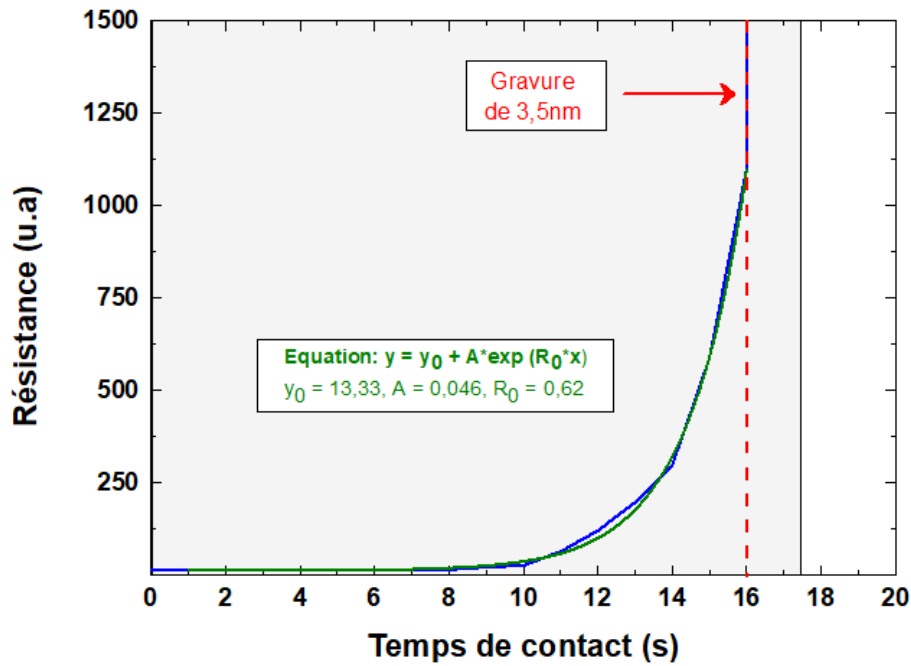


FIGURE 4.27 – Résistance en fonction du temps de contact avec la solution d'eau oxygénée diluée à 10%

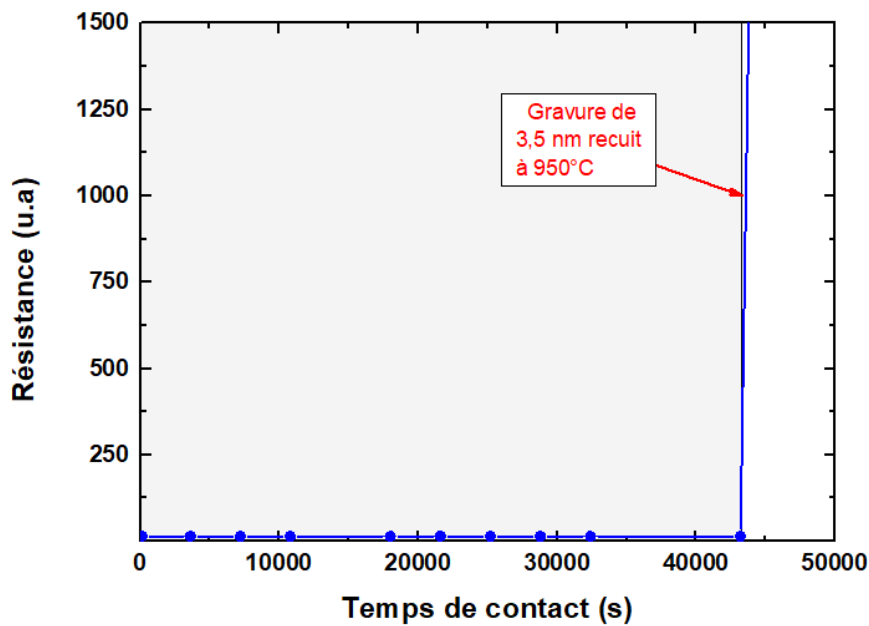


FIGURE 4.28 – Résistance en fonction du temps de contact avec la solution d'eau oxygénée diluée à 10% pour un échantillon recuit à 950°C

4.3.9 Conclusion

L'influence du recuit sur les propriétés physico-chimiques du film de sulfure de vanadium a pu être analysé. Le recuit permet d'améliorer les propriétés électriques et la stabilité du film.

Nous avons aussi mis en évidence que l'atmosphère de recuit présente peu d'influence sur les propriétés électrique et structurale du film. Cependant la température de recuit semble être le paramètre important. Le recuit à 450°C a, en effet, permis de diviser par deux la résistivité du film. Une hypothèse qui reste à confirmer serait un début de cristallisation du film qui est invisible en XPS et XRD. Ce phénomène observé dans la littérature [122], qui reste à confirmer par des

analyses TEM, pourrait expliquer la chute brutale de la résistivité mesurée à cette température. Une résistivité de $400\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ est donc obtenue pour une température de recuit de 450°C .

Après recuit à 950°C sous EDT, on observe une évolution notable sur la composition chimique et structurale du film. A cette température, la contamination oxygène a disparu dans le volume du film. L'oxygène n'a en revanche pas été substitué par des atomes de soufre comme on aurait pu l'imaginer pour obtenir un film de VS_2 . A cette température les analyses XPS, TEM et XRD présentent la cristallisation du film dans une phase lamellaire qui semble correspondre à V_7S_8 . Malgré ces différences, les propriétés électriques du matériau demeurent très proches de celle obtenues pour le film après recuit à 450°C . On observe une diminution de seulement $100\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ entre un recuit à 450°C et un recuit à 950°C . En revanche, le recuit a aussi un impact sur la transmission optique du film de V_7S_8 . Après recuit à 950°C sous EDT la transmission optique est diminuée d'environ 5%. Il y aura donc un compromis à effectuer entre résistivité et transmittance.

D'autre part, le recuit à 950°C a tendance à former une couche de carbone sous forme graphitique ou graphène conduisant à protéger la surface vis à vis d'une chimie oxydante. Cela a pu être observé lors de l'étude sur la vitesse de gravure du film de sulfure de vanadium. Celle-ci diminue considérablement après le recuit de ce matériau.

4.4 Conception d'un dispositif électrique

Les résultats précédents montrent que le film de sulfure de vanadium est un film transparent et conducteur. Pour vérifier la conduction électrique du film sur toute la plaque 300mm un dispositif très simple a été conçu. Ce circuit électrique présenté dans la FIGURE 4.29 comporte une diode et une pile de 9V. Les contacts sont simplement maintenus par des morceaux adhésifs en Kapton. La plaque étudiée est la même que celle utilisée dans la précédente étude, elle possède un dépôt de 6nm déposé sur un substrat de borosilicate.



FIGURE 4.29 – Dispositif électrique conçu pour vérifier la conduction électrique sur toute la plaque 300mm à l'aide d'une pile 9V et d'une diode jaune

Comme le montre la FIGURE 4.29, après la mise en contact, la diode s'allume ce qui signifie que le courant circule dans toute la plaque de 300mm. Pour calculer le courant exact qui circule, on mesure la résistance du film à l'aide d'un ohmmètre : $R_{film}=812 \text{ Ohm}$. Puis à l'aide de la loi d'ohm on détermine le courant qui est équivalent à 10mA.

Le même dispositif est réalisé après gravure du film de disulfure de vanadium. Le même protocole de gravure à base d'eau et de quelques gouttes d'eau oxygénée explicité précédemment dans la partie précédente est utilisé.

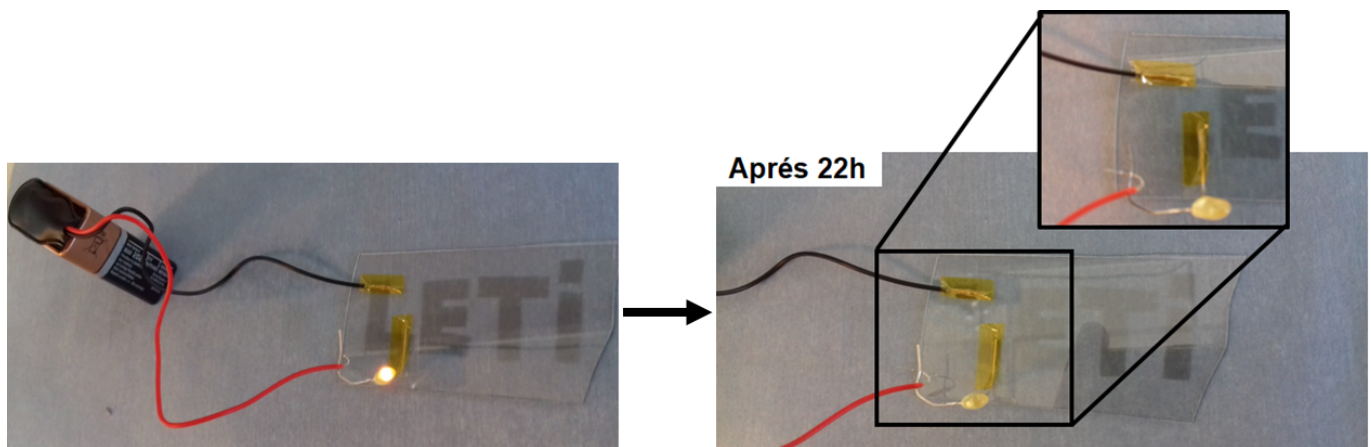


FIGURE 4.30 – Dispositif électrique conçu pour vérifier la conduction électrique sur un échantillon de VS_x après gravure à l'aide d'une pile 9V et d'une diode jaune

La diode reste allumé pendant environ 22h puis un changement de couleur intervient, suivi de la rupture électrique probablement induite par l'effet d'échauffement et d'oxydation du film par le passage du courant.

4.5 Conclusion du chapitre 4

Ce chapitre a permis dans un premier temps déterminer les propriétés électriques et optiques du film de sulfure de vanadium ($\text{VS}_{1,1}\text{O}$).

En ce qui concerne les propriétés électriques, une couche de 8nm présente une résistivité de 940 $\mu\text{Om.cm}$. Ce film amorphe présente donc une résistivité du même ordre de grandeur que celle obtenu sur un cristal de VS_2 (300 $\mu\text{Ohm.cm}$). Cependant à l'inverse des résultats obtenus par simulation sur VS_2 , le film de $\text{VS}_{1,1}\text{O}$ ne présente aucune transition résistive avec la température. La résistivité du film reste sensiblement constante jusqu'à 270°C à l'air. Le travail de sortie du matériau a été lui aussi mesuré expérimentalement par des analyses de KPFM. Une valeur de 4,7-4,8 eV est obtenue. Cette valeur reste proche de celle du silicium qui varie entre 4,6-4,9 eV selon le mode de synthèse. Ces résultats sont très intéressants pour la microélectronique car des contacts sur silicium pourrait présenter une hauteur de barrière presque nulle. Pour étudier les propriétés optiques de ce film conducteur des mesures de transmission et d'absorbance optique ont été réalisées. Un film de 6 nm présente une transmittance, d'environ 70%, une réflectance de 12% et une absorption de 21% sur une large gamme de longueur d'onde entre 500 et 2500nm. Ces analyses dévoilent ont aussi permis de déterminer le coefficient d'absorption de $2,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à 600nm. L'influence de l'épaisseur du film sur les propriétés optiques et électriques a aussi été évaluée. L'augmentation de l'épaisseur du dépôt provoque la hausse de la conductivité mais la diminution de la transmittance du film. Pour une application visée, il faudra donc trouver l'épaisseur de dépôt permettant d'effectuer le meilleur compromis entre conductivité et transmittance.

Dans le but d'améliorer les propriétés optiques et électriques du film et de stabiliser la phase cristalline de VS_2 plusieurs post-traitements ont été évalués. Ces résultats dévoilent dans un premier temps que l'atmosphère de recuit ne provoque aucun changement sur les propriétés du film contrairement à la température. A 450°C un début de cristallisation du film permet d'améliorer fortement la conductivité du film en divisant par deux la résistivité. A 950°C de fortes évolutions sur la composition chimique et structurale du film sont obtenus. Les analyses présentent la cristallisation du film sous une phase lamellaire qui semble correspondre à V_7S_8 (ou $\text{VS}_{1,1}$). Cette structure possède d'après les analyses une distance interplan 5,64 Å. L'oxygène présent dans le film après dépôt n'a pas été substitué par les atomes de soufre pendant le recuit comme on l'aurait souhaité pour obtenir un film de VS_2 . Malgré ces changements, la résistivité du film est équivalente à celle obtenue après recuit à 450°C. Le recuit à 450°C sous Argon semble donc être optimum pour permettre l'intégration du film dans des dispositifs en microélectronique. D'après les mesures par effet hall, ce film lamellaire de 5,2nm présente une résistivité d'environ 250 $\mu\text{Om.cm}$, une mobilité de 0,2 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, et une densité de porteur équivalente à 10^{21}cm^{-3} à température ambiante. Cette analyse démontre aussi que les porteurs majoritaires sont des trous (type p). Une transmittance de 75% à 600nm est obtenue pour ce film de V_7S_8 .

Conclusion générale et perspectives

Dans le but de développer une méthode de synthèse d'un film de sulfure de vanadium dans des conditions compatibles avec un transfert à grande échelle, une synthèse par voie chimique en phase vapeur à basse température a été développée. Jusqu'à présent tous les procédés utilisaient des températures très élevées ($>550^{\circ}\text{C}$), et les précurseurs utilisés étaient sources de contamination (VCl_4) ou trop toxique (H_2S) pour espérer leur utilisation dans des réacteurs industriels. Notre choix s'est donc porté sur l'utilisation du tétrakis(éthylmethyldiamino)vanadium(IV), comme précurseur métallique et de l'1,2 éthane dithiol comme réactif.

Pour permettre la réalisation de cette synthèse, des modifications de l'équipement de dépôt ont été nécessaires. Deux nouvelles lignes calorifugées ont ainsi été installées sur l'équipement. Pour commencer nous avons choisi d'étudier le dépôt de VO_2 par ALD. Par ailleurs, bien connu dans la littérature, ce dépôt a permis de valider les modifications techniques effectuées sur l'équipement et de déterminer un régime de fonctionnement satisfaisant de la ligne d'injection. La synthèse d'un film de VO_2 avec de l'eau comme précurseur, a ainsi été réalisée sur un substrat de silice. La fenêtre ALD de VO_2 , pour notre équipement, a été déterminée entre 120°C et 160°C environ. Une croissance de 0.73 nm par cycle a été obtenue pour des dépôts à 150°C . Après un recuit à 500°C et sous une pression d'oxygène contrôlée à 12mTorr, la structure monoclinique de VO_2 a pu être stabilisée. La pression d'oxygène dans la chambre de recuit s'est révélée être un paramètre de premier ordre pour stabiliser la phase désirée de VO_2 . Les mesures de résistivité en température ont révélé pour ce film, la présence d'une transition résistive, réversible, de 2 ordres de grandeurs. Cette synthèse a permis de confirmer l'intérêt du précurseur de TEMAV, pour stabiliser des films à base de vanadium en valence IV.

La même approche basse température a donc été utilisée pour la synthèse d'un film de sulfure de vanadium. Toutefois, aucune fenêtre ALD n'a pu être obtenue pour cette synthèse, en raison de la refunctionalisation de la surface qui n'est pas effective en dessous de 150°C et de la décomposition du précurseur métallique, qui apparaît vers 175°C . Les analyses XPS *quasi in-situ* ont permis de fixer la température de dépôt optimale du film à 200°C . Ces analyses ont d'autre part permis de révéler la stoechiométrie du film équivalente à $\text{VS}_{1.1}\text{O}$. Le film obtenu présente donc une forte contamination en oxygène liée au procédé. Ce film présente une bonne homogénéité et une bonne uniformité sur des plaques 300mm. En revanche, il possède une faible stabilité après remise à l'air. Un autre inconvénient concerne le temps de dépôt, qui demeure très important ($>5\text{min/cycle}$). Pour optimiser la durée du dépôt, l'utilisation d'un plasma a été envisagée. Cependant, les résultats révèlent une forte détérioration du film due à l'utilisation du plasma. Des études complémentaires comme la variation du pourcentage de dihydrogène pourrait cependant permettre l'utilisation d'un plasma. Ce temps de dépôt ne présente pas industriellement de blocage particulier. En effet, il existe actuellement de grandes chambres de réaction permettant d'effectuer des dépôts sur un grand nombre de plaque simultanément.

Le caractère transparent et conducteur du film de $\text{VS}_{1.1}\text{O}$ a pu être mis en évidence au travers de différentes méthodes de caractérisation. Un film de 6nm présente une transmittance de 70% et une résistivité de $1564\mu\text{Ohm.cm}$. Cette valeur reste sensiblement constante à l'air jusqu'à 270°C . Des analyses complémentaires en fonction de l'épaisseur du dépôt ont montré son impact sur les propriétés optiques et électriques. L'augmentation de l'épaisseur du film provoque une hausse de la conductivité et la baisse de la transmittance du film. Un compromis pour ce matériau

sera donc nécessaire entre conductivité et transparence. Pour améliorer ses propriétés, plusieurs post-traitements ont été évalués. Après recuit à 950°C sous EDT, un film lamellaire de V_7S_8 est obtenu. Ce matériau présente une distance interplan de 5,64 Å. Un recuit à 950°C sous EDT permet de diviser par deux la résistivité du film, cependant il provoque une diminution de la transmittance d'environ 5% entre 500 et 2000nm. Un compromis, là encore est nécessaire entre propriétés électriques et optiques.

Pour résumer, le film lamellaire de 5,2nm de V_7S_8 obtenu présente une densité de porteur de $1,1.10^{23} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité de $0,2 \text{ cm}^2.(\text{V.s})^{-1}$, une transmittance de 75 %, une conductivité de 1063 S.cm^{-1} , un travail de sortie (*Work function*) de 4,8 eV et les trous sont les porteurs majoritaires (type p).

Nous allons maintenant tenter d'évaluer le potentiel du film de V_7S_8 pour des applications optoélectroniques. Nous sommes conscient que ce travail n'est pas sans risque et qu'il s'agit de prendre le recul nécessaire pour cette évaluation. Notamment, nous n'avons qu'une vue partielle de l'ensemble des propriétés du film de sulfure de vanadium. Il est évident que pour ces applications, les critères de sélection sont une conductivité élevée et une transparence élevée. Il existe deux figures de mérite pour pouvoir évaluer la performance de ces matériaux. En 1976, Haacke a ainsi proposé une figure de mérite simple et utile mettant en corrélation la transmittance (T) et la résistance de la couche R_s (avec $R_s = 1/\sigma d$ dans laquelle σ représente la conductivité et d l'épaisseur) [123] :

$$FoM_h = T^q/R_s = T^q \sigma d \quad (4.9)$$

Dans cette expression q est un exposant qui désigne le facteur de transmission requis pour une application spécifique. Dans notre cas, on choisira un $q=10$ car une transmittance de 90% est suffisante pour la majorité des dispositifs en opto-électronique. La seconde figure de mérite a été proposée par Gordon [124], elle consiste à effectuer le rapport entre la conductivité (σ) et le coefficient d'absorption dans le visible (α avec $\alpha = (1/d) \cdot \ln(1/T+R)$).

$$FoM_g = \sigma/\alpha = -\frac{1}{R_s q \cdot \ln(T+R)} \quad (4.10)$$

L'avantage de cette approche est que la FoM ne dépend pas de l'épaisseur des films, ce qui permet d'évaluer davantage les performances intrinsèques des matériaux. Cependant dans cette méthode, la conductivité semble être privilégiée vis à vis de la transparence.

Les deux figures de mérites ont été calculées et comparées pour le film de sulfure de vanadium, avec les principaux de type p présents dans la littérature et avec l'ITO qui est actuellement le matériau transparent et conducteur le plus utilisé, mais de type n. Les résultats sont classés par ordre croissant selon la FoM_g dans le tableau 4.5 :

Matériau	e (nm)	Type	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$)	T (%)	σ (S cm^{-1})	FoM _h (*10 ⁶)	FoM _g (*10 ⁶)	Ref
In ₂ O ₃ : Sn	115	n	$1,2 \cdot 10^{21}$	30	85	5900	13300	$4 \cdot 10^6$	[30]
CuCr _{0,95} Mg _{0,95} O ₂	250	p	—	—	30	220	0,03	$4,57 \cdot 10^3$	[125]
V ₇ S ₈	5,2	p	$1,1 \cdot 10^{23}$	0,2	75	1063	31,8	$2,59 \cdot 10^3$	
La _{0,97} Sr _{0,03} CuOS	150	p	—	—	60	20	1,8	587	[35]
CuScO _{2+x}	110	p	—	—	40	15	0,02	180	[126]
ZnIr ₂ O ₄	100-300	p	—	—	61	3,39	0,47	136	[127]
CuBO ₂	200	p	$1 \cdot 10^{17}$	100	75	1,65	1,8	115	[128]
ZnRh ₂ O ₄	100-300	p	—	—	55	2,75	0,13	91	[127]
NiO	110	p	10^{19}	—	40	7,1	$8,18 \cdot 10^{-3}$	85,2	[31]
CuAlO ₂	500	p	$1,3 \cdot 10^{17}$	10,4	28	0,95	$2 \cdot 10^{-4}$	37	[33]
CuAlO ₂	230	p	$2,7 \cdot 10^{19}$	0,13	70	0,34	0,22	21	[129]
Cr ₂ O ₃ :(Mg,N)	150	p	10^{19}	0,1	65	0,33	0,066	11,5	[130]
CuGaO ₂	300	p	$1,7 \cdot 10^{18}$	0,23	80	0,02	0,2	8,4	[34]
SnO	30	p	10^{17}	4,8	85	10^{-1}	0,06	1,84	[131]
SrCu ₂ O ₂	130	p	$6,1 \cdot 10^{18}$	0,46	70	$4,83 \cdot 10^{-2}$	0,017	1,76	[36]
NiO	230	p	10^{17}	0,52	40	10^{-4}	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	[131]

Tableau 4.5 – Comparaison des propriétés optiques et électriques des principaux TCO de type p avec un film de sulfure de vanadium de 5,2 nm

On observe au travers de ce tableau, qu'il y a de grandes différences entre les matériaux de type n et les matériaux de type p. Si l'on regarde seulement les deux figures de mérite ; le film de sulfure de vanadium semble d'après les résultats faire partie des matériaux transparents et conducteurs de type p les plus performants. Cependant, il est aussi important de noter que ce film présente une des mobilités les plus faibles parmi tous les matériaux comparés. La FIGURE 4.31, présente l'inverse de la résistance carré (équivalente à la conduction carré) en fonction de la transmission.

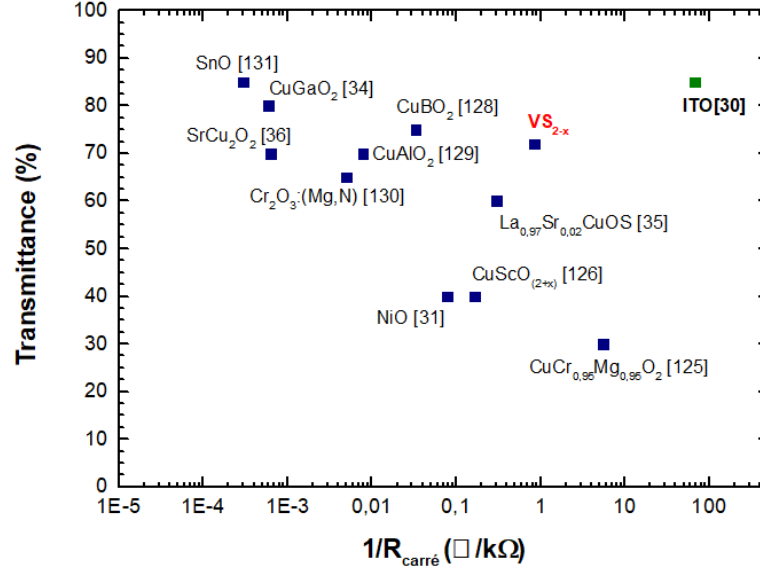


FIGURE 4.31 – Mesures de résistivité quatre points obtenues pour un dépôt de 7nm en fonction de la température de recuit et de l’atmosphère de recuit

Cette figure nous permet de visualiser le fort écart en performance qu’il existe entre les TCO de type n et ceux de type p. D’autre part, cette figure confirme l’intérêt que peut porter le film de sulfure de vanadium comme matériau transparent et conducteur de type p. D’autres analyses complémentaires sont nécessaires pour valider les propriétés obtenues et découvrir de nouvelles caractéristiques :

- Des analyses par KPEEM-XPS pourraient par exemple permettre de valider le type de porteur majoritaire et d’obtenir le band gap de ce matériau.
- La valeur du gap optique pourrait être extraite au travers de mesures de transmittance réalisées sur un échantillon déposé sur quartz. Le quartz présente une gamme de transmission plus large que le borosilicate.
- Dans le but de diminuer le temps de dépôt, une étude plus approfondie sur l’utilisation d’un plasma est nécessaire. Une étude sur le débit de dihydrogène, pourrait par exemple permettre de diminuer l’agressivité du plasma vis à vis du dépôt.
- Des études plus poussées sur les paramètres de recuit, rampe en température, débit d’EDT contrôlé, pourraient permettre d’améliorer les propriétés électriques et optiques du film.
- Une étude plus approfondie est aussi nécessaire sur la gravure du film. Le transfert vers une gravure voie sèche serait intéressante car elle permettrait d’optimiser le procédé de gravure du film et d’obtenir une gravure unidirectionnelle.
- L’étude de la croissance sur d’autres matériaux 2D tels que sur le MoS₂, WS₂ ou encore le graphène, pourrait ouvrir la porte à un large panel d’application.

Toutes ces études permettraient de mieux évaluer le potentiel de ce matériau pour une application spécifique.

Bibliographie

- [1] Ed GERSTNER. “Nobel Prize 2010 : Andre Geim & Konstantin Novoselov”. In : *Nature Physics* 6.11 (nov. 2010), p. 836-836. ISSN : 1745-2481.
- [2] Zhen ZHEN et Hongwei ZHU. “Structure and Properties of Graphene”. In : *Graphene*. Academic Press, 2018.
- [3] Rubén MAS-BALLESTÉ et al. “2D materials : to graphene and beyond”. In : *Nanoscale* 3 (2011), p. 20-30.
- [4] Humberto R. GUTIERREZ, Nestor PEREA-LOPEZ et ELIAS. “Extraordinary Room-Temperature Photoluminescence in Triangular WS₂ Monolayers”. In : *Nano Letters* 13.8 (2013), p. 3447-3454.
- [5] K. H. MICHEL et al. “Piezoelectricity in two-dimensional materials : Comparative study between lattice dynamics and ab initio calculations”. In : *PRB* 95.12 (2017), p. 125415.
- [6] Liang CAI et al. “Vacancy-Induced Ferromagnetism of MoS₂ Nanosheets”. In : *Journal of the American Chemical Society* 137.7 (2015), p. 2622-2627.
- [7] A.H. THOMPSON, R.F. GAMBLE et J.F. REVELLI. “Transitions between semiconducting and metallic phases in 1-T TaS₂”. In : *Solid State Communications* 9.13 (1971), p. 981-985. ISSN : 0038-1098.
- [8] Stephane CADOT. “Elaboration de monocouches de dichalcogenure de métaux de transition du groupe IV par chimie organometallique de surface”. Thèse de doctorat. Université de Lyon, 2016.
- [9] Xu PENG et al. “Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors”. In : *Chem. Soc. Rev.* 43 (10 2014), p. 3303-3323.
- [10] Saleem J. DENHOLME. “Novel nanostructures in transition metal chalcogenide systems”. Thèse de doctorat. University of Glasgow, 2011.
- [11] M.N. RANTHO et al. “Asymmetric supercapacitor based on vanadium disulfide nanosheets as a cathode and carbonized iron cations adsorbed onto polyaniline as an anode”. In : *Electrochimica Acta* 260 (2018), p. 11-23. ISSN : 0013-4686.
- [12] Yuqiao GUO et al. “Modulation of Metal and Insulator States in 2D Ferromagnetic VS₂ by van der Waals Interaction Engineering”. In : *Advanced Materials* 29.29 (2017). 1700715, 1700715-n/a. ISSN : 1521-4095.
- [13] Wenhui WANG et al. “First-principles investigations of vanadium disulfide for lithium and sodium ion battery applications”. In : *RSC Adv.* 6 (60 2016), p. 54874-54879.
- [14] Hui PAN. “Tension-Enhanced Hydrogen Evolution Reaction on Vanadium Disulfide Monolayer”. In : *Nanoscale Research Letters* 11.1 (2016), p. 113. ISSN : 1556-276X.
- [15] Ruiqi ZHANG, Xiaojun WU et Jinlong YANG. “Blockage of ultrafast and directional diffusion of Li atoms on phosphorene with intrinsic defects”. In : *Nanoscale* 8.7 (2016).
- [16] H. S. W. CHANG et D.M. SHLEICH. “TiS₂ and TiS₃ Thin Films Prepared by MOCVD”. In : *Journal of solid state chemistry* (1992), p. 62-70.

-
- [17] Qingqing JI et al. "Metallic Vanadium Disulfide Nanosheets as a Platform Material for Multifunctional Electrode Applications". In : *Nano Letters* 17.8 (2017). PMID : 28749686, p. 4908-4916. eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01914>.
 - [18] Min KAN et al. "A density functional theory study of the tunable structure, magnetism and metal-insulator phase transition in VS₂ monolayers induced by in-plane biaxial strain". In : *Nano Research* 8.4 (2015), p. 1348-1356. ISSN : 1998-0000.
 - [19] Jiangtan YUAN et al. "Facile Synthesis of Single Crystal Vanadium Disulfide Nanosheets by Chemical Vapor Deposition for Efficient Hydrogen Evolution Reaction". In : *Advanced Materials* 27.37 (2015), p. 5605-5609. ISSN : 0935-9648.
 - [20] Jun FENG et al. "Metallic Few-Layered VS₂ Ultrathin Nanosheets : High Two-Dimensional Conductivity for In-Plane Supercapacitors". In : *Journal of the American Chemical Society* 133.44 (2011). PMID : 21951158, p. 17832-17838. eprint : <https://doi.org/10.1021/ja207176c>.
 - [21] Hui PAN. "Electronic and Magnetic Properties of Vanadium Dichalcogenides Monolayers Tuned by Hydrogenation". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 118.24 (2014), p. 13248-13253. eprint : <https://doi.org/10.1021/jp503030b>.
 - [22] Mianzeng ZHONG et al. "Ferromagnetism in VS₂ nanostructures : Nanoflowers versus ultrathin nanosheets". In : *Materials Letters* 124 (2014), p. 282-285.
 - [23] Daqiang GAO et al. "Ferromagnetism in ultrathin VS₂ nanosheets". In : *J. Mater. Chem. C* 1 (37 2013), p. 5909-5916.
 - [24] Yandong MA et al. "Evidence of the Existence of Magnetism in Pristine VX₂ Monolayers (X = S, Se) and Their Strain-Induced Tunable Magnetic Properties". In : *ACS Nano* 6.2 (2012), p. 1695-1701.
 - [25] Hui ZHANG, Li-Min LIU et Woon-Ming LAU. "Dimension-dependent phase transition and magnetic properties of VS₂". In : *J. Mater. Chem. A* 1 (36 2013), p. 10821-10828.
 - [26] F. BONACCORSO et al. "Graphene photonics and optoelectronics". In : *Nature Photonics* 4.9 (2010), p. 611-622.
 - [27] Kin Fai MAK et Jie SHAN. "Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides". In : *Nature Photonics* 10.4 (2016), p. 216-226.
 - [28] Wenjing ZHANG et al. "Van der Waals stacked 2D layered materials for optoelectronics". In : *2D Materials* 3.2 (2016), p. 022001.
 - [29] K. BADEKER. "Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen". In : *Annalen der Physik* 327.4 (1907), p. 749-766.
 - [30] Kelvin H L ZHANG et al. "P-type transparent conducting oxides". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 28.38 (2016), p. 383002.
 - [31] H. SATO et al. "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering". In : *Thin Solid Films* 236.1 (1993), p. 27-31. ISSN : 0040-6090.
 - [32] P.S PATIL et L.D KADAM. "Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films". In : *Applied Surface Science* 199.1 (2002), p. 211-221. ISSN : 0169-4332.
 - [33] Hiroshi KAWAZOE et al. "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂". In : *Nature* 389.6654 (1997), p. 939-942. ISSN : 1476-4687.
 - [34] K. UEDA et al. "Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO₂ thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition". In : *Journal of Applied Physics* 89.3 (2001), p. 1790-1793. eprint : <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.1337587>.

-
- [35] Hidenori HIRAMATSU et al. "Preparation of transparent p-type ($\text{La}_x\text{Sr}_x\text{O}$)CuS thin films by r.f. sputtering technique". In : *Thin Solid Films* 411.1 (2002). Proceedings of the 2nd International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, p. 125-128. ISSN : 0040-6090.
 - [36] Hiroshi KAWAZOE et al. "Transparent p-Type Conducting Oxides : Design and Fabrication of p-n Heterojunctions". In : *MRS Bulletin* 25.8 (2000), p. 280-336.
 - [37] I. HAMBERG et C. G. GRANQVIST. "Evaporated Sn-doped In_2O_3 films : Basic optical properties and applications to energy efficient windows". In : *Journal of Applied Physics* 60.11 (1986), p. 123-160.
 - [38] D.R. SAHU, Shin Yuan LIN et Jow Lay HUANG. "ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode". In : *Applied Surface Science* 252.20 (2006), p. 7509-7514.
 - [39] Efraín OCHOA-MARTINEZ et al. "Determination of a refractive index and an extinction coefficient of standard production of CVD graphene". In : *Nanoscale* 7 (2015), p. 1491-1500.
 - [40] Zhiyuan DING et al. "Optical characteristic study of monolayer VS_2 based on first principles calculations". In : *Solid State Communications* 266 (2017), p. 26-29.
 - [41] GUO Peng-Fei LIU JIAN-ZHE. " VS_2 Nanosheets : A Potential Anode Material for Li-ion Batteries". In : *Journal of Inorganic Materials* 30.12, 1339 (2015), p. 1339.
 - [42] Dongxu YU et al. "Hierarchical flower-like VS_2 nanosheets and A high rate-capacity and stable anode material for sodium-ion battery". In : *Energy Storage Materials* 11 (2018), p. 1-7. ISSN : 2405-8297.
 - [43] Natalia S. MIKHALEVA et al. " VS_2 Graphene Heterostructures as Promising Anode Material for Li-Ion Batteries". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 121.43 (2017), p. 24179-24184. eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07630>.
 - [44] Yu JING et al. "Metallic VS_2 Monolayer : A Promising 2D Anode Material for Lithium Ion Batteries". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 117.48 (2013), p. 25409-25413. eprint : <http://dx.doi.org/10.1021/jp410969u>.
 - [45] Xinfu ZHOU et al. "Facile synthesis and electrochemical properties of two dimensional layered MoS_2 /graphene composite for reversible lithium storage". In : *Journal of Power Sources* 251 (2014), p. 264-268. ISSN : 0378-7753.
 - [46] Yuan Yue LIU et al. "Feasibility of Lithium Storage on Graphene and Its Derivatives". In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4.10 (2013). PMID : 26282987, p. 1737-1742. eprint : <https://doi.org/10.1021/jz400491b>.
 - [47] Hamid GUALOUS, Rolland GALLAY et Alain. BERTHON. "Utilisation des supercondensateurs pour le stockage de l energie embarquee : applications transport". In : *Revue de l electricite et de l electronique* 8 (2004), p. 83-90.
 - [48] Bidhan PANDIT, Swapnil S. KARADE et Babasaheb R. SANKAPAL. "Hexagonal VS_2 Anchored MWCNTs : First Approach to Design Flexible Solid-State Symmetric Supercapacitor Device". In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 9.51 (2017). PMID : 29200257, p. 44880-44891. eprint : <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13908>.
 - [49] Meryl D. STOLLER et al. "Graphene-Based Ultracapacitors". In : *Nano Letters* 8.10 (2008). PMID : 18788793, p. 3498-3502. eprint : <https://doi.org/10.1021/nl802558y>.
 - [50] Jean-Claude LASSÈGUES. *Supercondensateurs*. Ed. Techniques Ingénieur, 2001.
 - [51] Junjun ZHANG et al. "Synergistic Interlayer and Defect Engineering in VS_2 Nanosheets toward Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction". In : *Small* 14.9 (2018), p. 1703098.

- [52] Ali EFTEKHARI. "Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction". In : *International Journal of Hydrogen Energy* 42.16 (2017), p. 11053-11077. ISSN : 0360-3199.
- [53] Guoqiang ZHAO et al. "Heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction : a review". In : *Advanced Functional Materials* 28.43 (2018), p. 1803291.
- [54] Xiumei GENG et al. "Pure and stable metallic phase molybdenum disulfide nanosheets for hydrogen evolution reaction". In : *Nature communications* 7 (2016), p. 10672.
- [55] Hanfeng LIANG, Huanhuan SHI et Dongfang ZHANG. "Solution growth of vertical VS₂ nanoplate arrays for electrocatalytic hydrogen evolution". In : *Chemistry of Materials* 28.16 (2016), p. 5587-5591.
- [56] Yuanju QU et al. "Ultra-high electrocatalytic activity of VS₂ nanoflowers for efficient hydrogen evolution reaction". In : *J. Mater. Chem. A* 5 (29 2017), p. 15080-15086.
- [57] Yuyan CHEN, Liang CHENG et Ziliang DONG. "Degradable vanadium disulfide nanostructures with unique optical and magnetic functions for cancer theranostics." In : *Angewandte Chemie International Edition* 56.42 (2017), p. 12991-12996.
- [58] Cuicui DU et al. "Water-soluble VS₂ quantum dots with unusual fluorescence for biosensing". In : *Sensors and Actuators B Chemical* 255 (2018), p. 926-934. ISSN : 0925-4005.
- [59] D. W. MURPHY et al. "Preparation and properties of Li_x VS₂". In : *Inorganic Chemistry* 16.12 (1977), p. 3027-3031. eprint : <http://dx.doi.org/10.1021/ic50178a008>.
- [60] M. MULAZZI et al. "Absence of nesting in the charge-density-wave system 1T-VS₂ as seen by photoelectron spectroscopy". In : *Phys. Rev. B* (2010).
- [61] Helen Annal THERESE et al. "VS₂ Nanotubes Containing Organic-Amine Templates from the NT-VO_x Precursors and Reversible Copper Intercalation in NT-VS₂". In : *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005), p. 262-265.
- [62] EDUARDO RODRIGUEZ ALVAREZ. "Contribution a l'étude de la structure électronique d'alliages ordonnés et de leurs composés d'insertion et de substitution". Thèse de doctorat. 1995, 161 P.
- [63] Meng JIANG et al. "Room Temperature Optical Constants and Band Gap Evolution of Phase Pure M1-VO₂ Thin Films Deposited at Different Oxygen Partial Pressures by Reactive Magnetron Sputtering". In : *J. Nanomaterials* 2014 (2014).
- [64] B. van LAAR et D.J.W. IJDO. "Preparation, crystal structure, and magnetic structure of LiCrS₂ and LiVS₂". In : *Journal of Solid State Chemistry* 3.4 (1971), p. 590-595. ISSN : 0022-4596.
- [65] I. KAWADA et al. "Crystal structures of V₃S₄ and V₅S₈". In : *Journal of Solid State Chemistry France* 15 (1975), p. 246-252.
- [66] Wei Sun LEONG et al. "Synthetic Lateral Metal-Semiconductor Heterostructures of Transition Metal Disulfides". In : *Journal of the American Chemical Society* 140.39 (2018). PMID : 30235414, p. 12354-12358. eprint : <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07806>.
- [67] Mongur HOSSAIN et al. "Chemical vapor deposition of 2D vanadium disulfide and diselenide and Raman characterization of the phase transitions". In : *Advanced Materials Interfaces* 5.16 (2018), p. 1800528.
- [68] Yi-Hsien LEE et al. "Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition". In : *Advanced Materials* 24.17 (2012), p. 2320-2325. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201104798>.
- [69] Tuomo SUNTOLA. "Atomic layer epitaxy". In : *Thin Solid Films* 216.1 (1992). Papers presented at the International Workshop on Science and Technology of Thin Films for the 21st Century, Evanston, IL, USA, July 28-August 2, 1991, p. 84-89. ISSN : 0040-6090.

- [70] Tuomo SUNTOLA et Jaakko HYVARINEN. "Atomic Layer Epitaxy". In : *Annual Review of Materials Science* 15.1 (1985), p. 177-195. eprint : <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.15.080185.001141>.
- [71] T.W. SCHARF et al. "Atomic layer deposition of tungsten disulphide solid lubricant nanocomposite coatings on rolling element bearings". In : *Tribology Transactions* 52.3 (2009), p. 284-292.
- [72] V. PORE, M. RITALA et M. LESKELE. "Atomic Layer Deposition of Titanium Disulfide Thin Films". In : *Chemical Vapor Deposition* 13.4 (2007), 163-168. ISSN : 1521-3862.
- [73] N. BAHLAWANE et D. LENOBLE. "Vanadium oxide compounds : Structure, properties, and growth from the gas phase". In : *Chemical Vapor Deposition* 20.7-9 (2014). cited By 51, p. 299-311.
- [74] J.H. SIMONS et M.G. POWELL. "Properties of Vanadium Tetrachloride". In : *Journal of the American Chemical Society* 67.1 (1945), p. 75-77.
- [75] L.E. TREVORROW, J. FISCHER et R.K. STEUNENBERG. "The Preparation and Properties of Vanadium Pentafluoride". In : *Journal of the American Chemical Society* 79.19 (1957), p. 5167-5168.
- [76] I. ENDLER et al. "Chemical vapour deposition of MoS₂ coatings using the precursors MoCl₅ and H₂ S". In : *Surface and Coatings Technology* 120.Supplement C (1999), p. 482-488. ISSN : 0257-8972.
- [77] Antony PETER et al. "Process study and characterization of VO₂ thin films synthesized by ALD using TEMAV and O₃ precursors". In : *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 1 (août 2012), p. 169-174.
- [78] Geert RAMPELBERG et al. "Crystallization and semiconductor-metal switching behavior of thin VO₂ layers grown by atomic layer deposition". In : *Thin Solid Films* 550 (2014), p. 59-64.
- [79] D.C. CRANS et J.J. SMEE. *Vanadium*. T. 4. cited By 29. 2004, p. 175-239.
- [80] M. LAPPERT et al. *Metal Amide Chemistry*. 2008, p. 1-355.
- [81] Hyunhang PARK et al. "Study of a Vanadium Precursor for VO₂ Thin Film Growth in the Atomic Layer Deposition Process by Multiscale Simulations". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 120.49 (2016), p. 28193-28203. eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06347>.
- [82] Timothee BLANQUART et al. "Atomic layer deposition and characterization of vanadium oxide thin films". In : *RSC Adv.* 3 (4 2013), p. 1179-1185.
- [83] Stephane CADOT et al. "A novel 2-step ALD route to ultra-thin MoS₂ films on SiO₂ through a surface organometallic intermediate". In : *Nanoscale* 9 (2 2017), p. 538-546.
- [84] W.F. GIAUQUE et R.W. BLUE. "Hydrogen Sulfide. The Heat Capacity and Vapor Pressure of Solid and Liquid. The Heat of Vaporization. A Comparison of Thermodynamic and Spectroscopic Values of the Entropy". In : *Journal of the American Chemical Society* 58.5 (1936). cited By 50, p. 831-837.
- [85] Alexander PERGAMENT, Elena KAZAKOVA et Andreas MORAK. "The photoinduced Mott transition from metal to insulator : the problem of critical concentration". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 17.7 (2005), p. 1151-1156.
- [86] A. ZYLBERSZTEJN et N. F. MOTT. "Metal-insulator transition in vanadium dioxide". In : *Phys. Rev. B* 11 (11 1975), p. 4383-4395.
- [87] N F MOTT. "The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals". In : *Proceedings of the Physical Society. Section A* 62.7 (1949), p. 416-422.

-
- [88] Aurelien DIDELOT. “Films d oxydes de vanadium thermochromes dopes aluminium obtenus apres un recuit d oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique”. Thèse de doctorat. 2017.
 - [89] T. SAKATA, K. SAKATA et I. NISHIDA. “Study of Phase Transition in NbO₂”. In : *physica status solidi (b)* 20.2 (1967), K155-K157.
 - [90] H. OKINAKA et al. “Electrical properties of V₈ O₁₅ single crystal”. In : *Physics Letters A* 33.6 (1970), p. 370-371.
 - [91] J. G. YANG et K. YANG. “Ka-Band 5-Bit MMIC Phase Shifter Using InGaAs PIN Switching Diodes”. In : *IEEE Microwave and Wireless Components Letters* 21.3 (2011), p. 151-153.
 - [92] R.O. DILLON, K. LE et N. IANNO. “Thermochromic VO₂ sputtered by control of a vanadium-oxygen emission ratio”. In : *Thin Solid Films* 398-399 (2001), p. 10-16.
 - [93] Dale L PERRY. *Handbook of inorganic compounds*. CRC press, 2016.
 - [94] Yijia GU et al. “Thermodynamics of strained vanadium dioxide single crystals”. In : *Journal of Applied Physics* 108.8 (2010), p. 083517. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.3499349>.
 - [95] Shinbuhm LEE et al. “Epitaxial stabilization and phase instability of VO₂ polymorphs”. In : *Scientific Reports* 6 (2016), p. 19621.
 - [96] Xiao-Ying WEI et al. “Analysis of the resistive switching behaviors of vanadium oxide thin film”. In : *Chinese Physics B* 22.3 (2013), p. 037201.
 - [97] Yong ZHAO et al. “Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO₂ thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates”. In : *Journal of Applied Physics* 111.5 (2012), p. 053533. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.3692391>.
 - [98] Qiwu SHI et al. “Terahertz transmission characteristics across the phase transition in VO₂ films deposited on Si, sapphire, and SiO₂ substrates”. In : *Journal of Applied Physics* 112.3 (2012), p. 033523. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.4746701>.
 - [99] V. FANG et al. *A Review of near infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures*. GNS Science report. GNS Science, 2013.
 - [100] R. Li VOTI et al. “Optimization of thermochromic VO₂ based structures with tunable thermal emissivity”. In : *Journal of Applied Physics* 112.3 (2012), p. 034305. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.4739489>.
 - [101] Frederic GUINETON et al. “Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films : role of deposition process and microstructure”. In : *Thin Solid Films* 446.2 (2004), p. 287-295. ISSN : 0040-6090.
 - [102] Changhong CHEN et al. “Preparation and properties of vanadium dioxide thin films for uncooled microbolometer”. In : *25th International Conference on Infrared and Millimeter Waves* (2000).
 - [103] Jonathan LEROY. “Caracteristiques electriques non-lineaires de la transition isolant-metal du dioxyde de vanadium (VO₂) : application a la conception de materiaux accordables dans le domaine terahertz”. Thèse de doctorat. Universite de Limoges, 2013.
 - [104] A. HENDAOUY et al. “Enhancement of the positive emittance-switching performance of thermochromic VO₂ films deposited on Al substrate for an efficient passive thermal control of spacecrafts”. In : *Current Applied Physics* 13.5 (2013), p. 875-879. ISSN : 1567-1739.
 - [105] Yanfeng GAO et al. “Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass : A review on progress in solution processing”. In : *Nano Energy* 1.2 (2012), p. 221-246.

- [106] M. KAMALISARVESTANI et al. "Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows". In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 26 (2013), p. 353-364.
- [107] Minsu LIU et al. "Recent Advances in Nanostructured Vanadium Oxides and Composites for Energy Conversion". In : *Advanced Energy Materials* 7.23 (2017), p. 1700885.
- [108] Catherine MARICHY et Nicola PINNA. "Carbon-nanostructures coated/decorated by atomic layer deposition : Growth and applications". In : *Coordination Chemistry Reviews* 257.23 (2013), p. 3232-3253.
- [109] Matthew S. WEIMER et al. "Oxidation State Discrimination in the Atomic Layer Deposition of Vanadium Oxides". In : *Chemistry of Materials* 29.15 (2017), p. 6238-6244.
- [110] J. C. BADOT et al. "Atomic layer epitaxy of vanadium oxide thin films and electrochemical behavior in presence of lithium Ions". In : *Electrochemical and Solid-State Letters* (2000).
- [111] Xinyi CHEN et al. "Ozone based Atomic Layer Deposition of crystalline V_2O_5 films for high performance electrochemical energy storage". In : *Chemistry of Materials* 24.7 (2012), p. 1255-1261.
- [112] Simon FLEISCHMANN et al. "Tailored Mesoporous Carbon Vanadium Pentoxide Hybrid Electrodes for High Power Pseudocapacitive Lithium and Sodium Intercalation". In : *Chemistry of Materials* 29.20 (2017), p. 8653-8662.
- [113] V.P. PRASADAM et al. "Study of VO_2 thin film synthesis by atomic layer deposition". In : *Materials Today Chemistry* 12 (2019), p. 332-342.
- [114] Felix MATTELAER et al. "Atomic layer deposition of vanadium oxides for thin-film lithium-ion battery applications". In : *RSC Adv.* 6 (2016), p. 114658-114665.
- [115] K. ZHANG et al. "Synthesis of VO_2 thin Films by Atomic Layer Deposition with TEMAV as Precursor". In : *ECS Transactions* 50.13 (2013). ISSN : 1938-5862.
- [116] Dennis M. HAUSMANN et al. "Atomic Layer Deposition of Hafnium and Zirconium Oxides Using Metal Amide Precursors". In : *Chemistry of Materials* 14.10 (2002), p. 4350-4358. eprint : <https://doi.org/10.1021/cm020357x>.
- [117] A. MULLER et E. DIEMANN. "Polysulfide Complexes of Metals". In : *Inorganic Chemistry*. T. 31. Academic Press, 1987, p. 89.
- [118] Changhyun KO, Zheng YANG et Shriram RAMANATHAN. "Work Function of Vanadium Dioxide Thin Films Across the Metal-Insulator Transition and the Role of Surface Nonstoichiometry". In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 3.9 (2011). PMID : 21827179, p. 3396-3401. eprint : <https://doi.org/10.1021/am2006299>.
- [119] Changqing SONG et al. "Highly efficient field emission properties of a novel layered VS_2 ZnO nanocomposite and flexible VS_2 nanosheet". In : *J. Mater. Chem. C* 2 (21 2014), p. 4196-4202.
- [120] L. J. VAN DER PAUW. "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape". In : *Philips Technical Review* 20 (1958), p. 220-224.
- [121] Olivier TOSONI. "Conception, elaboration et integration d'électrodes transparentes optimisées pour l'extraction des charges dans des dispositifs photovoltaïques." Thèse de doctorat. 2013.
- [122] Mitsutoshi MIYASAKA et John STOEMENOS. "Excimer laser annealing of amorphous and solid-phase-crystallized silicon films". In : *Journal of Applied Physics* 86.10 (1999), p. 5556-5565. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.371560>.
- [123] G. HAACKE. "New figure of merit for transparent conductors". In : *Journal of Applied Physics* 47.9 (1976), p. 4086-4089. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.323240>.

-
- [124] Roy G. GORDON. "Criteria for Choosing Transparent Conductors". In : *MRS Bulletin* 25.8 (2000), 52â€“57.
- [125] R. NAGARAJAN et al. "p-type conductivity in $\text{CuCr}_x\text{Mg}_x\text{O}_2$ films and powders". In : *Journal of Applied Physics* 89.12 (2001), p. 8022-8025. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1372636>.
- [126] N. DUAN et al. "Transparent p-type conducting CuScO_{2+x} films". In : *Applied Physics Letters* 77.9 (2000), p. 1325-1326. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.1289906>.
- [127] Matthijn DEKKERS, Guus RIJNDERS et Dave H. A. BLANK. " ZnIr_2O_4 , a p-type transparent oxide semiconductor in the class of spinel zinc d₆ transition metal oxide". In : *Applied Physics Letters* 90.2 (2007), p. 021903. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.2431548>.
- [128] Michael SNURE et Ashutosh TIWARI. " CuBO_2 : A p-type transparent oxide". In : *Applied Physics Letters* 91.9 (2007), p. 092123. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.2778755>.
- [129] Hiroshi YANAGI et al. "Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting CuAlO_2 ". In : *Journal of Applied Physics* 88.7 (2000), p. 4159-4163. eprint : <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.1308103>.
- [130] E. ARCA, K. FLEISCHER et I. V. SHVETS. "Magnesium, nitrogen codoped Cr_2O_3 : A p-type transparent conducting oxide". In : *Applied Physics Letters* 99.11 (2011), p. 111910. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.3638461>.
- [131] Elvira FORTUNATO et al. "Transparent p-type SnO_x thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing". In : *Applied Physics Letters* 97.5 (2010), p. 052105. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.3469939>.
- [132] Jean-Pierre EBERHART. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. 1997.
- [133] Venkat Sunil Kumar CHANNAM. "Synthesis of strongly correlated oxides and investigation of their electrical and optical properties". Thèse de doctorat. Université de Toulouse, 2017.
- [134] Amandine ARNOULD. "Caractérisation de nanoparticules en milieux complexes : Applications à des nanoparticules organiques et métalliques". Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes, 2018.
- [135] Cheng ZENG, Caitlin VITALE-SULLIVAN et Xiang MA. "In Situ Atomic Force Microscopy Studies on Nucleation and Self-Assembly of Biogenic and Bio-Inspired Materials". In : *Minerals* 7 (2017), p. 158.
- [136] Popescu SIMONA. "Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd : microstructure et biocompatibilité". In : (jan. 2008).
- [137] Remi VALLAT. "Selective deposition of TiO_2 and Ta_2O_5 by adding plasma etching in PEALD process for resistive memories". Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes, 2018.

Annexe

Annexe A : Dépôt par voie chimique en phase vapeur (CVD)

Les procédés CVD sont très utilisés en microélectronique, principalement pour faire croître l'oxyde de silicium, à partir de tétraéthoxysilane (TEOS) et d'ozone. Ce dépôt est en effet rapide (vitesse d'environ 100 nm min^{-1}), et ce matériau se prête mal à d'autres techniques de dépôt (PVD ou ECD). La recherche sur les dépôts en phase vapeur des TMD, a commencé dans les années 90, dans un premier temps suite à la recherche pour les batteries au lithium (LIB's) et dans un second plus récent, suite à l'attraction provoquée par l'apparition des matériaux 2D.

Principe

Les dépôts chimiques en phase vapeur consistent à mettre en contact, un composé volatile du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux, afin d'être éliminés hors du réacteur. L'énergie nécessaire à la réaction est apportée pendant le dépôt sous forme thermique, soit en chauffant l'intégralité de la chambre, soit en chauffant seulement le porte substrat. Cette énergie peut aussi être délivrée par une assistance plasma (PECVD) ou par faisceau laser (LACVD).

La séquence d'un dépôt CVD est illustrée schématiquement dans la FIGURE 32 et les différents mécanismes mis en jeu sont décrits individuellement ci-dessous :

- Transport des espèces réactives gazeuses vers le substrat : le précurseur est introduit dans le réacteur en phase vapeur. Le précurseur sous forme gazeuse est transporté dans la chambre de réaction par des gaz inertes tels que l'hélium ou l'argon.
- Réactions se produisant dans la phase gazeuse : les molécules gazeuses de précurseur présentes dans le réacteur peuvent interagir entre elles et/ou avec un gaz réactif avant le dépôt, ce qui entraîne une nucléation hétérogène et parfois même une formation de poudre. La formation de particules dans la phase gazeuse met en danger la répétabilité, la « propreté » et la qualité des films déposés et, par conséquent, les réactions en phase gazeuse doivent être évitées au maximum.
- Adsorption des molécules précurseurs à la surface : Les molécules du précurseur, après diffusion, sont adsorbées sur la surface du substrat. Habituellement, les réactifs adsorbés sont supposés être en équilibre avec les réactifs présents dans la phase gazeuse.
- Migration (diffusion de surface) des espèces adsorbées : les espèces adsorbées subissent un phénomène de diffusion de surface et migrent avant la réaction. Ce phénomène de migration n'a pas été prouvé jusqu'à présent, mais c'est l'hypothèse principale pour l'explication de la croissance des îlots.
- Décomposition du précurseur à la surface et croissance du film : les molécules du précurseur adsorbé réagissent avec leurs molécules voisines, avec le substrat, ou avec les molécules présentes dans la phase gazeuse pour former un film.

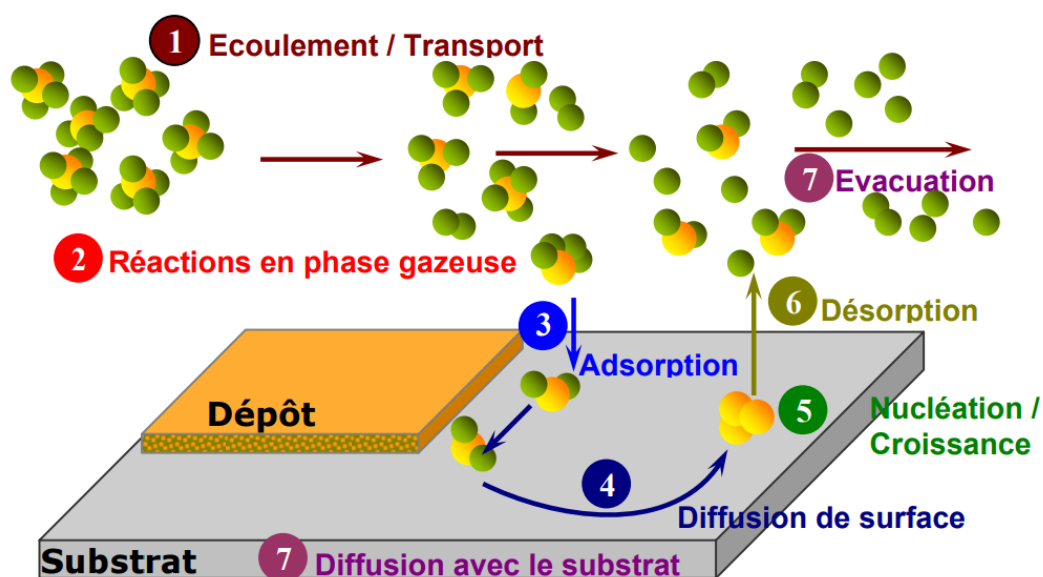


FIGURE 32 – Mécanismes réactionnels d'un procédé CVD [136]

- Désorption et diffusion des sous-produits de réaction : les sous-produits de réaction formés à la suite des réactions de surface et qui ne contribuent pas à la formation du film, désorbent de la surface. Cette étape définit le choix du précurseur, de sorte que seuls des sous-produits volatils sont formés au cours du mécanisme réactionnel. Les molécules de précurseur n'ayant pas réagi désorbent également.
- Élimination des sous-produits de réaction : les sous-produits volatils et les molécules de précurseur n'ayant pas réagi sont expulsés du réacteur par le puit de pompage présent dans tout le réacteur.

Pour ce procédé de dépôt, il existe trois régimes de croissance qui peuvent être représentés à partir du graphique d'Arrhenius. Ce dernier présente le taux de croissance en fonction de l'inverse de la température (FIGURE 33).

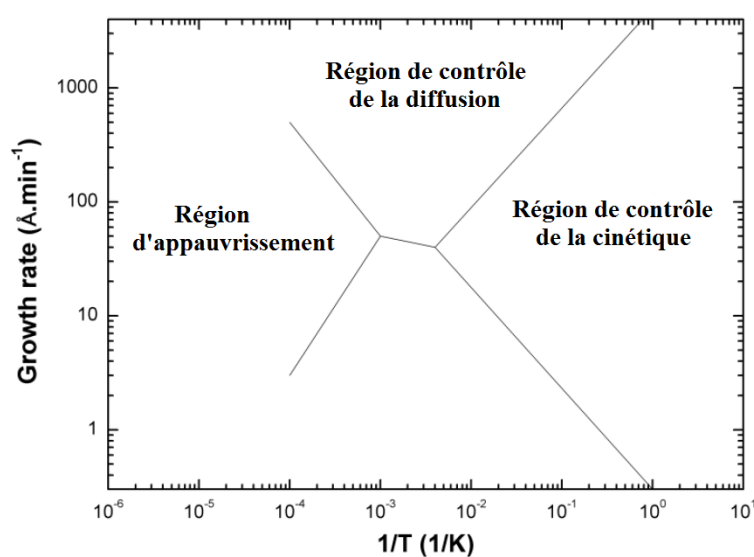


FIGURE 33 – Régimes de croissance pour un dépôt CVD [137]

- La région d'appauvrissement : Cette région est définie lorsque le transport de masse, est l'étape la plus lente. Elle est responsable de l'apport de précurseur dans la zone du réacteur et de l'élimination des sous-produits de réaction ainsi que des réactifs n'ayant pas réagi provenant du réacteur. Le procédé CVD est dans la région d'appauvrissement, quand l'étape 1 ou 7 (FIGURE 32) est l'étape la plus lente.
- La région de contrôle de la diffusion : La vitesse de croissance est contrôlée par la diffusion pour des températures de dépôt élevées. A cette température, presque toutes les molécules de précurseur qui touchent la surface du substrat réagissent pour former le film, une augmentation supplémentaire de la température de dépôt ne montre pas d'effet significatif sur la vitesse de croissance. Ainsi, on peut dire que la région contrôlée par la diffusion, est indépendante de la température du substrat, mais la surface des films obtenues est généralement non uniforme et rugueuse, en raison de la dynamique des flux des gaz.
- La région de contrôle de la cinétique : La vitesse de croissance est limitée par la cinétique chimique à basse température et la croissance augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température suivant l'équation d'Arrhenius. Comme les réactions sont lentes par rapport aux phénomènes de diffusion, l'adsorption de la molécule de précurseur est longue. Le procédé CVD est dans la région de contrôle de la cinétique, quand l'étape 3,4, ou 5, est l'étape la plus lente. Ceci permet d'obtenir la croissance de films homogènes avec des rugosités faibles. La croissance est alors conforme sur des substrats 200 et 300 mm.

Annexe B : Méthodes de caractérisation

La métrologie a été utilisée tout au long de cette thèse pour deux raisons bien distinctes :

- Pour contrôler la stabilité des différents procédés. Utilisée comme métrologie de contrôle, elle s'est traduite toute au long de la thèse par plusieurs étapes de contrôle permettant de vérifier la justesse des mesures,
- Pour analyser les films obtenus. Cette métrologie d'analyse nous a permis de développer et d'améliorer les procédés.

Afin de fournir des résultats ayant un bon degré de fiabilité, les équipements de caractérisation doivent présenter une justesse et une répétabilité adéquates. Pour ce faire, la plupart des équipements de caractérisation sous automatisation doivent présenter un débit de mesures important et être contrôlé régulièrement.

Comme le montre ce rapport, les films étudiés en microélectronique sont de plus en plus minces et les technologies de métrologie usuelles, principalement basées sur des mesures en "volume, deviennent difficiles à mettre en œuvre dans ce domaine. C'est pourquoi dans ce rapport plusieurs techniques de caractérisation de pointe ont été utilisées. Ces procédés réservés il y a encore peu à des laboratoires de caractérisation sont de plus en plus présents dans le monde de la microélectronique. La miniaturisation constante reste un grand challenge pour la métrologie. Ce contexte industriel réclame en effet, une diminution de la taille des faisceaux, une plus grande précision ainsi qu'une automatisation pour des méthodes de caractérisation très pointues.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées, dans ce manuscrit, sont décrites dans cette partie, ainsi que les différents paramètres utilisés.

B.1 : Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoémission (XPS pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface non destructive. Elle est basée sur l'analyse de la dispersion en énergie cinétique, des électrons des atomes ionisés par les photons X. La technique XPS possède les caractéristiques suivantes :

- Elle permet de détecter tous les éléments exceptés l'hydrogène et l'hélium,
- Elle détecte les variations d'environnement chimique des atomes et permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon analysé,
- Elle présente une résolution latérale de quelques dizaines de microns et une résolution en profondeur de l'ordre de 10 nm. En pratique, l'analyse des spectres XPS n'est que semiquantitative, en raison de l'extrême sensibilité de l'émission d'électrons à l'état de surface. La précision à atteindre sur les concentrations en surface, est de l'ordre de 10 à 20 %.

Principe

Le principe de l'XPS repose sur l'interaction d'un rayonnement X avec la matière, qui entraîne l'émission d'électrons issus des niveaux atomiques excités : les photoélectrons X [132] FIGURE 34. Le procédé d'émission des photoélectrons d'un solide peut être divisé en trois étapes :

- Étape 1 : Les rayons X sont absorbés par les atomes et des photoélectrons sont émis ;
- Étape 2 : Une partie des photoélectrons, générés dans le solide , se déplace vers la surface (longueur d'atténuation des électrons (profondeur d'échappement)) ;
- Étape 3 : Les photoélectrons qui ont atteint la surface sont émis dans le vide. Ces photoélectrons sont émis avec une énergie cinétique $E_c = h\nu - E_{liaisons} - W_s$, où W_s représente le travail de sortie des électrons de l'échantillon.

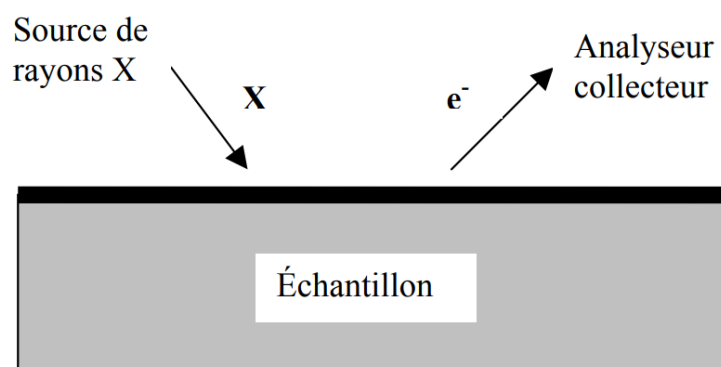


FIGURE 34 – Principe de l'XPS

Pour limiter toute interaction entre les photoélectrons émis et l'atmosphère de la chambre d'analyse, un vide poussé (UHV) de 10^{-8} Torr minimum est nécessaire. Ainsi, la profondeur d'analyse est définie par la deuxième étape d'atténuation des électrons, car plus le photoélectron est émis dans le matériau, plus il y aura de collisions et de pertes d'énergie. Seuls les photoélectrons à l'extrême surface, de 1 à 10nm, peuvent être extraits de la surface de l'échantillon, ce qui fait de l'XPS une technique d'analyse de surface.

Équipement utilisé

Les analyses par spectrométrie photoélectronique X ont été effectuées sur un spectromètre Impact X, présent dans la salle blanche du LETI. Il utilise une source de rayons X à 1,4866 keV (raie $K\alpha$ de l'aluminium). Les spectres des échantillons sont calibrés à partir du pic $C1s$ du carbone, positionné par défaut à 284,8 eV (liaisons C-C des hydrocarbures de contamination naturelle).

La déconvolution des pics a été effectuée avec le logiciel Advantage, en utilisant une fonction provenant du produit d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne. Le calcul des ratios atomiques à partir des aires des pics, intègre des facteurs de sensibilité basés sur les valeurs de sections efficaces de photo-ionisation de Scofield présentes dans le logiciel.

B.2 : Transfert sous vide à l'aide d'une valise "Pfeiffer"

Comme expliqué dans ce document, notre équipement de dépôt : l'ALTACVD300 dispose d'une valise Pfeiffer permettant le transfert sous vide d'un substrat vers un équipement de caractérisation. On retrouve de plus en plus de valise Pfeiffer dans les salles blanches car celles-ci permettent de s'affranchir de l'impact de la remise à l'air.

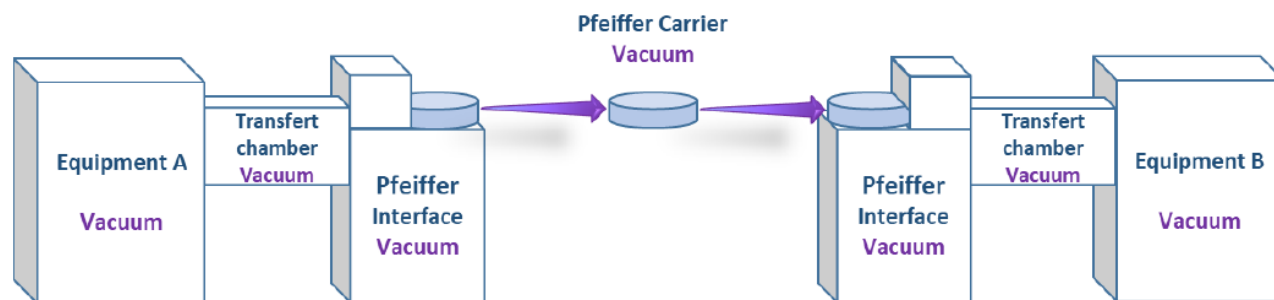


FIGURE 35 – Illustration du transfert d'un substrat sous vide d'un équipement A vers un équipement B en utilisant une valise "Pfeiffer" sous vide

Comme le montre la FIGURE 35, pour permettre ce transfert, chaque équipement doit être équipé du module permettant l'entrée/sortie d'un substrat sous vide dans une valise.

Dans la salle blanche du LETI, on retrouve une plateforme nommée Impact, qui regroupe plusieurs équipements de caractérisation équipés du module et d'une valise Pfeiffer. Parmi ces procédés de caractérisation, on retrouve l'XPS Impact qui a été présenté dans la partie précédente, mais aussi un ellipsomètre, un Raman et un module de photoluminescence.

B.3 : Spectroscopie de réflectivité par rayons X (XRR)

La réflectométrie des rayons X (en anglais : X-Ray Reflectometry ou XRR) est une technique non destructive, largement utilisée en microélectronique pour mesurer l'épaisseur des couches ultra-minces. Cette technique permet de déterminer les épaisseurs des couches, typiquement entre 1 et 200nm avec une précision entre 0,1 et 0,3 nm.

Principe

La méthode consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X parallèles monochromatiques sous incidence rasante et à enregistrer les variations d'intensité du faisceau réfléchi lorsque l'angle d'incidence varie (FIGURE 36). Si le faisceau tombe sur la surface sous un angle très faible, il est totalement réfléchi. Lorsque l'on augmente l'angle d'irradiation graduellement, au-delà d'un certain angle appelé angle critique, qui dépend du matériau, les rayons X sont réfléchis par les interfaces de l'échantillon et provoquent des franges d'interférence.

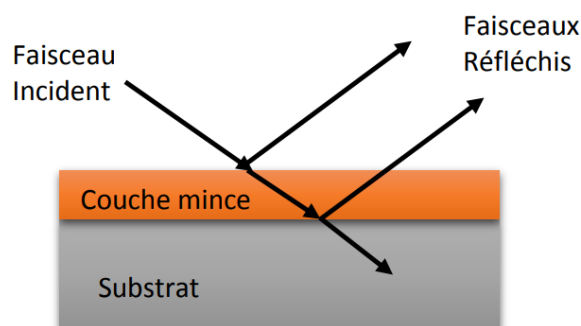


FIGURE 36 – Principe de la XRR Ahmad Chaker

L'analyse XRR permet alors d'obtenir certaines caractéristiques de l'échantillon :

- L'épaisseur du film à partir de la périodicité des franges. La FIGURE 37a montre la différence obtenue par XRR entre un film de 5nm et un film de 10nm.

- La densité à partir de l'angle critique. L'évolution de l'angle critique avec l'augmentation de la densité est schématisée en FIGURE 34b.
- La rugosité de surface et d'interface, à partir de l'amplitude des franges et de l'atténuation de la courbe de réflexion.

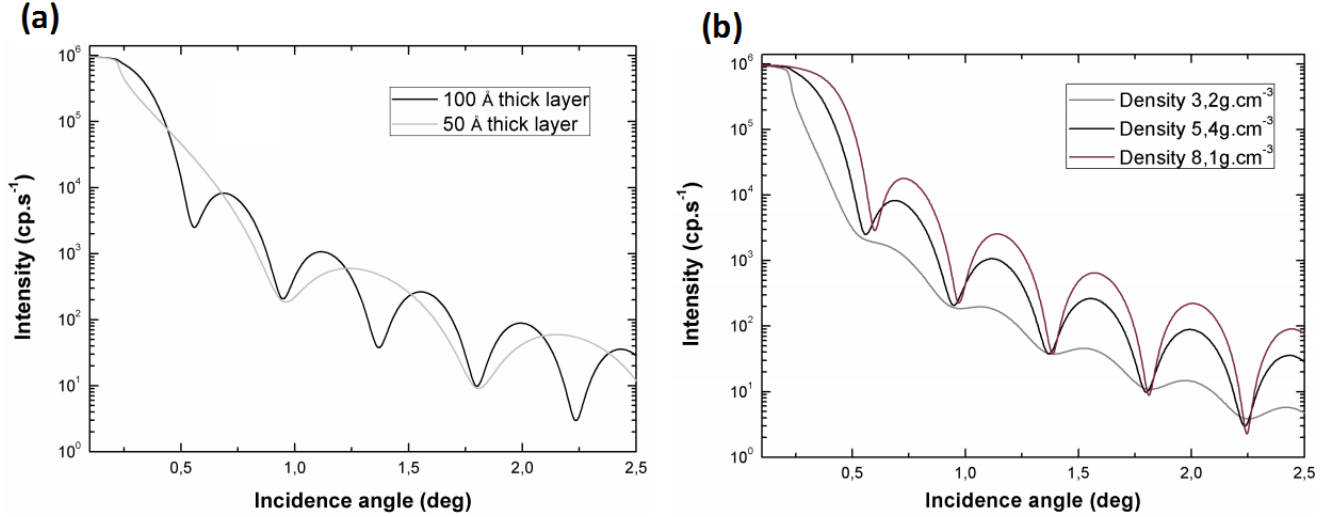


FIGURE 37 – Evolution d'un spectre XRR en fonction de l'épaisseur (a) et de la densité (b)

Équipement utilisé

Deux équipements différents ont été utilisés au cours de ma thèse pour effectuer les mesures XRR. Le premier est un équipement automatisé, J VX 5200T de Jordan Valley, il permet de mesurer les épaisseurs en plusieurs points sur une plaque de 300mm. C'est un équipement très pratique, cependant, la contamination des plaques doit être faible pour pouvoir utiliser cet équipement. Pour effectuer des mesures sur des échantillons ou sur des plaques contaminées, un diffractomètre, Empyrean de Panalytical a été utilisé. Pour ces deux équipements, un balayage en angle de 0 à 4° a été effectué pour avoir plus de précision car comme on a pu le voir, les couches de VS₂ présentent de faibles rugosités. La source de rayon X utilise dans les deux cas, la raie K α du cuivre à une longueur d'onde de 1,54056 Å. Pour simuler les spectres obtenus, le logiciel J VXRR a été utilisé.

B.4 : Mesures par diffraction des rayons X (XRD)

La diffractométrie de rayons X (XRD) est une technique de caractérisation non destructive, qui permet d'obtenir des propriétés structurales et physiques des matériaux. À travers cette technique, on peut déterminer la structure cristalline, les paramètres de maille du matériau ainsi que la taille moyenne des grains présents sur une couche mince.

Principe

Cette méthode consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X parallèles monochromatique qui va être diffracté à différents angles, en fonction de la distance entre les plans cristallins de la couche, suivant la loi de Bragg (FIGURE 38).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (11)$$

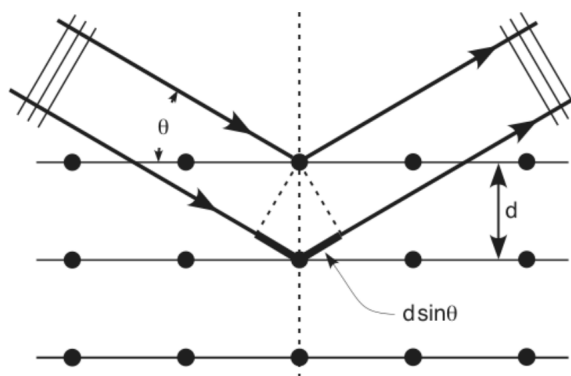


FIGURE 38 – Principe d'une mesure par XRD

Dans cette équation, n représente l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d l'espace entre les plans atomiques et θ l'angle de diffusion entre la source et le détecteur. La loi de Bragg est simplement une conséquence de la périodicité des mailles et ne fait aucune référence à l'arrangement des atomes en chaque point du réseau. De cette façon, la loi de Bragg représente simplement la condition minimale qui permet la diffraction des rayons X par un ensemble de plans parallèles.

Équipement utilisé

Les analyses par diffraction des rayons X ont été obtenues, à partir d'un équipement présent dans la salle blanche du Leti. Ce diffractomètre se nomme PANalytical Xpert Pro et il possède un faisceau monochromatique de rayons X, qui utilise la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=0,154056$ nm). Pour obtenir le maximum d'intensité, les mesures présentées dans ce rapport ont été effectuées par XRD en incidence rasante ou GAXRD. Les couches observées étant très minces, cette méthode est la seule nous permettant d'obtenir une intensité correcte de mesure.

B.5 : Microscope électronique à balayage (MEB)

Le mot microscope provient des mots grecs mikros (petit) et skopeo (observer). Il permet, comme son nom l'indique, d'observer des objets trop petits pour être vu à l'œil nu. L'œil humain peut voir des objets avec une résolution d'environ 0,1 mm à une distance de 25 cm, alors que les meilleurs microscopes optiques ont une résolution de 200 nm. La résolution peut être définie comme la distance minimale, à laquelle deux objets peuvent être distingués. Le désir d'amélioration de la résolution a donné naissance au microscope électronique à balayage. Le remplacement de la source de lumière par un faisceau d'électrons à haute énergie a ainsi permis d'augmenter fortement la résolution. Avec un microscope électronique elle peut atteindre 0,5 nm pour le MEB et 0,05 nm pour le TEM.

Principe

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est le suivant : une source émet un faisceau d'électrons qui sont fortement accélérés (jusqu'à une énergie de 30 keV dans notre cas). Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, et balaye la surface à observer. L'interaction produit des électrons rétrodiffusés, Auger et secondaires, comme le montre la FIGURE 39. Dans notre cas les mesures seront effectuées à partir des électrons secondaires. Les électrons secondaires résultent des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé. Ils sont émis à partir de la surface de l'échantillon (seuls les

électrons proches de la surface peuvent s'échapper de l'échantillon à cause de leur faible énergie). L'enregistrement de ce signal d'électrons secondaires en fonction des paramètres de balayage permet de reconstituer une image morphologique de la surface de l'échantillon.

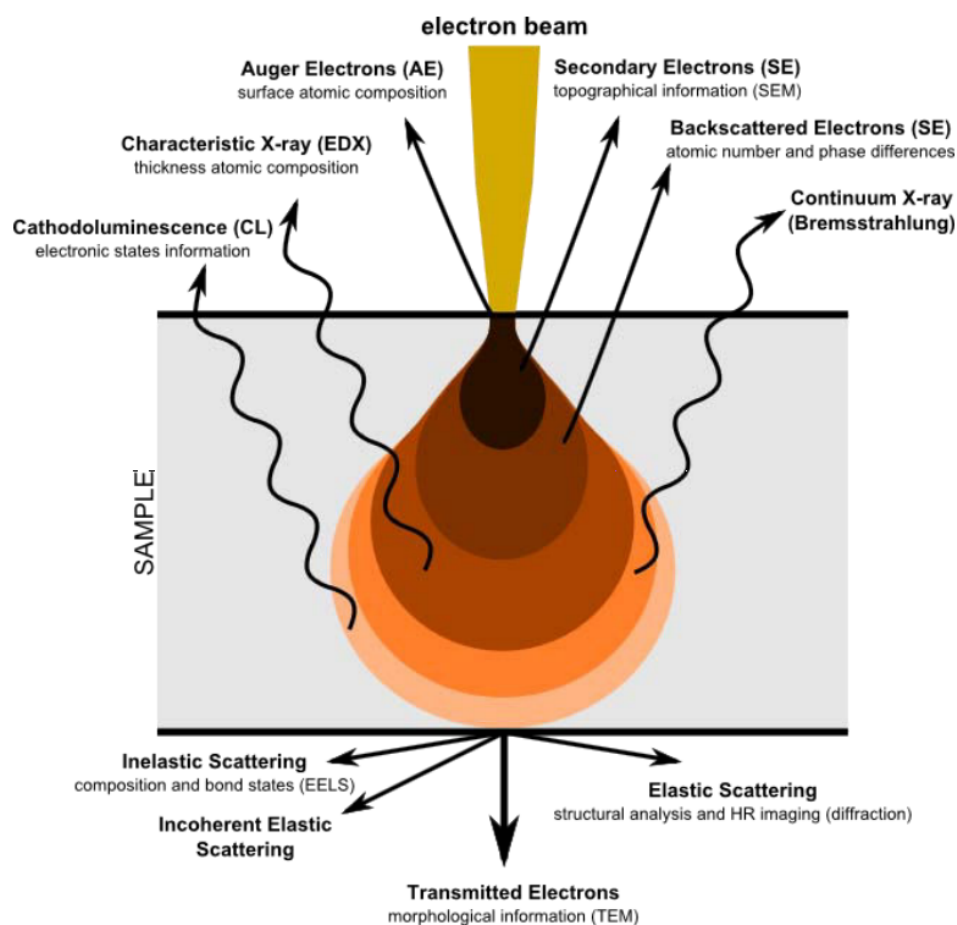


FIGURE 39 – Shéma présentant les différentes interactions qui apparaissent lorsque le flux d'électron rentre en contact avec l'échantillon [133]

Équipement utilisé

Dans ce manuscrit, toutes les images MEB ont été obtenues à partir du même équipement. Cet équipement du nom de Hitachi 5000 est présent dans la plateforme de nanocaractérisation du CEA Leti. Pour toutes les mesures, on fixe une tension d'accélération de 30kV. De part la faible épaisseur et la faible rugosité des films, il était difficile d'obtenir des images MEB bien résolues des films de VS₂.

B.6 : Microscope électronique en transmission (TEM)

Principe

Le principe du TEM est similaire à celui du MEB, la principale différence entre ces deux procédés se trouve sur la tension d'accélération. Le MEB possède une tension d'accélération allant jusqu'à 30 kV et ne permet d'imager que la surface d'un échantillon donné (FIGURE 40a). Tandis que dans le cas du MET, possédant une tension d'accélération généralement comprise entre 80 kV et 300 kV, il est possible de visualiser sa structure interne (FIGURE 40b)[134].

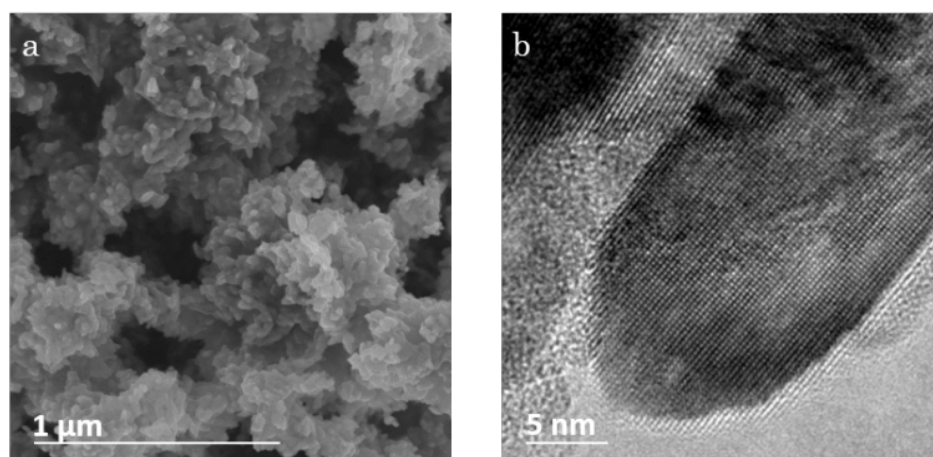


FIGURE 40 – Image MEB et TEM de nanoparticules de TiO_2 [134]

Équipement utilisé

L'analyse par microscopie électronique en transmission des dépôts, est réalisée à la plateforme de nanocaractérisation du CEA de Grenoble, sur un microscope FEI TITAN Ultimate à double correcteur d'aberration, fonctionnant avec une tension d'accélération de 80 kV. Afin de retirer les dépôts du substrat de silice, les échantillons ont été recouverts d'un film de PMMA, déposé par centrifugation (spin coating), puis clivé de manière à isoler un fragment d'environ 2 x 2 mm au centre de la plaque. Le fragment a ensuite été immergé dans une solution d'acide fluorhydrique à 10% jusqu'à dissolution totale de la couche de silice. Le dépôt, ainsi isolé, a été rincé à l'eau déminéralisée et placé sur une grille de microscopie, puis le PMMA a été dissout avec de l'acétone [8].

Toutes les images présentées ont été sélectionnées de manière à être les plus représentatives possible de l'ensemble de chaque échantillon.

B.7 : Analyse de transmittance

Comme expliqué dans le Chapitre 3, il existe d'un point de vue optique, trois grandeurs qui caractérisent le comportement optique d'un matériau (FIGURE 41) :

- Le coefficient de réflexion (réflectivité),
- Le coefficient d'absorption,
- Le coefficient de transmission (transmittance).

Durant cette thèse, nous nous sommes principalement intéressé au coefficient de transmission de VS_2 . La transmission est l'aptitude d'un matériau à laisser passer la lumière. Elle est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière émergente et celle de la lumière incidente. On parle donc de coefficient de transmission, et on peut l'exprimer en pourcentage. La notion de fenêtre de transmission (ou domaine de transmission) fait référence aux variations de ce coefficient, en fonction de l'énergie incidente du rayon lumineux, soit de sa longueur d'onde spectrale.

Principe

Le principe de la mesure est simple : une source lumineuse est générée à partir de différentes sources de rayonnement selon la longueur d'onde étudiée. L'échantillon quand à lui se trouve entre le détecteur et la source, de manière à ce que toute la lumière émise par la source, traverse

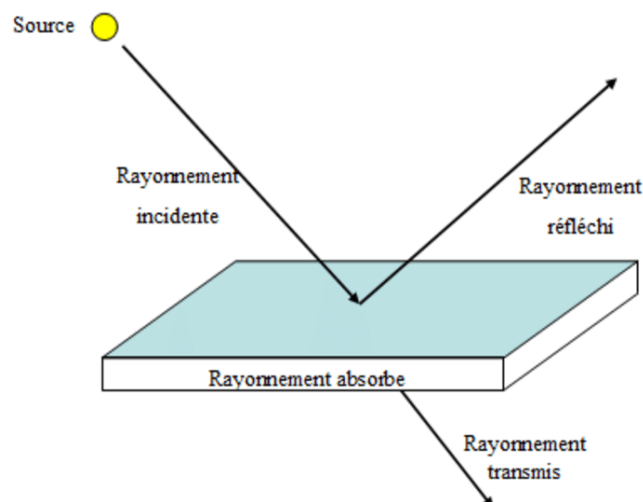


FIGURE 41 – Schéma présentant les trois grandeurs qui caractérisent le comportement optique d'un matériau

l'échantillon. Le détecteur, qui est placé dans l'axe de la source, nous permet d'obtenir un spectre en fonction de la longueur d'onde de la source et du rapport entre l'intensité du rayonnement transmis ($I_{transmi}$) et l'intensité du rayonnement émis (I_0).

Équipement utilisé

L'appareil utilisé est un spectromètre Cary 7000A de la société Agilent. La transmission des films est mesurée entre 200 et 2000 nm. Pour couvrir cette gamme, deux sources de rayonnement différentes sont utilisées, une lampe UV à deutérium de 350 à 200 nm, et une lampe à filament de tungstène entre 2000 et 350 nm. La détection est assurée par deux détecteurs. Le premier est de type InGaAs pour le proche infrarouge (de 1800 à 800 nm) et un photomultiplicateur pour l'UV-visible (de 800 à 200 nm). Comme les mesures sont réalisées en transmission, les échantillons étudiés par cette technique doivent être déposés sur un substrat à base de borosilicate, qui absorbe faiblement dans le domaine spectral étudié. Un spectre de référence, sans le substrat, est enregistré afin d'étalonner la mesure. Puis durant chaque manipulation le substrat seul a été mesuré avant la mesure du film de VS_2 .

B.7 : AFM

La microscopie à force atomique a été utilisée dans cette thèse pour analyser la topographie de la surface des films. Cette méthode permet d'avoir des informations sur la taille des grains et sur la rugosité d'un matériau. Elle permet de cartographier des surfaces avec une précision inférieure au nanomètre.

Principe

Son principe consiste à balayer la surface étudiée à l'aide d'une pointe fixée sur une poutre déformable (figure 2.16.). L'instrument comporte un levier, avec une pointe à l'extrémité montée sur un tube piézoélectrique, un laser, un détecteur optique et une boucle de rétroaction (FIGURE 42).

Lorsque la pointe est approchée de la surface, des forces d'interactions seront exercées sur la pointe (force de Wan der Walls). Ces forces, qui sont fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon, sont détectées et analysées par l'intermédiaire de l'amplitude de la déflexion de la

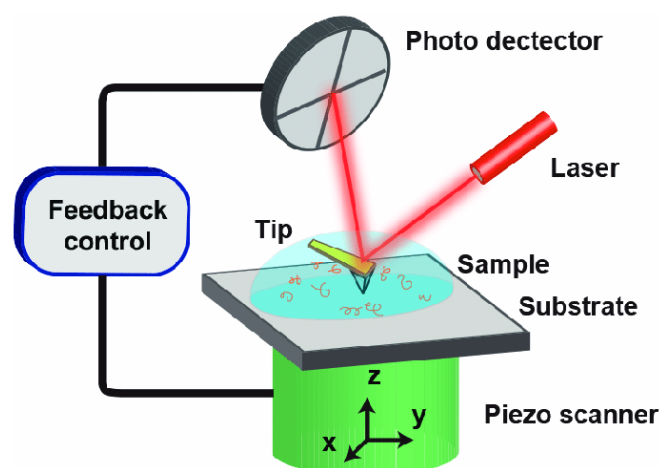


FIGURE 42 – Schéma de principe de l'AFM [135]

poutre portant la pointe, grâce à un faisceau laser focalisé sur l'extrémité de cette dernière. Le rayonnement laser est réfléchi par l'extrémité du levier vers la position de référence au niveau du photodétecteur. Une variation de topographie provoque un déplacement de la position du laser. La boucle de rétroaction agit pour replacer le spot laser à la position de référence et ainsi, maintenir la force pointe/surface constante.

Un microscope à force atomique possède 3 modes principaux de fonctionnement : le mode contact, le mode non-contact, et le mode contact intermittent (ou mode tapping). Chaque mode possède des avantages spécifiques et son choix est déterminé selon la nature de la couche analysée.

Équipement utilisé

Les mesures de rugosité par AFM ont été réalisées dans la plateforme de nanocaractérisation du CEA Leti par Denis Mariolle. L'équipement utilisé est un AFM Dimension ICON de la société Bruker, avec une pointe «ScanAsystAir » provenant de la même entreprise (constante de raideur nominale : 0,4 N/m ; rayon de courbure : 5 nm). Les mesures sont effectuées en mode tapping, elles sont basées sur une séquence approche-retrait de la pointe à une fréquence de 2 kHz permettant d'exploiter à la fois la rugosité (analyse topographique) et la force d'adhésion de la pointe avec la surface de l'échantillon.

B.8 :Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)

L'idée du KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) est de transposer le principe d'une sonde Kelvin capacitive à l'échelle locale en utilisant un microscope à force atomique (AFM). La KPFM permet de venir mesurer le travail de sortie d'un matériau.

Principe

La KPFM repose sur le principe qui dit que, lorsque deux matériaux aux travaux de sortie différents sont mis en contact, leur niveau de Fermi s'égale, ce qui conduit à l'apparition d'une différence de potentiel entre les deux. Ainsi lorsqu'on place l'électrode de référence en contact avec l'échantillon à mesurer une tension apparaît. En modulant temporellement la distance entre les surfaces des matériaux, on crée un courant de même fréquence. Ce courant s'annule si la différence de potentiel est égale à la différence des travaux de sortie des deux matériaux. Si on connaît le travail de sortie d'un matériau de référence, on peut déterminer à partir de la différence de potentiel le travail de sortie de l'échantillon.

Contrairement aux mesures AFM, en KPFM, la pointe effectue deux passages sur l'échantillon (FIGURE 43). Un premier passage permettant de déterminer la topographie, et un second passage à une distance fixe de la surface, pendant lequel est mesurée la différence de potentiel entre la surface et la pointe. La distance entre la pointe et la surface doit être suffisamment grande pour considérer que la valeur est représentative de toute la surface de l'échantillon (dans notre cas $d=5\mu\text{m}$).

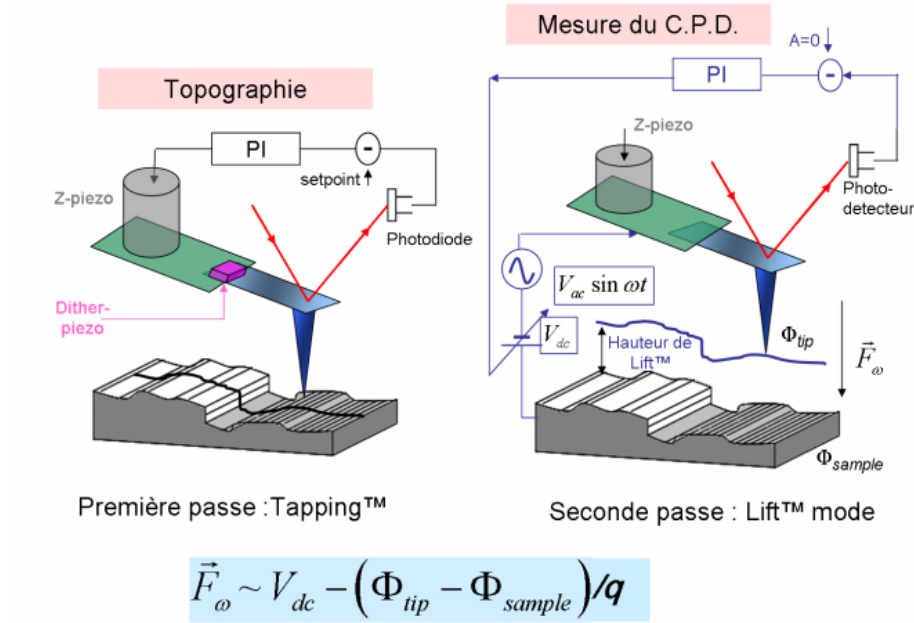


FIGURE 43 – Schéma de principe de la KPFM [121]

Équipement utilisé

Les mesures par KPFM sont effectuées par Denis Mariolle avec le même équipement que celui utilisé pour les mesures par AFM. Les mesures sont effectuées sur deux surfaces de référence (aluminium et ruthénium) dont les travaux de sortie sont connus (respectivement 4,0 eV et 5,1 eV). Cela permet de remonter aux travaux de sortie des autres échantillons dont les différences de potentiel par rapport à la pointe ont été mesurées.

B.9 : Mesure de mobilité par effet hall

L'effet Hall a été découvert pour la première fois en 1879 par Edwin H. Hall alors qu'il préparait sa thèse de doctorat en physique. Ses recherches portaient sur l'étude des effets du champ magnétique dans une feuille d'or. Lorsqu'il a découvert une tension perpendiculaire au courant. Cette tension est apparue lorsque l'échantillon était en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Hall a lui-même expliqué le phénomène à partir de cette phrase : " un courant électrique traversant un matériau baignant dans un champ magnétique, engendre une tension perpendiculaire à ce dernier ". Toute la physique sous-jacente à la tension de Hall est encore aujourd'hui utilisée pour développer des capteurs de champs magnétiques et pour caractériser comme dans notre cas, le comportement électrique d'un matériau.

Principe

Pour résumer, si un courant I passe à travers un matériau semi-conducteur immergé dans un champ magnétique B perpendiculaire au courant injecté, une tension transverse V_h se développe perpendiculairement à I et à B comme le montre la FIGURE 44.

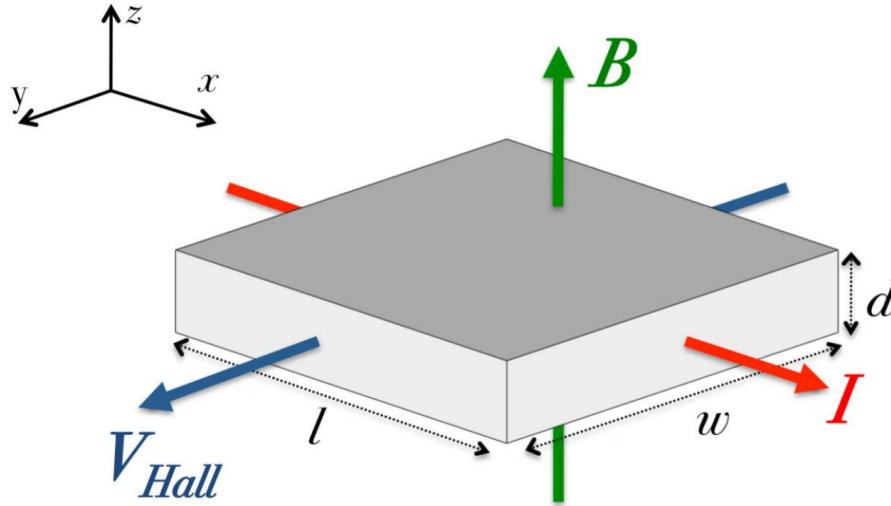


FIGURE 44 – Schéma de principe d'une mesure par effet Hall

Sous l'effet d'une force, nommée force de Lorentz (avec $\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$), et à cause d'un champ magnétique, les porteurs de charges se déplacent selon la direction y avec une vitesse v causant leur accumulation. Cette accumulation de charges se traduit par l'apparition d'un champ électrique, appelé champ de hall E_H et par conséquent d'une tension de Hall V_H . Une force de hall qui tend à compenser la force de Lorentz apparaît alors ($F_H = q \cdot E_H$). On peut donc dire que :

$$\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} = -\vec{F}_H \quad (12)$$

A l'équilibre, il n'existe plus de flux net de porteurs de charges selon la direction y , puisqu'en cette direction les forces de Lorentz et de Hall se compensent. Par conséquent, la force de Lorentz a une seule composante selon l'axe y . Si l'on prend seulement la composante de l'équation 12, on obtient une relation entre la tension de Hall et le champ magnétique :

$$V_H = \frac{I \cdot B}{q \cdot n_s \cdot y} \quad (13)$$

Dans cette équation, I représente le courant injecté (A), q représente la charge élémentaire de l'électron ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$), V la tension de hall mesurée, y la valeur géométrique du système et n_s (cm^{-2}) la concentration surfacique des porteurs .

Comme présenté dans le chapitre 4, cette équation nous permet de déterminer la mobilité de notre film.

B.10 : Mesure de résistivité quatre pointes

Une propriété de base d'un matériau conducteur est sa conductivité électrique, ou opposée à la résistivité. La résistivité électrique est déterminée par la disponibilité des «électrons libres» dans le matériau. À son tour, la disponibilité des électrons libres est déterminée par les propriétés de liaison physique du matériau au niveau moléculaire. Cela implique, que les impuretés ou les dopants ajoutés à un matériau augmenteront ou diminueront sa résistivité. Ainsi, la mesure de

la résistivité est utilisée à la fois, pour caractériser le matériau et en tant que paramètre de contrôle de processus.

Principe

Le dispositif classique de mesure de résistivité comporte quatre pointes alignées et équidistantes qui sont mises en contact avec la couche mince (FIGURE 45). Pour obtenir la résistivité d'un matériau, il faut mesurer la résistance carré du film. Pour ce faire, un courant doit traverser le film conducteur, qui doit être déposé sur un matériau isolant, dans notre cas 100nm de SiO₂. La résistance carré peut être calculée en envoyant un courant à travers les deux pointes 1 et 4, et en mesurant la tension aux pointes 2 et 3 à partir de la loi d'Ohm.

$$R_{\text{carré}} = \frac{V}{I} \quad (14)$$

La résistivité peut être calculée à partir de la résistance carré ($R_{\text{carré}}$) et de l'épaisseur du film (e) :

$$\rho = R_{\text{carré}} \cdot e \quad (15)$$

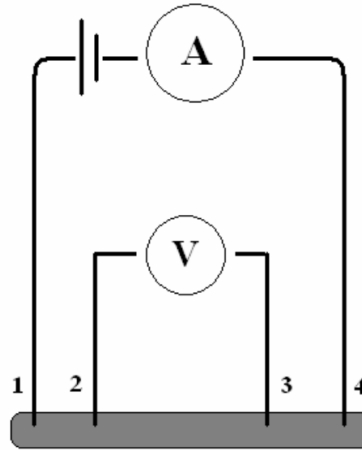


FIGURE 45 – Schéma de principe d'une mesure par résistivité quatre pointes

Équipement utilisé

La résistivité des échantillons a été déterminée à l'aide d'un dispositif de mesure quatre pointes composés, d'un générateur/mesureur KEITHLEY SMU 237, d'une tête quatre pointes haute température Quad Pro Resistivity System et d'un contrôleur de température SIGNA-TONE model S-1060R. Ce type de générateur permet de mesurer des résistances maximum de 10^{14} Ohm. Les électrodes permettant d'amener le courant (électrodes extérieures) et de collecter le potentiel induit par la résistance de la couche (électrodes intérieures), sont en carbure de tungstène.

Annexe C : Régime de contact

Régime de contact entre un métal et un semiconducteur

Pour un contact entre un métal et un semi-conducteur il existe trois régimes, qui dépendent du dopage et de la différence entre le travail de sortie des deux matériaux.

Régime d'accumulation

On observe ce régime dans deux cas :

- Le premier est lors d'un contact entre un métal et un semiconducteur de type p avec $e\phi_m - e\phi_{sc} > 0$. Lors du contact entre ces deux matériaux, les électrons de la bande de valence vont diffuser dans le métal et en contre-partie, les trous qui sont majoritaires dans le matériau semi-conducteur vont s'accumuler au voisinage de l'interface. Ce phénomène se poursuit jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi, qui engendre une courbure des bandes du semiconducteur vers le haut, comme on peut le remarquer dans la FIGURE 46. Un déficit de porteurs positifs apparaît à l'interface et à l'inverse, un excès de trou est observé dans le semiconducteur.

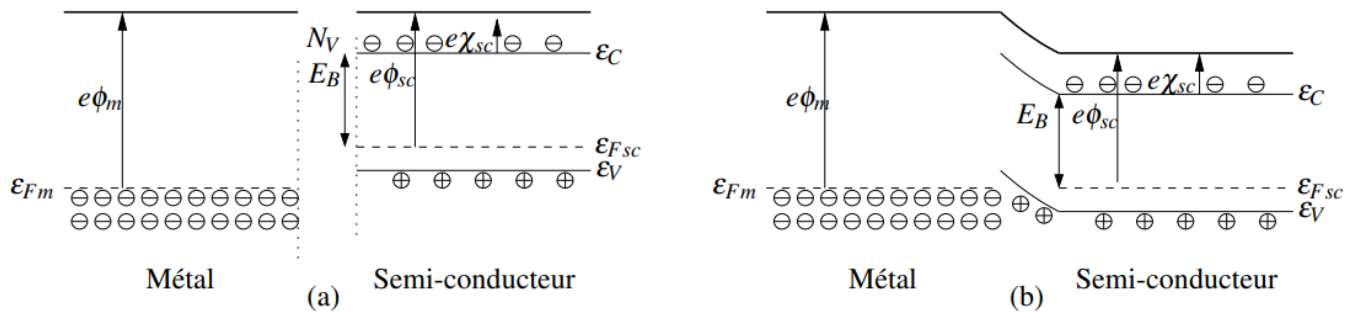


FIGURE 46 – Schéma des bandes avant (a) et après contact (b) entre un métal et un semiconducteur de type p

- Le second est dans un contact entre un métal et un semiconducteur de type n avec $e\phi_m - e\phi_{sc} < 0$. Lors du contact, les électrons du métal vont diffuser vers la bande de conduction du semiconducteur et s'accumuler au voisinage de l'interface. Ce phénomène se produit jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi, qui engendre une courbure des bandes du semiconducteur vers le bas, comme on peut le remarquer dans la FIGURE 47. Il apparaît alors une zone de déficit de porteurs négatifs dans le métal et à l'inverse un excès d'électrons apparaît dans le semiconducteur.

Régime de déplétion

On observe là encore deux cas différents :

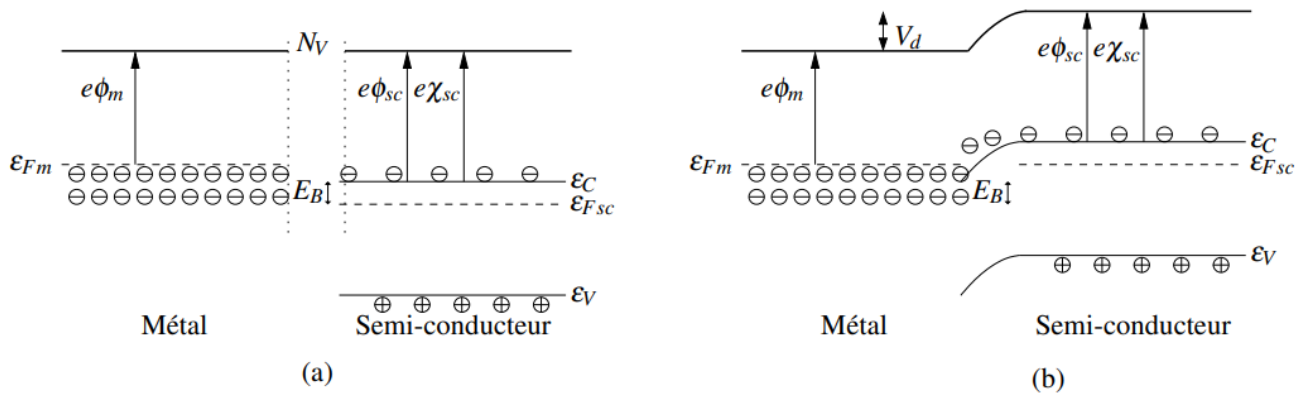


FIGURE 47 – Schéma des bandes avant (a) et après contact (b) entre un métal et un semiconducteur de type n

- Si l'on a un contact entre un métal et un semiconducteur de type n avec $e\phi_m - e\phi_{sc} > 0$. Lors du contact, les électrons du semiconducteur vont diffuser vers le métal en laissant des trous derrière eux. Comme présenté FIGURE 48, l'alignement des niveaux de Fermi engendre comme précédemment une courbure des bandes du semiconducteur vers le haut. Dans le métal, on observe un surplus d'électrons au niveau de l'interface. Cependant, due à la courbure des bandes, une zone dépourvue de porteur appelée zone de déplétion apparaît alors dans le semiconducteur.

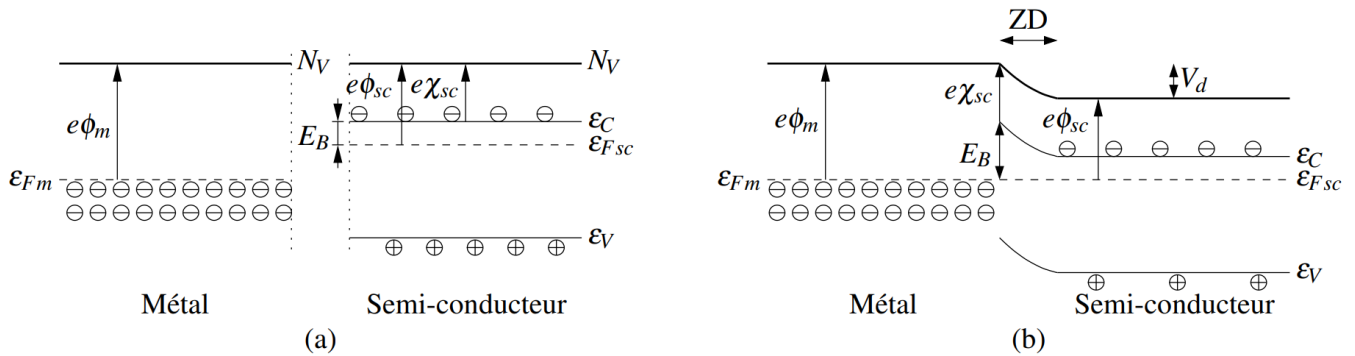


FIGURE 48 – Schéma des bandes avant (a) et après contact (b) entre un métal et un semiconducteur de type n

- Si l'on a un contact entre un métal et un semiconducteur de type p avec $e\phi_m - e\phi_{sc} < 0$. Lors du contact les électrons du métal vont diffuser vers le semiconducteur. Comme le montre la FIGURE 49, l'alignement des niveaux de Fermi engendre une courbure des bandes du semiconducteur vers le bas. A cause de la courbure des bandes, les électrons du métal se recombinent avec les trous, près de l'interface et l'accumulation de trous dans le semiconducteur est impossible. Au contraire, une zone de déplétion apparaît dans le semiconducteur comme dans le cas précédent.

Régime d'inversion

Ce régime apparaît lors d'un contact entre un métal avec un semiconducteur de type n pour $e\phi_m - e\phi_{sc} \gg 0$ ou avec un semiconducteur de type p pour $e\phi_m - e\phi_{sc} \ll 0$. Ce régime se différencie d'un régime de déplétion, par la quantité de porteurs minoritaires qui est attirée à

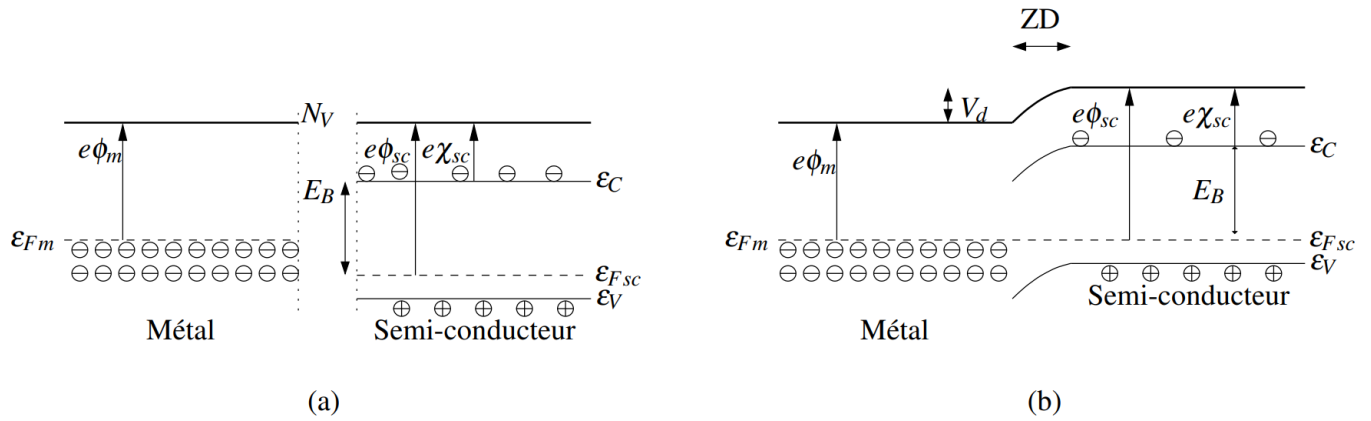


FIGURE 49 – Schéma des bandes avant (a) et après contact (b) entre un métal et un semiconducteur de type p

l'interface à cause du fort potentiel de contact. Il n'existe plus dans ce cas de zone de déplétion, car les porteurs minoritaires s'accumulent à l'interface.

Régime de contact entre un métal et un isolant

Si l'on couple un métal et un isolant, la structure des bandes à l'interface est définie de la même manière que pour le contact entre un métal et un semiconducteur. La barrière de potentiel entre un métal et un isolant s'écrit : $E_b = e\phi_m - e\phi_i$. Il existe trois types de contact différents :

Contact neutre

Ce contact se produit lorsque l'on a un alignement des niveaux de fermi qui ne nécessite pas de courbure de bande (pour $\phi_m = \phi_i$).

Contact bloquant

Ce type de contact apparaît lorsque le travail de sortie du métal est supérieur à celui de l'isolant $\phi_m > \phi_i$. Comme il n'y a pas de courbure de bande lors de l'alignement des niveaux de Fermi, il y a seulement une élévation des niveaux d'énergie qui forment une barrière importante pour le passage des électrons.

Contact ohmique

Ce type de contact se produit lorsque le travail de sortie du métal est inférieur à celui de l'isolant $\phi_m < \phi_i$. Lors de la mise en contact les électrons s'accumulent à l'interface. Lors de l'alignement des niveaux de fermi, on observe une diminution globale des niveaux d'énergie de l'isolant, qui permettent le passage des électrons. Il apparaît alors une zone de déficit en électron dans le métal

Glossaire

2D Réfère dans le contexte de cette étude à un cristal pour lequel l'une des trois dimensions est réduite à une seule maille élémentaire.

AFM Microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*).

ALD dépôt de couches atomiques(*Atomic Layer Deposition*).

ATG l'analyse thermogravimétrique.

CVD Dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*).

DEDS Disulfure de diéthyle.

DFT-PBE La théorie de la fonctionnelle de la densité de Perdew-Burke-Ernzerhof (*Density Functional Theory*).

DMDS Disulfure de diméthyle (Dimethyldisulfide).

EDT Molécule d'1.2 ethane dithiol.

GPC Vitesse de croissance par cycle(*growth per cycle*).

HER Réaction permettant de générer de l'hydrogène par réduction électrochimique de l'eau (*Hydrogen Evolution Reaction*).

IBD Deposition par faisceau d'ions (*Ion beam deposition*).

ITO L'oxyde d'indium-étain (*Indium Tin Oxide*).

KPFM Mesures de potentiel de surface(*Kelvin Probe Force Microscopy*).

LIBs Batteries Lithium-ion (*Lithium ion batteries*).

MEB Microscopie Électronique à Balayage.

NTC Nanotubes de carbone.

PECVD Dépôt chimique en phase vapeur avec assistance plasma(*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

SIBs Batteries Sodium-ion (*Sodium ion batteries*).

TCO Oxydes Transparents et Conducteurs (*Transparent Conducting Oxides*.

TDMAV Tétrakis(diméthylamino)vanadium IV.

TEM Microscopie en Transmission.

TEMAV Tétrakis(éthylméthylamino)vanadium(IV).

TMD Dichalcogénures de Métaux de Transitions(*Transition Metal Dichacogenide*.

Valise Pfeiffer Valise conçue par la société Pfeiffer permettant le transfert sous vide entre l'équipement de dépôt et l'équipement de caractérisation XPS.

Wafer Désigne dans cette étude, une plaque de 200 ou 300mm de diamètre utilisée comme substrat.

XPS Spectroscopie photoélectronique X(*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

XRD Diffractométrie de rayons X (*X-ray Diffraction*).

XRR Réflectométrie de rayons X(*X-Ray Reflectivity*).

Table des figures

1.1	Éléments du tableau périodique permettant de former un matériau dichalcogénure de métaux de transition	14
1.2	Nombre de publications sur MoS ₂ et VS ₂ depuis 1970 (source : www.scopus.com)	14
1.3	Structure en feuillets d'un matériau dichalcogénure dans ce cas VS ₂ selon l'axe a, à gauche et l'axe c, à droite [9]	15
1.4	Schéma des coordinations trigonale prismatique et octaédrique [10]	15
1.5	Structure cristalline possible d'un TMD avec en violet les atomes correspondant au métal et en jaune les atomes correspondant au soufre [8]	16
1.6	Structure cristalline du disulfure de vanadium 2H (a) et 1T (b) [11]	16
1.7	Structure de bande de 2H-VS ₂ (a) et de 1T-VS ₂ (b) calculée avec la méthode DFT-PBE [16]	17
1.8	Transition du disulfure de vanadium par insertion de contrainte en pression ou en compression dans la couche [12]	18
1.9	Transition entre la phase 1T et 2H en température et sous contrainte [18]	18
1.10	Mesure par effet hall sur une monocouche de VS ₂ et sur le matériau massif [12] .	19
1.11	Mesure de résistivité en température sur une couche de disulfure de vanadium obtenue par dépôt chimique en phase vapeur sous vide [19]	19
1.12	Densité de spin à l'isosurface de VS ₂ avec en jaune les valeurs positives et en bleu les valeurs négatives [24]	20
1.13	Influence de la contrainte sur le moment magnétique pour les atomes de vanadium et pour les atomes de soufre [24]	20
1.14	Moment magnétique total, μ_0 sur un film 2H-VS ₂ et 1T-VS ₂ en fonction du nombre de couches [25]	21
1.15	(a) Mesure de transmittance pour différents matériaux transparent et conducteur (b) Transmittance en fonction de la résistivité du film dans le plan [26] [37] [38] .	24
1.16	Simulation du coefficient d'absorption pour la phase 2H et 1T (a) et du coefficient d'extinction pour la phase 2H et 1T (b) [40]	24
1.17	(a) Schéma vue de dessus et de coté présentant les sites de diffusions du lithium ou du sodium dans une monocouche VS ₂ [44] (b) Barrière d'énergie d'activation correspondante pour chaque chemin de diffusion du lithium et du sodium sur une monocouche de VS ₂ [13]	25
1.18	Influence de la quantité de lithium sur l'énergie de liaison Li-VS ₂ [44]	26
1.19	(a) Influence de la solution sur les mesures de capacité (b) Mesure de capacité dans différentes solutions en fonction du nombre de cycles [17]	27
1.20	Utilisation du disulfure de vanadium comme catalyseur pour l'HER [19]	28
1.21	(a) Courbes de polarisation de VS ₂ et de Pt (b) Courbes de Tafel correspondantes [19]	28
1.22	Courbes de polarisation de VS ₂ avant et après 2000 cycles [19]	29
1.23	Variation d'enthalpie libre en fonction de la température pour la réaction de sulfuration d'oxyde de TMD (calculé avec le logiciel "factstage")	31
1.24	Diagramme de phase binaire Vanadium - Soufre [44]	32

1.25 (a) Structure de V_5S_8 (b) Structure de VS_2 ; avec en gris les atomes de Vanadium (I), en gris hachés les atomes de Vanadium(II), et en jaune les atomes de soufre. [44]	33
1.26 Image MEB du premier dépôt de VS_2 obtenu par CVD en 2015, les images MEB présentent une croissance des cristaux de disulfure de vanadium avec différentes orientations (a,b,c,d) et majoritairement parallèle au substrat (e,f,g,h). [19]	34
1.27 Four tubulaire permettant la synthèse du disulfure de vanadium par CVD [67]	35
1.28 Schéma de principe de l'ALD	36
1.29 Relation entre le GPC et la température de dépôt	37
1.30 Schéma présentant quatre précurseurs de vanadium intéressant pour le dépôt de VS_2 en phase vapeur : VCl_4 , VF_5 , TEMAV et le TDMAV	39
1.31 Analyse thermogravimétrie (ATG) du précurseur de TEMAV sous différentes conditions [82]	40
1.32 Mécanisme général de la réaction ALD avec H_2S comme précurseur soufré [83]	40
2.1 Photographie de l'équipement de dépôt utilisé durant ce travail de thèse	44
2.2 Schéma de l'équipement de dépôt utilisé durant ce travail de thèse	45
2.3 Schéma d'un réacteur plasma de type Direct plasma ALD ou CVD	45
2.4 Schéma d'un réacteur plasma de type Direct plasma ALD ou CVD	46
2.5 Photographie représentant un canister d'injection liquide utilisé pour le TEMAV et son remplissage en boîte à gant	47
2.6 Schéma représentant l'installation des nouvelles lignes permettant de connecter les bulleurs des réactifs (H_2O et EDT) à l'équipement	47
2.7 Photographie du scrubber installé dans le sous-sol de la salle blanche du Leti pour le traitement des gaz en sortie de l'ALTA 300	48
2.8 Schéma du réacteur après modification du panneau des gaz et implémentation du système d'abattement en sous sol de la salle blanche	48
2.9 Représentation de la transition de Mott [88]	50
2.10 Les différents oxydes métalliques présentant une transition isolant-métal classés en fonction de la température de transition [91]	51
2.11 Diagramme de phases vanadium-oxygène	52
2.12 Structure monoclinique et rutile du dioxyde de vanadium	53
2.13 Structure de VO_2 (B) du dioxyde de vanadium [95]	54
2.14 Résultats XRD in situ du recuit d'un dépôt de VO_2 déposé par ALD en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température, la couleur bleue indique les faibles intensités et la couleur rouge les fortes intensités [78]	55
2.15 Mesure de résistivité en fonction de la température pour une couche mince d'un dépôt de 80nm de VO_2 sur 100nm de SiO_2 effectuée par IBD	56
2.16 (a) Influence du substrat, résistivité en fonction de la température pour un dépôt de VO_2 sur silicium, silice et saphir. (b)Influence de l'orientation du substrat pour un dépôt de VO_2 sur différentes orientations du saphir (c,r,m)[97] [98]	56
2.17 Transition en transmittance du dioxyde de vanadium dans l'infrarouge [101]	57
2.18 Caractéristiques I-V en mode tension d'un dispositif à base de VO_2 pour différentes températures (a) et image infrarouge obtenue à l'aide d'un système infrarouge commercialisé par la société FLIR et utilisant un micro-bolomètre à base de couches minces de type VO_x (b). [103]	57
2.19 Prototype permettant la mise en évidence de la diminution de la température de la pièce équipée de fenêtre recouverte de dioxyde de vanadium [105]	58
2.20 Cycle ALD utilisé pour le dépôt de VO_2	60
2.21 Croissance par cycle (GPC) en fonction de la température	61
2.22 Épaisseur en fonction du nombre de cycle pour le dépôt de VO_2 mesurée par XRR	61

2.23	Spectre XPS général quasi in-situ (SURVEY) d'un dépôt de VO ₂ obtenu par ALD, TEMAV + H ₂ O	62
2.24	Analyses XPS quasi in situ cycle par cycle du procédé ALD développé pour le dépôt de VS ₂ sur substrat de silicium.	63
2.25	Mesures XRD effectuées sur un film d'environ 60nm de VO ₂ déposé par ALD . .	65
2.26	Images MEB en vue de coté (angle 20°) du film d'environ 60nm de VO ₂ déposé par ALD sur un substrat de 100nm de SiO ₂ /Si	65
2.27	Mesure XRR du film de 60nm de VO ₂ avant et après recuit sous une pression partielle d'oxygène de 12mTorr	67
2.28	Mesures XRD effectués sur des films de 60nm de VO ₂ recuit sous différentes conditions	68
2.29	Mesures 4 pointes de la résistivité pour des films de 60nm de VO ₂ recuit sous différentes conditions	68
3.1	Schéma présentant un cycle ALD pour le dépôt de VS ₂	71
3.2	Mesures XRR avant dépôt et après 40 cycles de dépôt de VS ₂	72
3.3	Schéma présentant un cycle ALD de type 2 pour le dépôt de VS ₂	73
3.4	Photographie d'une plaque de 300mm avant et après dépôt à 200°C	73
3.5	Mesures XRR après 40 supercycles de type 1 et 2 à 200°C	74
3.6	Courbes de stabilité du précurseur de dihydrogène en température entre 150 et 200°C, pour un temps de pulse de TEMAV fixé à 1s et un temps de pulse d'EDT de 10 et 20s	75
3.7	Courbes de stabilité du précurseur d'EDT pour une température de dépôt de 200°C, pour un temps de pulse de TEMAV fixé à 1s et un temps de pulse de dihydrogène de 300s	76
3.8	Courbes de stabilité du précurseur de TEMAV en température entre 150 et 200°C, pour un temps de pulse d'EDT de 10 et 20s et pour un temps de pulse de dihydrogène de 300s	77
3.9	Fenêtre ALD du dépôt déterminée par des mesures XRR sur des substrats de silice de 100nm, pour un temps de pulse H ₂ de 1800s (rouge) et de 300s (bleu), et pour un temps de pulse d'EDT de 20s et un temps de pulse de TEMAV de 1s	78
3.10	Étude en échelle logarithmique de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température	79
3.11	Analyses XPS quasi in situ cycle par cycle du procédé ALD développé pour un dépôt d'un sulfure de vanadium de 15 cycles à 200°C sur substrat de silicium en utilisant un temps de pulse de 1s pour le TEMAV, de 20s pour l'EDT, et de 300s pour le dihydrogène.	81
3.12	Analyses XPS quasi in situ cycle par cycle du procédé ALD développé pour le dépôt de VS ₂ sur substrat de silicium. Les pics présentés sont (a) C 1s, (b) O 1s, (c) V 2p et (d) Si 2p.	84
3.13	Mesures par XRR en 9 points sur une plaque 300mm de l'épaisseur en fonction du nombre de cycle	85
3.14	Équation bilan proposée pour la réaction de greffage du TEMAV sur les silanols présents à la surface de la silice	86
3.15	Équation bilan présentée dans littérature pour la réaction du 1.2-éthanedithiol et le Si-O-Mo(-NMe ₂) ₃ [83]	86
3.16	Équation bilan proposée pour la réaction du 1.2-éthanedithiol et le Si-O-V(-NMeEt) ₃ à 50°C	86
3.17	Mécanisme proposé pour la décomposition thermique des ligands conduisant à la libération d'éthylène dans un premier temps et de soufre élémentaire dans un second [117]	87

3.18	Équation bilan proposée pour la réaction avec le dihydrogène lors du troisième pulse permettant la refunctionalisation de la surface	87
3.19	Mesures d'épaisseur par XRR 9 points effectuées sur un dépôt de VS_2 sur une plaque de 300mm	88
3.20	Mesures AFM effectuées sur un dépôt de VS_2 sur une plaque de 300mm	88
3.21	Analyses XPS quasi in situ cycle par cycle du procédé ALD développé pour le dépôt de VS_2 sur substrat d'oxyde de silicium.	90
3.22	Présentation des différents cycles (PE)ALD utilisés lors de cette étude	91
3.23	Analyses XPS du procédé ALD développé pour le dépôt de VS_2 avec et sans plasma Les pics présentés sont (a) $\text{C}1s$, (b) $\text{O}1s$, (c) $\text{V}2p$ et (d) $\text{Si}2p$	93
3.24	Analyse XRR d'un film de 4,3nm remise à l'air et analysé après 30 min, 60min, 150min et 22h	95
3.25	Image TEM d'un film de sulfure de vanadium après remise à l'air	95
3.26	Analyse TEM-EDX effectuée sur un film de 8nm de sulfure de vanadium sur un substrat de 100nm de silice	96
3.27	Analyses XPS quasi in situ cycle avant et après remise à l'air pendant 5 min sur substrat de silicium. Les pics présentés sont (a) $\text{Si}2p$, (b) $\text{C}1s$, (c) $\text{S}2p$, (d) $\text{O}1s$, et (e) $\text{V}2p$	97
4.1	Mesure de résistivité quatre pointes en température effectuée sur un film de 8 nm sur 100 nm SiO_2/Si	101
4.2	Schéma des bandes d'un métal et d'un semiconducteur présentant le travail de sortie et l'affinité électronique	102
4.3	Protocole de mesure pour la détermination du travail de sortie du film	102
4.4	Résultats obtenus par KPFM pour deux référence sur aluminium et ruthénium et pour deux échantillons composé d'un film de sulfure de vanadium déposé sur 100 nm d'oxyde de silicium	103
4.5	Plaque 200mm de 6nm de sulfure de vanadium déposé sur borosilicate	104
4.6	Transmission optique de 6nm de sulfure de vanadium	105
4.7	Transmission optique d'un échantillon de sulfure de vanadium de 6nm	105
4.8	Transmission optique d'un échantillon de sulfure de vanadium de 6nm	106
4.9	Mesures de résistivité quatre pointes à température ambiante effectuées sur quatre films de VS_x allant de 2 jusqu'à 8nm sur Borosilicate	107
4.10	Spectres de transmittance obtenus pour des films de différentes épaisseurs allant de 2 à 8nm	108
4.11	Spectres de transmittance en fonction de l'épaisseur pour des longueurs d'ondes de 1000, 500 et 400 nm	108
4.12	Récapitulatif des mesures de résistivités et de transmittances en fonction de l'épaisseur de dépôt	109
4.13	Photographie présentant le four de sulfuration utilisée pour effectuer des recuits d'échantillon de disulfure de vanadium à une température de 950°C sous différentes atmosphères	110
4.14	Analyses XPS pour un dépôt de 7nm de VS_2 en fonction de la température de recuit et de l'atmosphère de recuit	112
4.15	Photographie TEM d'un échantillon avant recuit et après recuit à 950°C sous EDT	113
4.16	Image TEM des défauts présents sur un film de sulfure de vanadium recuit à 950°C sous EDT	114
4.17	Analyses TEM-EDX des éléments présents dans le film	114
4.18	Résultats XRD obtenus pour un dépôt de 7nm de VS_2 en fonction de la température de recuit	115
4.19	Analyse par XRD in plane IPRSM d'un échantillon avant recuit et après recuit à 950°C sous EDT	116

4.20	Mesures de résistivité quatre pointes obtenues pour un dépôt de 7nm de sulfure de vanadium en fonction de la température de recuit et de l'atmosphère de recuit	116
4.21	Configurations possibles pour effectuer les mesures par effet Hall avec la méthode de Van der Pauw [121]	117
4.22	Échantillon de croix de hall d'un film de sulfure de vanadium sur SiO ₂ avant et après la mise en place des contact	118
4.23	Mesures de résistivité obtenus par effet hall pour un film de 5,2 nm de sulfure de vanadium sur SiO ₂ en température entre 80K et 280K	119
4.24	Mobilité et densité de porteurs déterminées par effet hall en fonction de la température	120
4.25	Transmission optique d'un film de 6nm de sulfure de vanadium avant et après recuit à 950°C sous Ar	120
4.26	Photographie de la manipulation effectuée pour l'étude de la gravure à l'eau sur un film de sulfure de vanadium de 3,5nm avant recuit	121
4.27	Résistance en fonction du temps de contact avec la solution d'eau oxygénée diluée à 10%	122
4.28	Résistance en fonction du temps de contact avec la solution d'eau oxygéné dilué à 10% pour un échantillon recuit à 950°C	122
4.29	Dispositif électrique conçu pour vérifier la conduction électrique sur toute la plaque 300mm à l'aide d'une pile 9V et d'une diode jaune	124
4.30	Dispositif électrique conçu pour vérifier la conduction électrique sur un échantillon de VS _x après gravure à l'aide d'une pile 9V et d'une diode jaune	124
4.31	Mesures de résistivité quatre pointes obtenues pour un dépôt de 7nm en fonction de la température de recuit et de l'atmosphère de recuit	130
32	Mécanismes réactionnels d'un procédé CVD [136]	141
33	Régimes de croissance pour un dépôt CVD [137]	141
34	Principe de l'XPS	144
35	Illustration du transfert d'un substrat sous vide d'un équipement A vers un équipement B en utilisant une valise "Pfeiffer" sous vide	145
36	Principe de la XRR Ahmad Chaker	145
37	Evolution d'un spectre XRR en fonction de l'épaisseur (a) et de la densité (b)	146
38	Principe d'une mesure par XRD	147
39	Shéma présentant les différentes interactions qui apparaissent lorsque le flux d'électron rentre en contact avec l'échantillon [133]	148
40	Image MEB et TEM de nanoparticules de TiO ₂ [134]	149
41	Schéma présentant les trois grandeurs qui caractérisent le comportement optique d'un matériau	150
42	Schéma de principe de l'AFM [135]	151
43	Schéma de principe de la KPFM [121]	152
44	Schéma de principe d'une mesure par effet Hall	153
45	Schéma de principe d'une mesure par résistivité quatre pointes	154
46	Schéma des bandes avant (a) et après contact (b) entre un métal et un semiconducteur de type p	155
47	Schéma des bandes avant (a) et après contact (b) entre un métal et un semiconducteur de type n	156
48	Schéma des bandes avant (a) et après contact (b) entre un métal et un semiconducteur de type n	156
49	Schéma des bandes avant (a) et après contact (b) entre un métal et un semiconducteur de type p	157

Liste des tableaux

1.1	Propriétés optoélectronique de différents matériaux	22
1.2	Propriétés optiques et électroniques de l'ITO [30]	22
1.3	Propriétés optiques et électroniques de NiO [32]	23
1.4	Propriétés optiques et électroniques de deux matériaux delafossites : CuAlO ₂ [33] et CuGaO ₂ [34]	23
1.5	Propriétés optiques et électroniques de LaOCuS [35] et de SrCu ₂ O ₂ [36]	23
1.6	Comparaison des propriétés d'un condensateur électrolytique, d'un supercondensateur et d'une Batterie [47]	26
1.7	Résultats obtenus pour les pentes de Tafel sur différentes études pour VS ₂ , Référence : (a) Adv. Mater. 2015, 27, 5605–5609 [19]; (b) Chem. Mater. 2016, 28, 5587–5591 [55]; (c) J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 15080–15086 [56]; (d) Adv. Science 2018, 14, 1703098 [51]	29
1.8	Caractéristiques générales du Vanadium tetrachloride [74] et du Vanadium pentafluoride [75]	38
1.9	Caractéristiques générales du Tetrakis(diméthylamido)vanadium et du Tetrakis(éthylméthylamido)vanadium [79] [80]	39
1.10	Caractéristiques générales du sulfure d'hydrogène [84]	40
1.11	Caractéristiques générales de l'1.2 ethane dithiol (EDT)[83]	41
2.1	Température de transition pour les oxydes de vanadium présentant une transition de mott	51
2.2	Propriétés physiques générales du dioxyde de vanadium [93]	52
2.3	Résumé du procédé utilisé pour la synthèse de films VO _x à partir du précurseur de vanadium V(amd) ₃ [109]	59
2.4	Pourcentages atomiques obtenus par mesures XPS sur un film de 2nm de VO ₂ déposé à 150°C	64
2.5	Résultats obtenus après modélisation des données XRR permettant la détermination de l'épaisseur, de la densité et de la rugosité des films de VO ₂	64
2.6	Résultats obtenus après modélisation des données XRR permettant la détermination de l'épaisseur, de la densité et de la rugosité des films de VO ₂ après recuit sous différentes atmosphères	67
3.1	Tableau présentant les compositions obtenues par modélisation des spectres XPS	82
3.2	Résultats obtenus après modélisation des spectres XRR effectués sur trois méthodes de synthèses différentes de VS ₂	92
3.3	Tableau présentant les compositions obtenues par modélisation des spectres XPS pour deux méthodes de dépôt différentes; NM=Non mesuré en XPS car le signal était trop faible	94
4.1	Résultats obtenus après modélisation des spectres XRR effectués sur quatre dépôts de sulfure de vanadium effectués sur borosilicate	106

4.2	Résultats obtenus après modélisation des spectres XRR effectuées pour quatre échantillons ayant subis différents post-traitements	111
4.3	Tableau présentant les compositions obtenues par modélisation des spectres XPS pour un échantillon recuit à 950°C sous Ar-EDT	113
4.4	Résultats obtenus par effet Hall pour un film de 5.2nm sur SiO ₂	118
4.5	Comparaison des propriétés optiques et électriques des principaux TCO de type p avec un film de sulfure de vanadium de 5,2 nm	129

Synthèse par CVD/ALD sur grandes surfaces d'un sulfure de vanadium transparent et conducteur

Résumé : Les sulfures de transition sont actuellement activement étudiés pour la réalisation de dispositifs optiques originaux, dans un contexte de diversification des fonctionnalités sur silicium (more than Moore). Dans cette famille, certains matériaux présentent une structure lamellaire semblables au graphène. C'est le cas de certains sulfures de vanadium. La synthèse de ces films lamellaires reste activement dominée par les procédés CVD à haute température (>550°C). Cependant, pour espérer le développement d'une synthèse fiable, il est important de diminuer cette température de dépôt qui conduit à des films souvent peu uniforme et conforme. Dans ce travail nous avons étudié la potentialité d'une approche de dépôt par voie chimique en phase vapeur à basse température (200°C). Cette synthèse a permis l'obtention d'un film de sulfure de vanadium amorphe sur un substrat de 300mm et a montré la capacité de ce film à se réorganiser pour obtenir un film lamellaire de V_7S_8 après recuit thermique. Un film de 5,2nm présente des propriétés optiques et électriques intéressantes ; ce film est conducteur il possède une densité de porteurs de $1,1 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, les porteurs majoritaires sont les trous (type p), une mobilité de $0,2 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V.s})^{-1}$, une conductivité de 1063 S.cm^{-1} , un travail de sortie de 4,8 eV tout en préservant une bonne transparence (transmittance de 75% pour une longueur d'onde de 550nm).

Mots clés : CVD, ALD, XPS in situ, Dichalcogénure de métaux de transition, Matériaux lamellaire

Transparent and conductive Vanadium sulfide film synthesized by CVD/ALD on large areas

Abstract : In the context of functional diversification ("More than Moore"), transition sulfides are currently being actively studied for original optical devices production. Some materials in this family have a lamellar structure, similar to graphene like vanadium sulfides. The synthesis of these lamellar films remains actively dominated by high-temperature CVD processes (> 550 ° C). However, in order to hope the development of a reliable synthesis methods, it's important to reduce this deposition temperature which leads to a poor uniformity and a poor conformity. In this work we have studied the potential of a chemical vapor deposition approach at low temperature (200 ° C). This method allow us to obtain an amorphous vanadium sulfide film on a 300 mm wafer and point out their ability to self-reorganize in order to obtain a lamellar film of V_7S_8 after thermal annealing. A 5.2nm film has interesting optical and electrical properties; this film is conductive with a carrier density of $1.1 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, the holes are the main charges carriers (type p), a mobility of $0.2 \text{ cm}^2 \cdot (\text{Vs})^{-1}$, a conductivity of 1063 S.cm^{-1} , an output work of 4.8 eV while preserving good transparency (transmittance of 75% for a wavelength of 550nm).

Key words : CVD, ALD, in situ XPS, Transition metal dichalcogenides, Lamellar material